

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*

ВЕРГУНОВ АЛЕКСЕЙ ВИКТОРОВИЧ

**МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПИРОКЛАСТИЧЕСКОГО  
ВУЛКАНОГЕННОГО МАТЕРИАЛА КАРБОНА-ПЕРМИ В УГЛЯХ КУЗНЕЦКОГО И  
МИНУСИНСКОГО БАССЕЙНОВ**

Специальность 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание учёной степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:  
доктор геолого-минералогических наук,  
профессор Арбузов С.И.

Томск – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ ПИРОКЛАСТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА В УГЛЯХ.....	9
1.1. История изучения тонштейнов .....	9
1.2. Пирокластический материал как фактор, влияющий на геохимию угля .....	13
1.3. История изучения пирокластического материала в углях Сибири .....	15
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	17
2.1. Методика опробования .....	17
2.2. Методика аналитических исследований .....	20
ГЛАВА 3. ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МИНУСИНСКОГО И КУЗНЕЦКОГО БАССЕЙНОВ .....	31
3.1. Кузнецкий угольный бассейн .....	32
3.2. Минусинский угольный бассейн .....	40
ГЛАВА 4. ТОНШТЕЙНЫ КУЗНЕЦКОГО И МИНУСИНСКОГО БАССЕЙНОВ .....	49
4.1. Полевая диагностика тонштейнов .....	49
4.2. Минеральный состав тонштейнов .....	53
4.3. Геохимические особенности тонштейнов .....	59
ГЛАВА 5. КРИТЕРИИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПИРОКЛАСТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА В УГЛЯХ .....	68
5.1. Титановый модуль.....	68
5.2. Классификационная диаграмма Винчестера и Флойда.....	69
5.3. Радиоактивные элементы .....	72
5.4. Графики распределения РЗЭ .....	73
5.5. Анализ состава пирокластике в углях Кузнецкого и Минусинского бассейнов с использованием выделенных критериев.....	74
5.6. Реконструкция этапов изменения состава пирокластического материала.....	75
ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ ПИРОКЛАСТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕЙ.....	80
6.1. Обогащение углей редкими элементами-примесями на контакте с тонштейнами .....	80
6.2. Редкометалльное оруденение в углях Кузнецкого и Минусинского бассейнов, связанное с пирокластикой .....	85
ГЛАВА 7. КОРРЕЛЯЦИЯ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ И ИСТОЧНИК ПЕПЛОВОГО МАТЕРИАЛА .....	100
7.1. Корреляция угольных пластов на основе минералого-геохимических особенностей тонштейнов .....	100
7.2. Источники пирокластического материала.....	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	107
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	109

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** За почти вековую историю изучения металлоносности углей выявлена большая группа разнообразных типов месторождений редких, благородных и цветных металлов в углях и углистых породах (Середин, 2004; Seredin, Finkelman, 2008; Seredin, Dai, 2012; Seredin et al., 2013; Арбузов и др., 2014; Dai et al., 2016a, 2016b; Dai et al., 2018). В настоящее время в промышленных масштабах из угля добываются только германий, литий и галлий (Seredin, 2012; Lin et al., 2013; Qin et al., 2015), существовало, но прекращено производство урана (Hurst, 1981; Monnet et al., 2015) и золота (Леонов и др., 1998). Некоторые типы месторождений редких металлов в углях сформировались под влиянием субсинхронного вулканизма.

Наличие пирокластического материала отмечено в большинстве угольных бассейнов мира. А.В. Ван одним из первых с достаточной полнотой оценил исключительную роль вулканизма в формировании современного облика угленосных отложений Сибирского региона (Ван, 1967, 1968, 1972, 1973а, 1974). На примере целого ряда угольных бассейнов (Кузнецкий, Минусинский, Тунгусский), он показал глобальную роль вулканизма в формировании угленосных отложений (Ван, 1972, 2001).

Фактор синхронного вулканизма оказывает существенное влияние на формирование геохимического фона редких элементов-примесей в углях (Finkelman, 1993). Вулканогенный материал встречается в угольных пластах преимущественно в виде маломощных глинистых прослоев – тонштейнов.

Известно, что тонштейны могут быть источником высоких концентраций большой группы редких элементов-примесей в углях (Zelenski, 1985; Crowley, 1989; Hower, 1999; Dai, 2003b, 2010, 2012, 2016; Арбузов и др., 2003; Арбузов, Ершов, 2007; Arbuzov et al., 2016).

Металлоносные угли, образованные в процессе преобразования пирокластического материала в палеоболоте, могут занимать значительные территории. Сохранение высоких концентраций элементов-примесей в таких углях дает возможность попутного извлечения их редких металлов.

С конца XX века в отложениях Минусинского и Кузнецкого бассейнов известны редкометалльно-угольные месторождения (Горький, 1972; Середин, 1994; Арбузов и др., 2000, 2003; Арбузов и др., 2007). Высказаны предположения о том, что источником оруденения могла послужить пирокластическая кислая и щелочная составов. Однако детальных исследований, направленных на изучение состава исходного пирокластического материала, не проводилось.

В связи с этим, разработка комплекса критериев идентификации пирокластического материала в угле является актуальной задачей, решение которой позволит оценить роль

вулканизма в процессе формирования геохимической специализации углей, в образовании редкометалльно-угольных месторождений и выявить новые месторождения редких металлов в углях мира.

**Цель работы.** Изучить минералого-геохимические особенности пирокластического вулканогенного материала и вмещающих их углей Кузнецкого и Минусинского бассейнов и разработать минералого-геохимические критерии распознавания состава первичной вулканогенной пирокластики в углях.

**Задачи исследования:**

- 1) Изучить минеральный и химический состав тонштейнов и разработать комплекс минералого-геохимических критериев для идентификации первичного состава вулканогенной пирокластики;
- 2) Реконструировать исходный состав вулканогенной пирокластики из которой сформировались тонштейны по минералого-геохимическим критериям;
- 3) Оценить влияние пирокластического материала, сформировавшего тонштейны, на химический состав вмещающих их углей;
- 4) Выделить в углях группы химических элементов, источником которых послужил пирокластический материал различного состава;
- 5) Установить источники вулканогенной пирокластики, сформировавшей тонштейны;
- 6) Оценить перспективы металлоносности углей Кузнецкого и Минусинского бассейнов, обусловленной влиянием вулканогенной пирокластики.

**Фактический материал и методы исследования.** В основу работы положены результаты исследования более 800 проб угля, внутрипластовых вулканогенных прослоев и углевмещающих пород, отобранных в процессе полевых работ в Минусинском и Кузнецком угольных бассейнах при непосредственном участии автора.

Отобранные пробы угля озолялись с определением зольности и влажности. Озоление проб проводилось при  $800 \pm 15$  °С в соответствии с ГОСТ 11022–95 в научно-исследовательской лаборатории по комплексному использованию горючих ископаемых НИ ТПУ (исполнитель – С.Г. Маслов).

При выполнении исследования применялся комплекс современных методов нейтронно-активационного анализа (ИНАА), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).

ИНАА выполнен в ядерно-геохимической лаборатории на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т ТПУ (аналитик А.Ф. Судыко). Определение содержания химических элементов

в пробах осуществлялось без предварительного концентрирования для исключения возможности потерь элементов при озолении.

Исследования методами ИСП-МС и ИСП-АЭС произведены в аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН (исполнитель Н.В. Зарубина) и в ООО «Химико-аналитический центр «Плазма»» (директор – Н.В. Федюнина).

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

Для изучения структурно-текстурных особенностей, минерального состава, характера органических остатков неугольных прослоев применялся петрографический анализ.

Исследование состава минерального вещества породных прослоев, в том числе глинистых минералов, произведено методом рентгенофазового анализа (РФА). РФА был проведен на дифрактометре Bruker D2 Phaser в 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 Брега-Брентано (исполнитель Ю.М. Лопушняк).

Изучение микроминеральных форм элементов в углях и золах углей производилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-3400N в МИНОЦ «Урановая геология» в отделении геологии ТПУ. Состав включений устанавливался с помощью энерго-дисперсионного спектрометра Bruker XFlash 4010/5010. Исследование проб выполнялось в режиме низкого вакуума с детектором обратно-рассеянных электронов.

#### **Защищаемые положения.**

1. Установлено, что тонштейны Минусинского и Кузнецкого бассейнов сформировались из риолитового, андезитового и щелочно-базитового вулканогенного пеплового материала. Разработан комплекс минералого-геохимических критериев идентификации первичного состава преобразованной в тонштейны вулканогенной пирокластик (TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, диаграмма Nb/Y–Zr/TiO<sub>2</sub>, графики распределения РЗЭ, содержание редких и радиоактивных элементов).

2. В процессе преобразования вулканогенной пирокластик при торфообразовании и в угольном пласте происходит интенсивная миграция, перераспределение и изменение форм нахождения большинства химических элементов, в том числе слабо подвижных в зоне гипергенеза Ti, Zr, Nb, Ta, РЗЭ, Th.

3. Пирокластический материал, сформировавший тонштейны Минусинского и Кузнецкого бассейна, оказал существенное влияние на редкометалльную геохимическую специализацию углей. С вулканогенной пирокластикой кислого и щелочного состава в

Минусинском и Кузнецком бассейнах связано комплексное Nb, Ta, Zr, Hf, PЗЭ, Ga, Th оруденение.

### **Научная новизна**

Установлено, что тонштейны Кузнецкого и Минусинского бассейнов имеют отличительные минералогические и геохимические особенности, на основе которых становится возможна их идентификация как преобразованной вулканогенной пироклаستيки.

На основе предложенного комплекса методов определен состав исходного пеплового материала, послужившего источником для формирования тонштейнов. Среди изученных тонштейнов преобладают продукты преобразования кислой пироклаستيки преимущественно риолитового и риодацитового состава. Менее распространены тонштейны – производные пеплов среднего состава, и исключительно редко встречаются тонштейны, образованные из пеплов основного и щелочно-основного состава.

Установлено, что различный состав исходного пирокластического материала проявляется не только в особенностях химического и минерального состава образованных из него тонштейнов, но и в формировании в углях на границе с тонштейнами специфических геохимических ассоциаций.

С вулканогенной пирокластикой, выявленной в углях Минусинского и Кузнецкого бассейнов, связано комплексное Nb, Ta, Zr, Hf, PЗЭ, Ga, U, Th оруденение. Пирокластический материал прослеживается в разновозрастных отложениях в виде породных прослоев. Данные породные прослои могут служить реперами для межбассейновой корреляции углей.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Существующие методы распознавания тонштейнов в пластах не всегда позволяют надежно идентифицировать исходный состав и природу изучаемых прослоев. Главной причиной этого является практически полное изменение исходного вулканогенного материала, из которого сформировался прослой.

Разработка критериев минералогического и геохимического распознавания прослоев пирокластического вулканогенного материала (тонштейнов), позволяет оптимизировать процедуру и повысить достоверность их идентификации. Это позволит проводить корреляцию угольных пластов Кузнецкого и Минусинского бассейнов как внутри бассейнов, так и между собой, а также выяснить эволюцию магматизма, субсинхронного процессу торфообразования карбона-перми на территории Сибирского региона.

**Достоверность защищаемых положений** обусловлена представительным количеством проб для статистических расчетов, применением высокочувствительных аналитических методов элементного анализа (ИНАА, ИСП-МС), выполненного в аккредитованных

лабораториях, а также применением современных методик прямого анализа минеральных форм нахождения элементов (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия).

**Апробация работы и публикации.** Основные положения и результаты докладывались на Международных симпозиумах студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2016-2021 гг.), Российской молодежной научно-практической Школе с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования» (Москва, 2016, 2018, 2019), X Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Геология в развивающемся мире» (Пермь, 2017), IX Всероссийской конференции с международным участием «Петрология магматических и метаморфических комплексов» (Томск, 2017), Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы геохимии» (Иркутск, 2018), XIV Международной научно-практической конференции «Новые идеи в науках о Земле» (Москва, 2019), Всероссийской научной конференции «Геохимия нефти и газа, нефтематеринских пород, угля и горючих сланцев» (Сыктывкар, 2019 г.), 7 Международной конференции «Крупные изверженные провинции в истории Земли» (Томск, 2019), II Молодежной научно-образовательной конференции ЦНИГРИ: «Минерально-сырьевая база алмазов, благородных и цветных металлов – от прогноза к добыче» (Москва, 2021).

Основные положения диссертационной работы изложены в 21 публикации, в том числе: 5 статей в журналах перечня ВАК, из них 5 индексируемые в Scopus и Web of Science.

В 2020 году статья «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» отмечена премией Дала Суэйна как лучшая опубликованная работа в области неорганической или органической геохимии и/или минералогии угля или нефтематеринских пород (2020 TSOP Dal Swaine Award).

Работа выполнялась в рамках реализации гранта РФФИ «Минералого-геохимическая идентификация продуктов эксплозивного вулканизма в углях карбон-пермского возраста Минусинского и Кузнецкого угольных бассейнов» (16-05-00405А) 2016-2017 гг., гранта РФФИ «Механизмы накопления ценных элементов в углях и генезис редкометалльно-угольных месторождений разновозрастных осадочных бассейнов (Южная Сибирь, юг Дальнего Востока России и Северо-западный Китай)» (16-55-53122 ГФЕН\_a) 2016-2017 гг., гранта РФФИ «Теоретическое и эмпирическое обоснование условий и факторов накопления ценных и токсичных элементов-примесей в углях, прогнозно-поисковые критерии металлоносных углей и оценка металлоносности угольных бассейнов азиатской части России» (18-17-00004), гранта РФФИ «Аспиранты» «Разработка критериев минералого-геохимической идентификации пирокластического вулканогенного материала в угленосных отложениях Кузнецкого и Минусинского бассейнов» (19-35-90010).

**Личный вклад автора** состоял в опробовании и изучении тонштейнов и вмещающих их углей Минусинского и Кузнецкого бассейнов, в обработке и подготовке проб для аналитических исследований, составлении баз данных элементного состава пород и углей, проведении рентгенофазового анализа и электронно-микроскопическом изучении образцов. Также автором, на основании полученных аналитических данных было выполнено построение графиков, диаграмм, разрезов и карт. Автором выполнен анализ полученных результатов, их интерпретация и сформулированы итоги исследований в виде защищаемых положений.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую признательность научному руководителю, доктору геолого-минералогических наук, профессору отделения геологии ИШПР ТПУ Сергею Ивановичу Арбузову за научное сопровождение и методическую помощь на всем протяжении выполнения работы.

За содействие в полевых работах автор признателен главному геологу ОАО «Разрез Аршановский» В.М. Соболенко (г. Абакан), главному геологу ПАО «Угольная компания «Южный Кузбасс»» В.А. Иванову (г. Междуреченск).

За ценные советы, консультации автор благодарен д.г.-м.н., профессорам Л.П. Рихванову, Е.Г. Языкову, к.г.-м.н. В.А. Домаренко, Б.Р. Соктоеву, С.С. Ильенку. Автор выражает благодарность д.г.-м.н., Э.В. Сокол за конструктивные замечания и консультации.

Автор признателен сотрудникам аналитических лабораторий А.Ф. Судыко, Л.В. Богутской, Н.В. Зарубиной, Н.В. Федюниной за проведение большого объема аналитических исследований, С.Г. Маслову и В.С. Архипову за проведение работ по озолению углей и определению зольности.



## ГЛАВА 1. ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ ПИРОКЛАСТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА В УГЛЯХ

Изучение данной проблемы имеет два пути развития. Первый – изучение глинистых прослоев (тонштейнов), которые встречались в угольных пластах. Впоследствии было установлено, что тонштейны – это преобразованный в условиях торфяного болота вулканический пепел. Второй путь – выделение фактора синхронного процессу угленакопления вулканизма при изучении процессов, влияющих на накопление редких элементов-примесей в углях.

Ниже рассмотрены оба пути развития истории изучения пирокластического материала в углях, с учетом наиболее важных этапов каждого из них.

### 1.1. История изучения тонштейнов

Тонштейн [от нем. Ton – глина и Stein – камень] – глинистые прослои в угольных пластах. При мощности в несколько см, они часто прослеживаются на площадях в несколько тысяч км<sup>2</sup>. Впервые термин «тонштейн» применил немецкий химик Г. Бишоф в 1863 г. к глинистым породам, встречающимся в угольных пластах месторождений Англии, Шотландии, Польши и Германии (Bohor, Triplehorn, 1993).

#### Распространение тонштейнов

Тонштейны были найдены на всех континентах, где присутствуют угольные пласты. Первые работы по описанию тонштейнов принадлежат западноевропейским исследователям Саарско-Лотарингского каменноугольного бассейна (Schmitz-Dumont, 1894; Stutzer, 1931; Hoehne, 1949; Stach, 1950; Vouroz et al., 1953; Scheere, et al, 1956). Долгое время считалось, что тонштейны Саара, являются производными вулканических туфов и характерны лишь для этого бассейна (Черновьянц, 1992). Первое сообщение о тонштейнах США было сделано Роджерсом в 1914 году (Роджерс, 1914). В своей работе, он сформулировал идею о вулканогенном происхождении изученных прослоев.

За всю историю изучения тонштейнов, они были обнаружены:

- в Европе (Williamson, 1961; Eden et al., 1963; Prado, 1964; Зарицкий, 1967; Price, Duff, 1969; Spears, Kanaris-Sotiriou, 1979; Терещенко, Черновьянц, 1979; Kutzner, 1987; Dewison, 1989; Bieg, Burger, 1992; Lyons et al., 1994; Eskenazy, 1996, 2006; Adamczyk, 1997; Martinec, Dopita, 1997; Knight et al., 2000; Burger et al., 2000; Drobniak и Mastalerz, 2006; Kokowska-Pawłowska, Nowak, 2013);

- России (Богомазов, 1961; Чухряева, 1965; Ван, 1967, 1972, 1973; Ядренкин и др., 1975; Зарицкий, 1977; Адмакин, Портнов, 1987; Адмакин, 1992; Черновьянц, 1992; Сивчиков и др., 2000; Арбузов и др. 2011);

- Казахстане (Луцихин, 1961; Черновьянц, 1992);

- Китае (Zhou et al., 1982, 1994, 2000; Burger et al., 2002; Dai et al., 2011);

- Японии (Bougoz, 1962);

- Индии (Hoehne, 1953b, Siddaiah, Kumar, 2007);

- Индонезии (Addison et al., 1983; Ruppert и Moore, 1993);

- Испании (Prado, 1964);

- Турции (Burger et al., 2000);

- Иране (Goodarzi et al., 2006);

- Северной Америке (Hoehne, 1953, Hoehne, 1959; Meriaux, 1972; Spears, Duff, 1984; Crowley et al., 1989; Triplehorn, 1990; Kunk, Rice, 1994; Greb et al., 1999; Hower et al., 1999; Brownfield et al., 1999, 2005a, 2005b);

- Южной Америке (Lambrecht, Scheere, 1965; Spears et al., 1988; Guerra-Sommer et al., 2008a, 2008b; Hancox, Götz, 2014);

- Африке (Spears et al., 1988; Hancox, Götz, 2014);

- Австралии (Hoehne, 1957; Diessel, 1963; Loughnan, 1971; Loughnan, 1971a, 1971b, 1975, 1978, Kramer et al., 2001, Creech, 2002, Grevenitz et al., 2003);

- Антарктиде (Bohor, Triplehorn, 1993).

Наряду с широким географическим распространением, тонштейны обнаружены в угленосных толщах всех возрастов:

- каменноугольный (Lyons et al., 1992, 2006; Адмакин, 1992; Kunk, Rice, 1994; Rice et al., 1996; Adamczyk, 1997; Burger et al., 2000; Spears, 2006; Kokowska-Pawłowska, Nowak, 2013; Dai et al., 2015b);

- пермский (Loughnan, 1971b; Zhou et al., 1982; Zhou, 1999; Guerra-Sommer et al., 2008a; Dai et al., 2011; Zhao et al., 2012);

- триасовый (Burger et al., 2002);

- юрский (Адмакин, Портнов, 1987; Goodarzi et al., 2006);

- меловой (Crowley et al., 1989);

- палеогеновый (Hill, 1988a, 1988b, Ruppert, Moore, 1993; Brownfield et al., 1999);

- неогеновый (Brownfield et al., 2005b; Drobniak, Mastalerz, 2006; Eskenazy, 2006).

Следы вулканогенного материала были обнаружены в углях различных стадий катагенеза, от бурого угля (Drobniak и Mastalerz, 2006; Eskenazy, 2006), включая различные

битуминозные угли (Brownfield et al., 2005b; Goodarzi et al., 2006), до антрацита (Zhou et al., 2000).

Обобщенные данные о находках тонштейнов в разных странах мира суммировались в ряде работ (Burger, 1979; Bohor, Triplehorn, 1993; Тимофеев, Адмакин, 2002; Юдович, Кетрис, 2002; Арбузов, Ершов, 2007; Spears, 2012; Dai et al., 2017).

### **Полевая диагностика тонштейнов**

Тонштейны – это специфические маломощные глинистые прослои, которые диагностируются в угольных пластах. В большинстве случаев тонштейны имеют четкие контакты с вмещающими их породами, и светлую окраску, из-за низкого содержания в них органического вещества. От обычных глинистых пород тонштейны отличаются раковистым изломом. Помимо своеобразного внешнего вида, тонштейны латерально непрерывные, что позволяет использовать их в качестве реперов при корреляции угольных пластов.

Тонштейны и по сей день широко используются при разведке угольных месторождений и идентификации угольных пластов Китая и Австралии (Burger et al., 2002; Creech, 2002; Dai et al., 2011; Zhao et al., 2011; Zhou et al., 1982, 1994, 2000). Важно учитывать, что маломощные горизонты могут уменьшаться или выклиниваться на расстоянии в несколько метров, даже если они прослеживаются на площади в 1000 км<sup>2</sup> (Zhou et al., 2000).

В исследовании М. Крича, был сделан вывод о том, что сохранение пеплового материала в торфяном болоте, в виде тонких и выдержанных по латерали прослоев, подразумевает, что поверхность торфа была преимущественно ниже уровня грунтовых вод (Creech, 2002). Эти данные оспаривают многие существующие концепции образования торфа. Тонштейны обеспечивают изохронные поверхности, и поэтому их значение в стратиграфии выходит за пределы идентификации угольных пластов для фациального анализа и потенциального использования в стратиграфии (Spears, 2012).

### **Текстуры, структуры и классификации тонштейнов**

Большинство тонштейнов кажутся однородными, некоторые разности обладают внутренним расслоением и ритмичной слоистостью, особенно отчетливо проявленной в шлифах. Тонштейны демонстрируют разнообразные текстуры, которые использовались при классификации, в частности А.Н. Петровской, А. Хене, А. Шюллером, А. Бурозом, Д. Хаймом, М. Допитой, И. Краликом, Л.А. Адмакиным. (Петровская, 1949; Burger, 1979; Hoehne, 1954; Masel, 1966; Schaller, 1956; Bouroz, 1962; Dopita, Kralik, 1967; Schuller, 1951).

Наибольшее распространение получила классификация А. Шюллера и К. Хене (Schuller, Hoehne, 1956), доработанная К. Бургером (Burger, 1979, 1982, 1985). Она основана на

выделении микроструктурных и текстурных признаков тонштейнов, многообразии форм проявления каолинита, которые сохраняются на большой территории. Согласно указанной классификации тонштейны разделяют на три группы: 1 – смешанослойные, 2 – каолинитовые, 3 – иллитовые. Указанные группы разделяются на типы в соответствии с преобладающими формами каолинита:

1. кристаллические – с преобладанием кристаллических форм каолинита в виде табличек, столбиков, червеобразно изогнутых кристаллов (вермикул), каолинизированных слюд;
2. крупчатые – с изотропными или микрокристаллическими крупинками каолинита;
3. криптокристаллические бедные кристаллами – с каолинитовой или иллит-монтмориллонитовой основной массой и незначительной долей каолинитовых кристаллов;
4. псевдоморфозные (переходные) тонштейны с участием слюд (мусковит, биотит) различной степени каолинизации и полевых шпатов.

Применение такой классификации сделало возможным типизацию маркирующих тонштейнов в условиях большого количества их в разрезе углистых отложений.

### **Вулканогенная природа тонштейнов**

Как уже отмечалось ранее, тонштейны диагностировались во многих угольных бассейнах мира, что вызвало большой интерес исследователей, в том числе и к вопросу происхождения данных пород. В работе Д.А. Спирса 1970 г. были приведены основные версии происхождения тонштейнов (Spears, 1970). Я.Э. Юдович и М.П. Кетрис отметили, что эти гипотезы можно разделить на два класса, согласно предполагаемой природе каолинита – аллохтонной или автохтонной (Юдович, Кетрис, 2002). Каолинит аллохтонной природы формируется вне торфяника и транспортируется в него водой или ветром, автохтонной – сформирован непосредственно в торфянике из местного или привнесенного материала.

Сегодня уже не подвергается сомнению то, что тонштейны являются апопелловыми породами. Впервые идея о вулканогенном происхождении тонштейнов была высказана Г. Роджерсом в 1914 г., при изучении угленосного карбона США (Rodgers, 1914). В дальнейшем эта идея была развита специалистами, изучающими палеозойские, мезозойские и кайнозойские угли по всему миру (Юдович, Кетрис, 2002). Развитию данной гипотезы способствовали находки в тонштейнах вулканических структур и следы их перехода в туф (Bohor, Triplehorn, 1993).

Доказательства вулканической природы тонштейнов регулярно приводятся специалистами в данной области (Triplehorn, Bohor, 1981; Bohor, Triplehorn, 1993; Юдович,

Кетрис, 2002; Spears, 2012; Dai et al., 2017). Ниже приведен обобщенный список этих доказательств.

- 1) Малая, выдержанная мощность и широкое распространение.
- 2) Радиометрический возраст первичных минералов в тонштейне совпадает с биостратиграфическим возрастом вмещающих отложений.
- 3) Наличие структур вулканического стекла, в виде осколков.
- 4) Наличие в составе тонштейнов таких акцессорных минералов, как циркон, апатит, сфен, анатаз, магнетит, санидин, ильменит, гояцит.

## **1.2. Пирокластический материал как фактор, влияющий на геохимию угля**

Влияние пирокластического материала на геохимический фон металлов в углях по достоинству оценено лишь в конце XX века. Данное обстоятельство связано с подъёмом общественного движения за чистоту окружающей среды как в России, так и за рубежом. Это вызвало пристальное внимание к топливной энергетике как к одному из факторов, воздействующих на экологическую обстановку. Под особый контроль попали тепловые станции, использующие уголь в качестве топлива. Но отсутствие специализированных исследований состава угля не позволяло в полной мере спрогнозировать экологические риски при использовании его в качестве топлива. Поэтому в начале XXI века резко возрос интерес к геохимическим исследованиям угля.

Одним из первых гипотетическую роль вулканизма при образовании локальных концентраций Zn, Pb, Ag рассматривал А.Е. Ферсман в 1915 году, при изучении углей Подмосковского бассейна (Ферсман, 1915).

В 1955 году наличие пеплового материала в углях США отмечал Дж.Д. Вайн. Вулканической активностью он объяснял высокие концентрации урана (Арбузов, Ершов, 2007).

В 1989 году С.С. Кроули с коллегами, изучая угли штата Юты, выявил высокие концентрации в них Zr, Nb, Th и Ce. Этими элементами были обогащены угли, находящиеся над и под тонштейном, о пирокластической природе которых упоминалось ранее. С.С. Кроули предположил, что аномальные содержания элементов вызваны выщелачиванием вулканического пепла или попаданием его в торф. Ученый отметил три механизма обогащения угольных слоев за счет пирокластического материала:

1. вулканический пепел выщелачивался грунтовыми водами и затем поглощался органическим веществом;
2. вулканический пепел выщелачивался грунтовыми водами и затем входил в состав минералов, образованных в болотной среде;

3. в виде включений вулканогенных минералов в торф (Crowley et al., 1989).

Упомянутая работа на тот момент не была оценена по достоинству. На это повлияла нехватка убедительных доказательств, в том числе ограниченные возможности электронно-микроскопических исследований.

В работе 1993 года Р.Б. Финкельман, отметил, что пирокластический материал может быть важным источником элементов в углях США. Он учитывал вклад не только тонштейнов, о которых писал С.С. Кроули, но и пепла, распределенного по всей массе угля (Finkelman, 1993).

В 1999 году Д.С. Хауэр с коллегами, изучая тонштейн в углях США, прослеженный на многие километры, отметил в ниже и вышележащем угле высокие содержания редкоземельных элементов. Исследования показали, что происходил процесс выщелачивания пеплового материала и перераспределение вещества в близлежащий уголь (Hower et al., 1999).

Описанные исследования положили начало изучения роли пирокластического материала в углях как проблеме геохимии. К этому времени тонштейны были диагностированы во многих угольных бассейнах мира, был изучен их минеральный состав, разрешились споры о генезисе.

Присутствие преобразованного вулканического пепла в угле, рассеянного по органической массе или в виде тонштейнов, увеличивает концентрацию ценных компонентов. В их число входят Ge, Ga, Zr, Y, редкоземельные элементы (РЗЭ), Ta, Nb и др. Их концентрация может достигать промышленных величин и рассматриваться, как источник этих элементов, что экономически может быть выгодно. В настоящий момент существуют технологии, позволяющие получать ценные элементы из угля: при попутном извлечении на обогатительной фабрике, либо перерабатывая золу, полученную после сжигания углей (Dai et al., 2017).

П.Дж. Розель с коллегами в работе 2016 года сделали вывод о том, что зола углей США технически пригодна в качестве источника РЗЭ (Rozelle et al., 2016).

С.М. Мардон и Д.С. Хауэр в 2004 году, выяснили, что угли штата Кентукки, США существенно обогащены РЗЭ (Mardon, Hower, 2004). В угле были выявлены фосфатные минералы, содержащие РЗЭ, что свидетельствовало о выщелачивании элементов из пеплового прослоя и переносе вещества в уголь (Hower et al., 2016).

В углях Джунгарского бассейна (Китай) обнаружены промышленные концентрации Al, Ga и РЗЭ. Исследования, проведенные в 2015, показали, что источником этих элементов послужили прослойки пирокластического материала (Dai et al., 2017).

Пирокластический материал в углях может быть источником не только ценных, но токсичных химических элементов, представляющих опасность для окружающей среды и здоровья человека при использовании таких углей в качестве топлива. Такими элементами являются Cu, Sb, As, Hg, Be, F. При сжигании углей они образуют опасные концентрации в атмосфере, водах и почвах.

В 2016 году С.И. Арбузов с соавторами предположили, что пепловый материал мог быть источником высоких концентраций REE, Y, Zr, Hf, U, Th, Ta, Sn, Ga, Cu, Pb, Se, Hg, Sb, и Te в тонштейнах и углях Иркутского бассейна (Arbuzov et al., 2016). Ранее, Д. Ли обнаружил в углях Китая минерал борнит (сульфид Cu и Fe) и объяснил его появление присутствием вулканического пепла. Было обнаружено, что этот минерал является основным носителем потенциально токсичных элементов Cu и S в угле.

### **1.3. История изучения пирокластического материала в углях Сибири**

Во второй половине XX века А.В. Ван отметил участие пирокластического материала в формировании угленосных отложений Сибирского региона (Ван, 1967, 1968, 1972, 1973а, 1974). Работы предшественников затрагивали лишь частные вопросы влияния вулканизма на угольные месторождения и пласты. А.В. Вану удалось показать глобальное значение вулканизма в развитии современного облика углей на примере Кузнецкого, Минусинского и Тунгусского бассейнов (Ван, 1972). Он пришел к заключению о том, что вулканический пепел присутствует во всех угленосных толщах. А отсутствие данных о пирокластическом материале в некоторых месторождениях связано с недостаточной изученностью и с проблемами диагностики вулканического пепла, который подвергся изменению.

В настоящее время присутствие пирокластического материала в углях Сибири, установлено для Кузнецкого, Минусинского, Тунгусского, Иркутского, Улугхемского и Западно-Сибирского бассейнов.

#### **Кузнецкий угольный бассейн**

Наряду с уже отмеченными ранее работами А.В. Вана, значительный вклад в изучение пирокластического материала в углях Кузнецкого бассейна внесли Н.А. Редичкин, М.Г. Черновьянц и В.Ф. Албул. В работе 1982 года было показано успешное применение тонштейнов и туфогенных прослоев в условиях Кузбасса на примере корреляции некоторых угольных пластов кемеровской и усятской свит верхнебалахонской подсерии (Редичкин и др., 1982).

Важную роль в истории изучения пирокластики в угольных отложениях, сыграла монография коллектива Томского политехнического университета, посвященная редким элементам в углях Кузбасса (Арбузов и др., 2000). В частности в работе был отмечен факт значительного обогащения углей южной части бассейна Ta, Nb, Zr, Hf, Y, PЗЭ и другими редкими элементами (Середин, 1994).

### **Минусинский угольный бассейн**

Впервые на наличие вулканогенного материала, в виде тонких прослоев туфов, в углях Минусинского бассейна, указывал В.М. Богомазов (Богомазов, 1961).

Впоследствии А.В. Ван при изучении Бейского и Изыхского разрезов Минусинского бассейна установил значительное количество пирокластического материала. В отложениях черноморской свиты бассейна пирокластический материал диагностирован в виде туфов и туффитов (Ван, 1972).

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 (Волкова, 1980).

Л.А. Адмакин провел детальные исследования тонштейнов Минусинского бассейна. Из-за недоступности многочисленных угольных пластов всего угленосного разреза исследования ограничились серией каолиновых прослоев во вскрытых на тот момент угольных пластах черноморской свиты Черноморского месторождения – 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 сформировались из пеплового материала кислого (риолитового) состава (Адмакин, 1992).

В работе томских геохимиков, посвященной редкометалльному потенциалу углей Минусинского бассейна, было рассмотрено влияние пирокластического материала на геохимические особенности угольных пластов (Арбузов и др., 2003). Особый интерес вызвал тип комплексных редкометалльных концентраций, выявленный в углях пласта XXX н.п. Этот тип характеризуется обогащением РЗЭ, Zr, Hf, Y, Ta, Nb и сопоставим с подобными концентрациями указанных элементов, установленными ранее в кемеровской свите на юге Кузнецкого бассейна.

В работе 2007 года С.И. Арбузов и В.В. Ершов обобщили огромное количество результатов исследований геохимии редких элементов в углях Сибири (Арбузов, Ершов, 2007). В монографии было доказано доминирующее влияние субсинхронного вулканизма на формирование геохимического фона палеозойских углей Сибири.

В частности было установлено, что в пластах Минусинского бассейна, где диагностировано наличие тонштейнов, отмечается повышенная концентрация редких элементов-примесей, а набор элементов, которыми обогащены вмещающие тонштейны угли, характерен для пеплового материала кислого или щелочного состава.



## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика исследований содержит в себе такие этапы как: опробование, пробоподготовка, лабораторно-аналитические исследования, методы обработки и интерпретации результатов.

### 2.1. Методика опробования

В процессе исследования пробы отбирались на территории Минусинского и Кузнецкого бассейнов (рис. 2.1). Было проведено опробование опробование всех доступных для исследования основных промышленных пластов Кузнецкого и Минусинского угольных бассейнов карбонового и пермского возрастов (табл. 2.1).

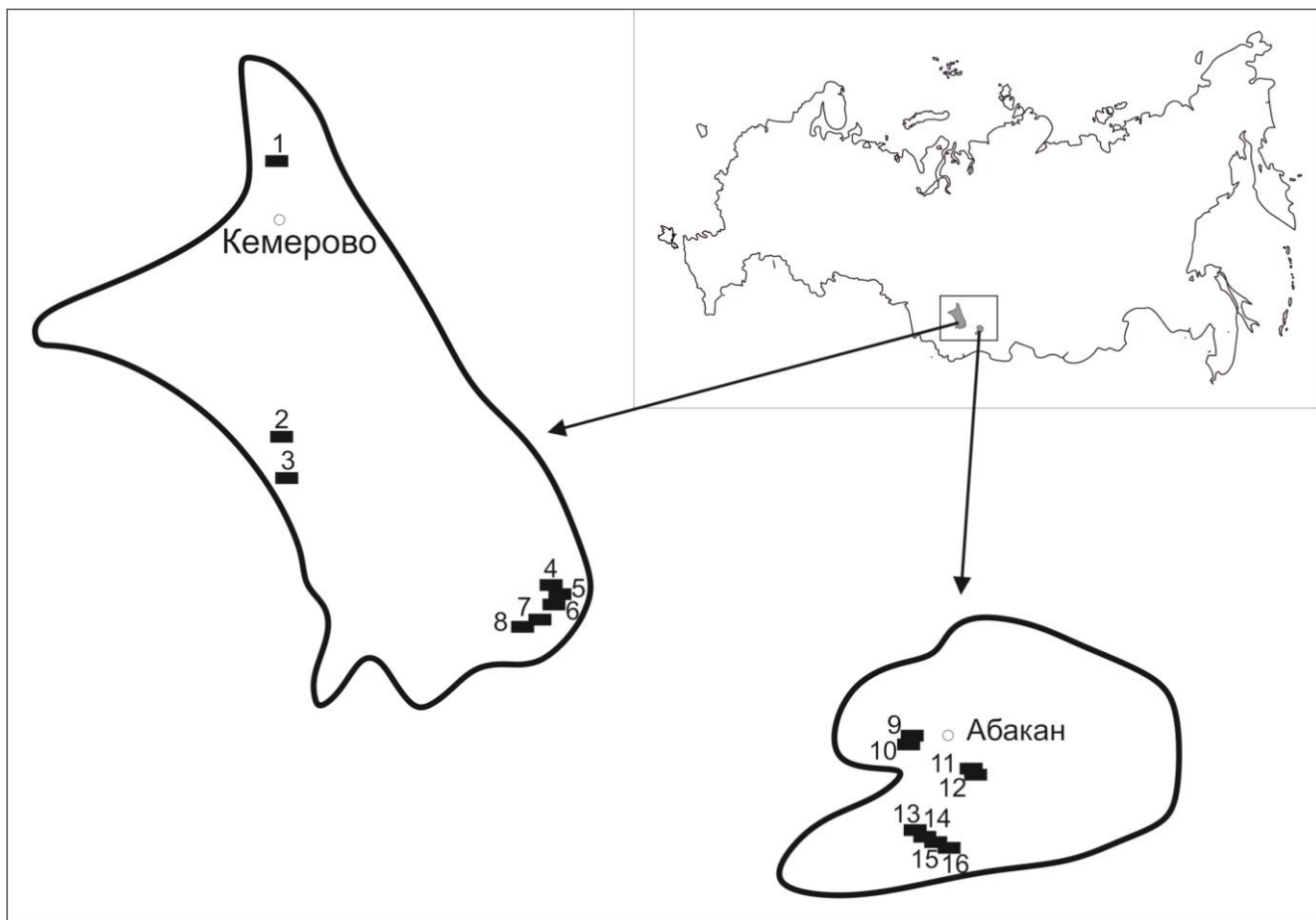


Рисунок 2.1. Схема расположения объектов опробования на территории Кузнецкого и Минусинского бассейнов.

Кузбасс: 1 – р-з Черниговский, 2 – р-з Бачатский, 3 – р-з Шестаки, 4 – р-з Кийзасский, 5 – р-з Томь-Усинский, 6 – р-з Красногорский, 7 – р-з Распадский коксовый, 8 – шахта им. В. И. Ленина; Минусинский бассейн: 9-10 – Черногорское м-е: 9 – р-з Черногорский, 10 – р-з

Степной; 11-12 – Изыхское м-е: 11 – р-з Изыхский, 12 – р-з Белоярский, 13-16 – Бейское м-е: 13 – р-з Аршановский, 14 – р-з Майрыхский, 15 – р-з Кирбинский, 16 – р-з Восточно-Бейский

Опробование углей и углевмещающих пород выполнялось по сечениям вкрест простирания угольного пласта по направлению от кровли к почве или от почвы к кровле. При изучении угольных пластов избирательно опробовались кровля и почва пласта, прослой неугольных пород, прикровельные и припочвенные части угольных пластов. Особенно детально изучались угли на границе с тонштейнами, так как в углях на контакте с этими породами часто отмечаются высокие концентрации редких металлов. Пробы углей отбирались в зависимости от мощности пласта методом сплошной борозды. Длина бороздовой пробы колебалась от 0,1 до 1,0 м, ширина борозды – 0,05 м. В отдельных сечениях выполнялась детализация разреза с интервалом отбора проб 0,5–10 см (рис. 2.2). При этом длина борозды определялась в соответствии с наличием разнородных угольных пачек, прослоев неугольных пород, наличием зон повышенной трещиноватости, зон окисления, т.е. зон возможных геохимических барьеров.

Таблица 2.1. Угольные пласты опробованные в ходе исследования

Бассейн	Месторождение/разрез	Возраст	Угольные пласты
Минусинский	Бейское	С	14, 14а, 15', 15, 16', 16, 16а, 17', 18а, 19, 19а, 19б, 19в
	Черногорское	С	Гигант-І, Мощный, Великан-ІІ, Великан-І, Безымянный, Двухаршинный, Малый
	Изыхское	Р	XXІІб, XXІІІ, XXІІа, XXVІІІ, XXX, XXXа, XXXб
Кузнецкий	Томусинский	Р	IV-V, VI
	Бачатский	Р	Горелый
	Шестаковский	Р	Горелый
	Черниговский	Р	Подволковский І
	Распадский коксовый	Р	XI
	Междуреченский	Р	III, VI, XXIX-XXX, XXXI
Красногорский	Р	III, XXIX, XXX, XXXа, XXXII, XXXV	

Наиболее протяженные по длине интервалы характеризовали однородные угли наиболее мощных пластов. Углевмещающие породы опробовались точечными штучными пробами. Изменчивость содержания по латерали оценивалась на основании сети разрезов по пласту.

Пробоподготовка заключалась в дроблении, квартовании и истирании проб для аналитических навесок. Дробление выполнялось на щековых дробилках, истирание – на виброистирателе производства «ІВ Микро».

Для определения зольности пробы истирались до 0,2 мм, для остальных видов анализа – до 200 меш (0,074 мм).

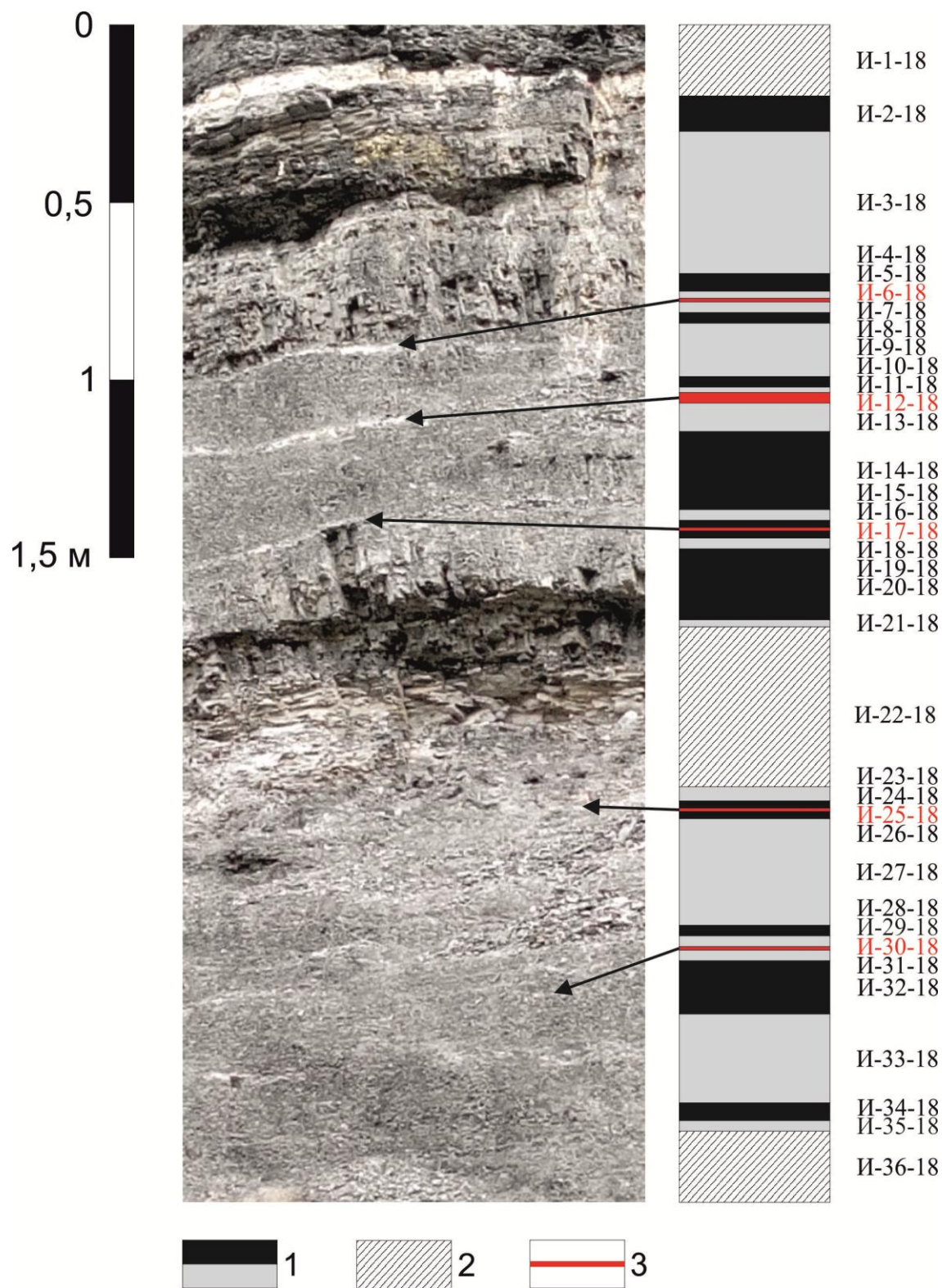


Рисунок 2.2. Схема опробование угольных пластов XXXa и XXX Изыкского месторождения Минусинского бассейна

1 – уголь, 2 – алевролит, 3 – тонштейны

## 2.2. Методика аналитических исследований

Все пробы угля, золы угля, углевмещающих пород и внутрипластовых вулканогенных прослоев подвергались комплексному геохимическому изучению.

В данном исследовании выбор комплекса методов был обусловлен необходимостью получения достоверной аналитической информации по изучаемым элементам и определялся исходя из рекомендаций и опыта многолетних исследований углей и углистых пород (Инструкция..., 1987; Металлогения и геохимия, 1988; Рихванов и др., 1998; Арбузов и др., 2000; 2003; Кизильштейн, 2002 и др.).

В рамках настоящей работы были выполнены следующие виды аналитических исследований: определение зольности и влажности углей, химический состав определен методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES), рентгенофлуоресцентным анализом (РФА), инструментальным нейтронно-активационным анализом (ИНАА), атомно-абсорбционным анализом методом «холодного пара»; минеральный состав изучен методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии.

### Определение влажности и зольности угля

Работы выполнены в ПНИЛ по комплексному использованию горючих полезных ископаемых Западной Сибири кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Национального исследовательского Томского политехнического университета (ТПУ) по ГОСТ 11022-95 (заведующий лабораторией к.х.н С.Г. Маслов). Зола, оставшаяся после сжигания угля или кокса, образуется из неорганических соединений, входящих в состав угольного вещества, и из присутствующих минеральных примесей. Сущность метода состоит в том, что пробу угля сжигают в муфельной печи, нагреваемой с определенной скоростью до температуры  $(815 \pm 10)$  °С, и выдерживают при этой температуре до постоянной массы. Зольность в процентах рассчитывают по массе остатка после прокаливании.

Температура  $815 \pm 10$  °С обеспечивает сохранность в золе угля исследуемых радиоактивных и сопутствующих им редких металлов. Однако в этих условиях возможны частичные потери U, Ge, Pb, Zn, Cd, Au, Pt и некоторых других металлов и значительные потери Hg, As, Sb. В связи с этим основное определение U, Th и элементов-спутников выполняется непосредственно в угле без предварительного озоления, а содержание в золе угля было установлено по пересчету содержания в угле на золу. Исследование лабораторной золы, полученной в остатке при определении зольности и влажности, выполняется для контроля

данных пересчета, а также для получения данных по общему составу золы (анализ на основные золообразующие окислы), определяемые методом РФА. Для количественного определения состава золы угля методом РФА необходима более представительная навеска, поэтому проводилось нажигание золы до 1–2 грамм при тех же условиях. В связи с низкой зольностью значительной части проб угля для получения представительной пробы сжигалось до 50 г угля.

### 2.2.2. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)

Анализ методом РФА выполнен в лаборатории рентгеноспектральных методов анализа института Геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск). Лаборатория аккредитована в системе Госстандарта России.

Силикатный анализ выполняется из плавленных таблеток: анализируемая проба сушится при 105 °С в течение 1,5 часов, затем прокаливается при 960 °С в течение 2,5 часов и затем смешивается с флюсом (66,67% тетрабората лития; 32,83% метабората лития и 0,5% лития бромистого) в соотношении 1:9 (общий вес смеси составляет 5 г.). Смесь плавится в платиновых тиглях в индукционной печи Lifumat-2,0-Ох, Германия. Измерения выполняются на рентгеновском спектрометре ARL-9900-XP фирмы ARL (Applied Research Laboratories). Для контроля правильности анализа используются следующие государственные стандартные образцы состава горных пород: MU-1, MU-3, MU-4, SA-1, SCHT-1, SCHT-2, SDO-1, SDU-1, SG-1A, SG-2, SG-3, SGD-1, SGD-2, SGX-1, SGX-5, SGXM-2, SGXM-3, SI-1, SI-2, SNS-1, SNS-2, SOP-1, ST-1. Погрешность определения не превышает таковую для второй категории точности по ОСТ 41-08-212-82 (Карманов, Карманова, 2011).

Пределы обнаружения для окислов макрокомпонентов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Пределы обнаружения макрокомпонентов методом РФА, %

Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	SO <sub>3</sub>	П.п.п.*
0,04	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,2

*Примечание:* \* – потери при прокаливании

### 2.2.3. Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА)

Все пробы угля, углевмещающих пород, а также внутриугольных прослоев были проанализированы методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА). Анализ проводился в Ядерно-геохимической лаборатории отделения геологии Национального

исследовательского Томского политехнического университета (ЯГЛ ТПУ), исполнитель – А.Ф. Судыко.

Для определения содержания химических элементов методом ИНАА, использовались навески 200 мг для угля и 100 мг для золы угля, углевмещающих пород и внутриугольных прослоев. Определение 28 элементов в пробах производилось без предварительного концентрирования во избежание потерь некоторого количества химических элементов при озолении. Качество нейтронно-активационного анализа контролировалось по различным стандартам золы угля и горных пород, в том числе по стандарту ЗУК-2 (зола угля Канско-Ачинского бассейна).

Метод ИНАА обладает рядом преимуществ при анализе углей и углистых пород по сравнению с другими методами (Gluskoter et al., 1977; Ruch et al., 1978; Рихванов и др., 1994; Кизильштейн, 2002 и др.). ИНАА не требует химической подготовки пробы, что в свою очередь исключает погрешность в следствие привноса или удаления элементов вместе с реактивами. Дробление и истирание проб необходимо для стандартизации процесса взвешивания и упаковки проб перед облучением. Согласно методическим работам по разработке ИНАА углей, органические соединения и углерод в анализируемой пробе повышают точность и снижают пределы обнаружения элементов (Рихванов и др., 1990, Судыко, 2016).

Таблица 2.3. Пределы определения содержаний элементов в углях, их золах и углистых породах методом ИНАА

Элемент	Предел, г/т	Элемент	Предел, г/т
Na	20	Cs	0,3
Ca	300	Ba	8
Sc	0,02	La	0,03
Cr	0,2	Ce	0,05
Fe	100	Sm	0,01
Co	0,1	Eu	0,01
Ni	20	Tb	0,05
Zn	2	Yb	0,1
As	1	Lu	0,01
Br	0,3	Hf	0,01
Rb	0,6	Ta	0,05
Sr	7	Au	0,01
Ag	0,5	Th	0,2
Sb	0,2	U	0,1

Плотность потока тепловых нейтронов в канале облучения составляла  $2 \cdot 10^{13}$  нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ . Продолжительность облучения проб – 20 часов. Измерение производилось на многоканальном анализаторе импульсов АМА 02Ф с полупроводниковым Ge-Li детектором

ДГДК-63А. Измерение короткоживущих изотопов производилось через неделю, а долгоживущих - через 20 суток выдержки, на авто гамма-спектрометре (АГС). Метрологическая характеристика метода производилась путем вычисления трех главных характеристик: воспроизводимости, правильности и чувствительности (предела обнаружения) (Ткачев, Юдович, 1975). Пределы обнаружения элементов методом ИНАА показаны в таблице 2.3.

#### **2.2.4. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС)**

Исследования методами ИСП-МС и ИСП-АЭС произведены в аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН (исполнитель Н.А. Зарубина), а также в ООО «Химико-аналитический центр «Плазма»» (исполнитель Н.В. Федюнина).

В основе ИСП-МС лежит использование аргоновой индуктивно-связанной плазмы в качестве источника ионов и масс-спектрометра для разделения и последующего детектирования этих ионов.

*Аналитический центр ДВГИ ДВО РАН.* Основные породообразующие элементы (Al, Ti, Fe, Ca, Mg, K, Na и P в форме оксидов) определены с помощью метода ИСП-АЭС на спектрометре iCAP 7600 Duo (Thermo Scientific, США). Анализ малых элементов выполнен на Agilent 7500c ICP-MS (Agilent Technologies, Япония) с предварительным сплавлением с метаборатом лития и на Agilent 7700х ИСП-МС с предварительным разложением в смеси кислот (HF, HNO<sub>3</sub> и HClO<sub>4</sub>).

Озоление проб углей было выполнено при температуре 550±10°C. Навески золы угля массой 0,05 г сплавливали в платиновых тиглях с метаборатом лития в соотношении 1:3 при температуре 1050°C в течение 15 минут. Сплав растворяли в 5% азотной кислоте, упаривали до минимального объема, обрабатывали плавиковой кислотой с последующим нагреванием для удаления кремния и бора в виде летучих фторидных соединений до влажных солей. Далее проводили обработку концентрированной HNO<sub>3</sub> с упариванием до влажных солей. Полученные растворы переносили в мерные полипропиленовые колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводили их до метки деионизированной водой с добавлением следов HF для предотвращения возможного гидролиза и полимеризации высокозарядных ионов Zr, Nb, Hf, Ta, а также Mo и W, Ti и Al. Полученные растворы устойчивы во времени.

Определение макроэлементного состава (Al, Ti, Fe, Ca, Mg, K, Na и P в пересчете на оксиды) выполнено методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в режиме радиального наблюдения плазмы на спектрометре iCAP 7600 Duo (Thermo

Scientific, США). В качестве внутреннего стандарта использован раствор кадмия (концентрация 10 мг/дм<sup>3</sup>).

Матричный эффект в ИСП-МС существенно выше, чем в ИСП-АЭС, и выражается в уменьшении сигнала аналита с увеличением концентрации матричных элементов. Кроме того, на величину матричного эффекта оказывают влияние настройки ионной оптики и системы ввода образца масс-спектрометра. Поэтому для снижения уровня матричного эффекта при анализе геологических образцов используют растворы с содержанием основных компонентов не более 0,1-0,2%. Для выполнения ИСП-МС анализа растворы проб непосредственно перед выполнением измерений разбавляли в 5 раз для снижения солевого фона 2% HNO<sub>3</sub>. Отбирали по 5 см<sup>3</sup> полученных растворов, добавляли внутренний стандарт In при конечной концентрации в растворе 10 мкг/дм<sup>3</sup> и выполняли измерения на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7700x (Agilent Technologies). Устранение возможных интерференций осуществлялось за счет аппаратных средств прибора (столкновительной октопольной ячейки, наполняемой гелием).

Для контроля качества результатов анализа в каждой партии проб золы угля анализировался стандартный образец золы ЗУК-2 (ГСО 9237-2008).

Для измерений при определении лития, германия, селена, теллура, мышьяка, сурьмы, рения, теллура выполнялось непосредственное разложение исходных проб углей смесью азотной, хлорной и фтористоводородной кислот. Навески проб массой 0.05 г помещали в тефлоновые бюксы, приливали 2 мл HNO<sub>3</sub> и оставляли на ночь при комнатной температуре. Далее содержимое бюксов упаривали до влажных солей при температуре 140-150 °С. К остатку приливали 2 мл HNO<sub>3</sub>, 1 мл HClO<sub>4</sub> и 1 мл HF ("suprapur", Merck), упаривали до влажных солей. После упаривания растворов бюксы охлаждали, к осадку приливали 3-5 мл деионизированной воды (тип 1) и снова упаривали до влажных солей. Затем добавляли 1 мл HNO<sub>3</sub> и нагревали до влажных солей. После этого в бюксы приливали по 5 мл 10% HNO<sub>3</sub>, нагревали до растворения солей. Полученные растворы переносили в мерные полипропиленовые колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводили их до метки деионизированной водой (тип I). Фактор разбавления составил 1000.

**ООО «Химико-аналитический центр «Плазма»».** Перед анализом проба измельчалась до 0,071 мм. Методом квартования отбиралась навеска 1–5 г в фарфоровый тигель и помещалась в холодную муфельную печь. С постепенным повышением температуры до 500 °С, проба обжигалась в течении 2 часов. Низкие температуры озолоения обеспечивают сохранность элементов-спутников в золе угля.

Для вскрытия образца использовалась навеска 0,1 г. Пробу переводили в раствор методом кислотного разложения. Вскрытие проводилось смесью фтороводородной и азотной кислот в системе микроволновой пробоподготовки Millistone Start D с предварительной стадией



выдерживания реакционной смеси при температуре  $\approx 70$  °С. Разложение проводилось при температуре 200 °С и мощности 700 Вт. Пробы охлаждались до комнатной температуры, количественно переносились в фторопластовые стаканчики объемом 50 мл, обмывая 5% раствором азотной кислоты. Затем пробы последовательно переводили в хлориды и нитраты. На партию проб (10 проб) одновременно готовилось не менее одной холостой пробы для проверки чистоты используемых реактивов.

При проведении ИСП-МС измерений для контроля изменения чувствительности прибора, обусловленными временными флуктуациями, матричными эффектами и т.д. использовался внутренний стандарт (индий). Для дополнительного отслеживания дрейфа чувствительности, а также качества проведения пробоподготовки использовался внешний стандарт, представляющий собой стандартный образец состава горной породы, близкой по составу анализируемым образцам и подготовленной в тех же условиях.

Масс-спектральное определение содержания элементов в анализируемых образцах проводилось при следующих параметрах работы Agilent 7500сх, Agilent Technologies, Япония: выходная мощность генератора - 1500 Вт; тип распылителя - MicroMist (микроаэрозольный); распылительная камера – охлаждаемая; расход плазмообразующего потока Ar - 0,9 л/мин; расход вспомогательного потока Ar - 0,2 л/мин; скорость подачи пробы 0,1 об/мин.

Для достижения максимальной чувствительности масс-спектрометра в рабочем диапазоне масс проводилась настройка прибора с использованием раствора, содержащего по 1 мкг/л Li, Mg, Y, Ce, Tl и Co. Для обеспечения стабильного режима работы спектрометра обеспечивался постоянный температурный режим в лабораторном помещении во время измерений. Изменение температуры при измерениях не превышало 1,5 °С.

Определение элементов проводилось в рамках процедуры сканирования в диапазоне масс от 5 до 242 а.е.м. Анализируемые образцы измерялись партиями 5–15 образцов в зависимости от содержания в них основных элементов и уровней содержания определяемых элементов, чередуя с внешним стандартом.

Обработка масс-спектров и расчет содержания элементов в пробах проводился с помощью программного обеспечения масс-спектрометра и электронных таблиц.

В таблице 2.4 показана сравнительная оценка результатов элементного анализа, полученного методами ИСП-МС и ИНАА. Анализ данных таблицы подтвердил удовлетворительную сходимость результатов.

Таблица 2.4. Сравнение результатов определения содержания химических элементов методами ИСП-МС и ИНАА, г/т

Элементы	И-21		И-22		
	ИСП-МС	ИНАА	ИСП-МС		ИНАА
	кислотное разложение		кислотное разложение	разложение сплавлением	
Sc	5,28	5,32	6,92	6,90	8,10
Cr	55,1	63,7	16,1	53,7	36,2
Co	20,7	26,1	10,2	12,1	10,5
Zn	358	425	203	216	311
Rb	3,95	4,65	18,8	12,5	17,9
Sr	83,6	<40	128	116	<40
Ba	72,4	60,9	289	262	348
La	137	141	110	100	115
Ce	282	243	243	223	214
Nd	126	93,1	101	109	90,6
Sm	24,2	30,6	23,4	22,5	36,5
Eu	2,45	2,64	2,23	2,19	2,56
Tb	3,93	5,08	3,49	3,39	3,99
Yb	24,7	25,4	8,78	9,18	10,3
Lu	3,72	3,79	1,24	1,28	1,44
Hf	25,6	26,9	26,6	27,6	35,5
Ta	2,20	2,37	6,98	5,97	8,26
Th	7,49	6,08	21,7	18,8	25,9
U	3,10	2,47	5,99	5,89	8,04

### 2.2.5. Атомно-абсорбционный анализ методом «холодного пара»

Содержание ртути в угле и углевмещающих породах определялось методом беспламенной атомной абсорбции на приборе «РА-915+» с пиролизической приставкой «ПИРО-915» с использованием пакета программ RA915P (ПДН Ф 16.1:2.23-2000) в сетевом центре коллективного пользования Национального исследовательского Томского политехнического университета (СЦКП).

Диапазон измерений данного метода для массовой доли общей ртути в пробах составляет от 5 до 10000 мкг/кг. Границы относительной погрешности измерений при числе наблюдений  $n = 2$  (для каждой пробы было проанализировано по 3 навески, в качестве результирующего значения бралось среднеарифметическое по трем измерениям), доверительной вероятности  $P = 0,95$  и диапазоне измерений массовой доли общей ртути от 100 до 10000 мкг/кг составляет 25%. Предел обнаружения ртути составляет 2 мкг/кг.

Принцип действия приставки ПИРО-915+ основан на восстановлении до атомарного состояния содержащейся в пробе связанной ртути методом пиролиза без предварительной

минерализации и последующем переносе образовавшейся атомарной ртути из атомизатора в аналитическую кювету газом-носителем (воздухом).

Регистрация атомов ртути осуществляется анализатором РА-915+, при этом результат анализа выводится на компьютер. Массовая доля ртути в пробе определяется по величине интегрального аналитического сигнала с учетом предварительно установленного градуировочного коэффициента, полученного эмпирическим способом на основе измерений проб образца с известным содержанием ртути (290 нг/г). В качестве стандарта использовали также угольный стандарт CLB-1 (U.S. Geological Survey) с содержанием ртути 0,2 мг/кг.

Навески предварительно измельченных и высушенных при комнатной температуре образцов угля составляли  $75,0 \pm 0,1$  мг. Границы относительной погрешности измерений составили 20–28%, в зависимости от массовой доли ртути в образцах, при доверительной вероятности 0,95 и двух параллельных измерениях.

### 2.2.6. Петрографические исследования

Для изучения характера распределения минерального вещества в неугольных прослоях и прилегающем к ним пространстве, анализа их текстурно-структурных особенностей выполнено петрографическое изучение шлифов на оптическом микроскопе Axioskop-40.

### 2.2.7. Рентгенофазовый анализ

Диагностика состава минерального вещества углевмещающих пород и внутрипластовых вулканогенных прослоев, в том числе глинистых минералов, проведена рентгенофазовым методом анализа. Исследования проводились в лаборатории Международного инновационного научно-образовательного центра (МИНОЦ) «Урановая геология» в отделении геологии ТПУ (исполнитель А.В. Вергунов) и в лаборатории седиментологии АО «ТомскНИПИнефть» (исполнитель Ю.М. Лопушняк).

Рентгеновская дифрактометрия (XRD – X-ray diffractometry) основана на способности лучей отражаться от плоскости сеток, образованных атомами в кристаллической решетке минерала, что приводит к возникновению дифракционных отражений (дифракционных максимумов), каждое из которых характеризуется определенным межплоскостным расстоянием и интенсивностью.

**МИНОЦ «Урановая геология» ТПУ.** Вещественный состав образцов был определен на дифрактометре Bruker D2 Phaser. Параметры съемки на рентгеновском дифрактометре: анод – Cu (медь), напряжение рентгеновской трубки – 30 кВ, ток – 10 мА. Углы съемки  $2\theta$  при

валовом анализе состава пробы составляли от 8° до 70°, вращение – 10 об./мин, выдержка – 1,5 сек в точке, шаг – 0,02°.

Для расшифровки рентгенограмм применялись программные пакеты Eva и TOPAS на основе баз данных рентгеновской порошковой дифрактометрии PDF2 Международного центра дифракционных данных (ICDD, Denver, USA).

**АО «ТомскНИПИнефть».** Количественно-минералогический рентгенофазовый анализ образцов проводился с использованием рентгеновского дифрактометра RIGAKU Ultima IV с реализацией съемки рентгенограмм в геометрии Брега-Брентано. Материал катода Cu. Рабочий режим 40 kV и 30 mA. Начальный угол съемки 3,5 2 $\theta$ . Конечный угол съемки 65 2 $\theta$ . Шаг сканирования 0,02 2 $\theta$ . Режим съемки – непрерывный. Для проведения валового анализа подготавливались неориентированные препараты (порошкообразные), для качественной диагностики глинистых минералов - ориентированные пробы на стеклянной подложке, также проводилось прокаливание и насыщение препаратов парами органической жидкости.

Пробоподготовка, получение дифрактограмм и их расшифровка проводилась согласно принятой в лаборатории методике измерений – СТО 44235454-017-2017 Методика измерений массовой доли минералов в образцах горных пород методом рентгенофазового анализа (рентгеновской дифрактометрии) с использованием рентгеновского дифрактометра. Для проведения валового анализа образцы истирались в порошок на специализированной мельнице, затем подготовленный порошок наносился в кювету.

Погрешность определения каждой минеральной фазы при доверительной вероятности  $P=0,95$  в диапазоне измерений от 1,5 до 15% составляет 43%, от 15 до 100% - 25%.

Идентификация фазового состава исследованных образцов происходила путем сопоставления наблюдаемого набора углов дифракционных максимумов или набора межплоскостных расстояний с данными компьютерных баз данных.

### **2.2.8. Сканирующая электронная микроскопия**

Изучение микроминерального состава углей, внутрипластовых вулканогенных прослоев и углевмещающих пород проводилось в МИНОЦ «Урановая геология» в отделении геологии инженерной школы природных ресурсов ТПУ на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-3400N. Диагностика минералов осуществлялось на основании анализа их состава с помощью энерго-дисперсионного спектрометра Bruker XFlash 4010/5010 для проведения рентгеноспектрального анализа. Исследование проб выполнялось в режиме низкого вакуума с детектором обратно-рассеянных электронов. Отбор проб для изготовления

препаратов и последующего СЭМ исследования осуществлялся на основании результатов анализа проб методами ИНАА и ИСП-МС.

Характеристики СЭМ S-3400N: Разрешение 3 нм (глубокий вакуум) и 4 нм (при 270 Па). Моторизованный столик образца с возможностью перемещения по 5 осям, наклоном образца от  $-20^\circ$  до  $+90^\circ$ . Возможность исследовать образец высотой до 80 мм и шириной до 200 мм. Режимы высокого и низкого вакуума (от 6 до 160 Па).

**Подготовка препаратов для электронной микроскопии.** На стадии отбора проб в горных выработках, специально отбирались образцы, пригодные в дальнейшем для изучения с помощью СЭМ. Для изучения образцов породных прослоев с помощью электронной микроскопии, подготавливаются следующие виды препаратов: 1. образец, залитый эпоксидной смолой, отполированный с применением алмазных паст (до 0,01 мм) и напылённый углеродом; 2. пыль (образец истертый до 200 меш), нанесённая на углеродный скотч и обработанная сжатым газом для предотвращения загрязнения вакуумной камеры микроскопа, напыленная углеродом; 3. так же изучались свежие сколы пород и угля, для подтверждения находок в предыдущих типах образцов. Такой препарат может привести к загрязнению камеры микроскопа, но именно он позволяет доказать, что все обнаруженные ранее минералы не являются следствием загрязнения в процессе пробоподготовки.

### 2.2.9. Методика обработки информации

Накопление и обработка данных проводилась с использованием программного пакета Statistica, в электронных таблицах Microsoft Excel. При статистической обработке данных определялись такие показатели, как пределы значений, среднее значение, медиана, мода, стандарт, вариация, эксцесс, асимметрия, коэффициент ранговой и парной корреляции. Кроме того, проводились регрессионный, дисперсионный, факторный, кластерный анализы. При расчетах средних, значения анализов ниже предела обнаружения заменялись нулевыми, так как это позволяет избежать завышения средних значений. Помимо расчетов среднего арифметического использовался расчет средневзвешенного по зольности и мощности содержаний элементов в углях и золах углей. Данный метод традиционно используется при подобных исследованиях (Горький и др., 1972; Ткачев, Юдович, 1975).

Средневзвешенное содержание определялось по формуле:

$$C_{\text{взв}} = \frac{\sum mc}{\sum m}$$

где  $c$  – измеренное содержание элемента в пробе,  $m$  – мощность интервала опробования.

Концентрация элементов в золах углей определялась двумя способами: 1 – прямым определением; 2 – расчетом из содержания в угле по формуле:

$$C_z = C_y \times (100 \div A^d)$$

где  $C_z$  – содержание в золе,  $C_y$  – содержание в угле,  $A^d$  – зольность.

При построении обзорных карт, геологических разрезов, графиков и схем использовались такие программные продукты как CorelDRAW, AutoCAD, Microsoft Excel.

### ГЛАВА 3. ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МИНУСИНСКОГО И КУЗНЕЦКОГО БАССЕЙНОВ

Кузнецкий и Минусинский бассейн образуют самую крупную угленосную провинцию России. Место расположения бассейнов на территории Российской Федерации показано на рисунке 3.1.



Рисунок 3.1. Положение Кузнецкого и Минусинского бассейнов на территории России

Основная информация о геологическом строении Минусинского и Кузнецкого бассейнов заимствована из книг «Угольная база России», «Геологическое строение СССР» и монографий посвященным металлоносности бассейнов, а также из трудов исследователей, занимавшихся изучением угленосных отложений Сибирского региона (Угольная база, 2002; Угольная база, 2003; Геологическое строение СССР; Арбузов и др., 2000; Арбузов и др., 2003; Богомазов, 1961; Ван, 1972; и др.).

### 3.1. Кузнецкий угольный бассейн

Кузнецкий бассейн находится на юге Западной Сибири, преимущественно на территории Кемеровской области (рисунок 3.2). Размеры основной части бассейна примерно 300x100 км, общая площадь угленосных отложений 27 тыс. км<sup>2</sup> (Угольная база, 2003).

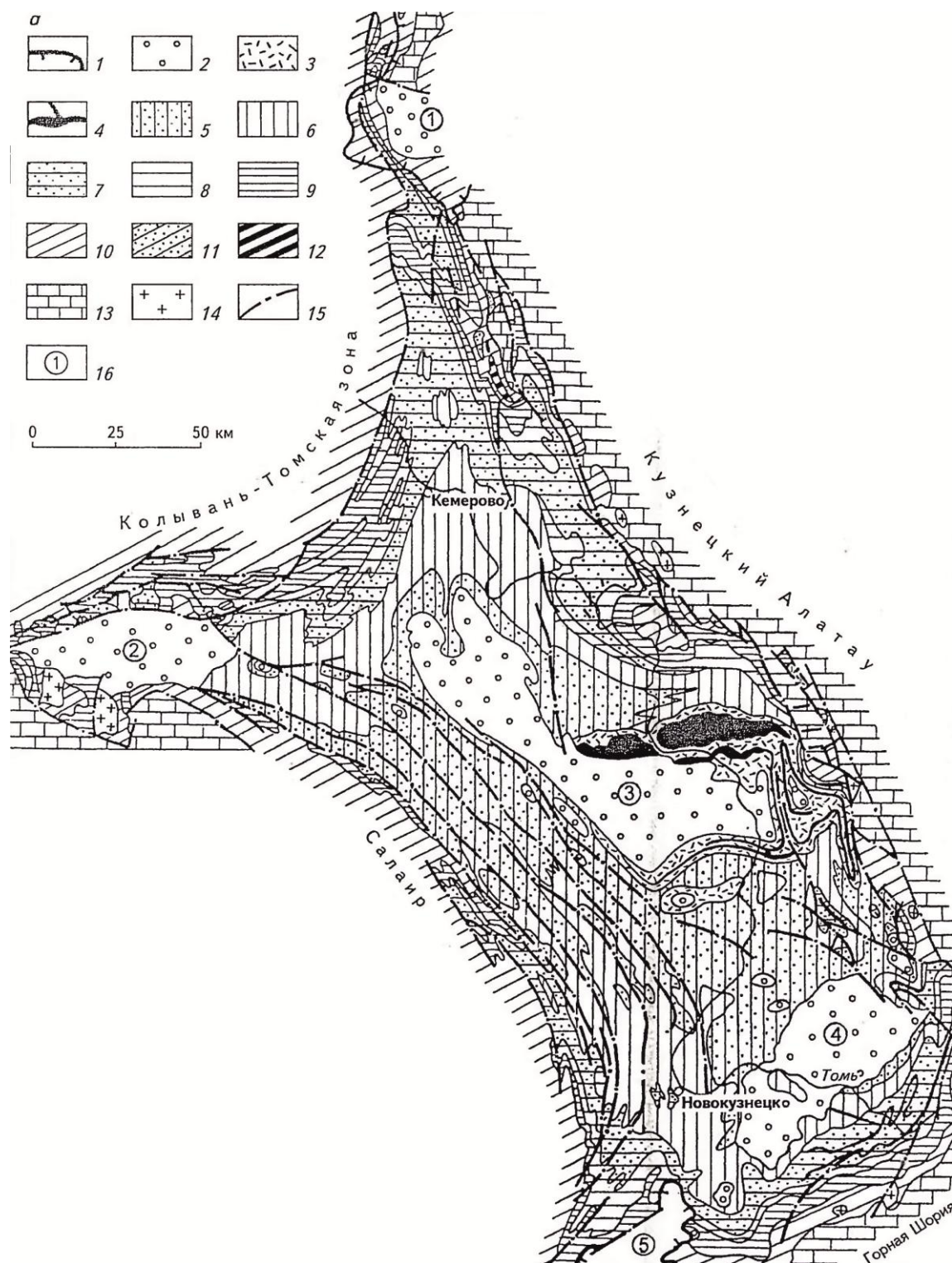


Рисунок 3.2. Схема геологического строения Кузнецкого бассейна (Угольная база, 2003)



1 – меловые отложения ( $K_{1-2}$ ); 2 – угленосные юрские ( $J_{1-2}$ ); 3, 4 – триасовые ( $T_{1-2}$ ): 3 – туфогенно-терригенные; 4 – базальты; 5-8 – угленосные верхнепалеозойские ( $C_1s-P_2$ ); 7 – продуктивные, 8 – малопродуктивные и непродуктивные; 9 – терригенно-карбонатные нижнекаменноугольные отложения ( $C_{1tv}$ ); 10-12 – девонские отложения (D): 10 – осадочные и вулканогенные, 11 – угленосная барзасская свита ( $D_1$ ), 12 – горючесланцевая дмитриевско-перебойская толща ( $D_1$ ); 13 – додевонские осадочные, магматические и метаморфические образования; 14 – гранитоиды средне- и позднепалеозойские; 15 – разрывные нарушения; 16 – мезозойские впадины: ① – Улановская (Кататская), ② – Доронинская, ③ – Чусовитинско-Бунгарапская, ④ – Подобосско-Тутуяская, ⑤ – Ненинско-Чумышская

В геоморфологическом плане Кузбасс находится в западной части Алтае-Саянской области, в неглубокой котловине между горными массивами Кузнецкого Алатау, Горной Шории и невысоким Салаирским кряжем. На северо-западе Кузнецкая котловина переходит в Западно-Сибирскую равнину, отделяясь от нее слабо выраженной возвышенностью Сокур.

Согласно схемам геологического районирования, Кузнецкий бассейн и смежные регионы составляют комплекс структур западной части Алтае-Саянской складчатой области, входящей в состав Урало-Монгольского подвижного пояса. Кузбасс представляет собой крупную тектоническую депрессию, заполненную мощными вулканогенно-осадочными толщами, залегающими на разнородном фундаменте, фрагменты которого выходят на современный эрозионный срез в смежных регионах: Кузнецком Алатау, Горной Шории, Салаире и Колывань-Томской зоне (Угольная база, 2003).

### 3.1.1. Стратиграфия

В геологическом строении Кузнецкой котловины и ее обрамления принимают участие докембрийские, палеозойские, мезозойские и кайнозойские образования (рис. 3.2).

Докембрийские породы представлены в различной степени метаморфизованными терригенно-карбонатно-вулканогенными толщами. В ряде случаев отмечаются гранитно-гнейсовые комплексы (Терсинский, Томский выступы), которые отдельными исследователями относятся к образованиям раннего рифея-протерозоя (Региональные схемы..., 1999).

Отложения раннего палеозоя, образующие салаиро-каледонский структурно-вещественный комплекс пород, распространены также в пределах складчатых структур, формирующих обрамление Кузнецкой впадины. На этапе его формирования происходило становление интрузивных комплексов разнообразного состава: от ультраосновного-основного до кислого (Государственная геологическая..., 2007).

В девоне на территории современного Кузбасса формировалась крупная зона погружения, в западной части которой накапливались известково-песчано-глинистая формация без проявления магматизма.

В составе отложений раннекаменноугольного возраста появляется значительное количество пирокластического материала, формируется известково-терригенно-пирокластическая формация.

Как показывают аналитические данные специалистов (Геологическое строение СССР, 1988), на территории современного Кузнецкого бассейна и его обрамления на рубеже среднего и позднего палеозоя происходила смена режима геологического развития области, которая привела к возникновению новых условий осадконакопления и формирования структур.

В разрезе стратифицированных образований региона верхнепалеозойские отложения образуют четко обособленную угленосную формацию, вмещающую основные промышленные запасы углей Кузбасса.

Северо-западная и юго-западная части Кузнецкого прогиба в позднем палеозое формировались в условиях еще достаточного активного орогенного режима. Мощность отложения этого этапа здесь достигает 6-7 км. К этим частям прогиба приурочен максимум угленосности. В северо-восточной (Приалатаусской) зоне Кузнецкого прогиба мощность отложений уменьшается до 1-2 км. Угленосность сокращается, а потом практически исчезает.

После крупного предюрского перерыва в осадконакоплении происходит накопление угленосной лимнической сероцветной алевро-песчаной формации, которая содержит мощные и сверхмощные (до 100 м) промышленные пласты углей.

В кайнозое район развивается как устойчивая платформа в условиях континентального режима с образованием в начале кайнозоя пестроцветных формаций кор выветривания, в том числе бокситоносных, а позднее красно- и буроцветных лессовидных формаций. В локальных впадинах в лимнических условиях формировались лигниты и угли (Государственная геологическая..., 2007).

### **3.1.2. Интрузивные образования**

Интрузивные образования в обрамлении Кузбасса представлены разновозрастными комплексами.

В южном и юго-восточном обрамлении (Горная Шория) распространены позднепалеозойско-мезозойские, ранне-среднедевонские и позднекембрийские интрузивные образования. Позднепалеозойско-раннемезозойские интрузии представлены приобским рядом монцодиорит-граносиенит-гранитовых комплексов, порожинской серией гранитоидных комплексов и томским гнейсогранитовым комплексом. Ранне-среднедевонские интрузии представлены кистальским граносиенит-гранит-лейкогранитовым комплексом, большереченским диорит-габброноритовым комплексом, палатнинско-копьевским рядом

трахит-трахиандезит-гразибазальтовых комплексов, тельбесским рядом габбро-гранитоидных комплексов и патынской группой сиенит-габбровых комплексов. Позднекембрийские интрузивные образования представлены тебинским габбро-диоритовым комплексом (Государственная геологическая..., 2007).

В юго-западном обрамлении (Салаир) распространены позднепалеозойско-раннемезозойские и раннекембрийские интрузивные образования. Позднепалеозойско-раннемезозойские образования представлены приобским рядом монцодиорит-граносиенит-гранитовых комплексов. Раннекембрийские образования представлены верхнеаламбайской серией гипербазит-базитовых комплексов (Государственная геологическая..., 2007).

В северо-западном и западном обрамлении бассейна (Кузнецкий Алатау) распространены позднепалеозойско-раннемезозойские, девонские и кембрийские интрузивные образования. Позднепалеозойско-раннемезозойские образования представлены томским гнейсогранитовым комплексом. Девонские интрузивные образования представлены чебулинским щелочногнит-гранитовым комплексом, патынской группой сиенит-габбровых комплексов, тельбесским рядом габбро-гранитоидных комплексов. Кембрийские образования интрузии представлены мартайгинской группой диорит-гранодиорит-меланогранитовых комплексов, рыбинской группой габбронорит-диоритовых комплексов, таскыльским пироксенит-габбровым комплексом, московкинской группой перидотит-пироксенит-габбровых комплексов (Государственная геологическая..., 2007).

Отличительной особенностью участков Кузнецкого бассейна примыкающих к обрамлению является обогащение редкими элементами периферических участков. Так золотом обогащены южные, юго-восточные и западные районы бассейна. Обогащение ураном отмечается для южной части бассейна.

Стоит отметить, что в обрамлении бассейна не наблюдается интрузивных отложений карбон-пермского возраста. В тоже время в разрезах угленосных отложений Кузбасса отмечается распространение туфогенного материала. Это может свидетельствовать об удаленном расположении источников пирокластического материала сохранившегося в угленосных отложениях бассейна.

### 3.1.3. Тектоника

Кузнецкий бассейн – почти замкнутая тектоническая депрессия, выполненная мощными (до 10 км), в различной степени дислоцированными средне-верхнепалеозойскими вулканогенно-осадочными образованиями. Структура бассейна сформирована в основном движениями фундамента и окружающих складчатых сооружений в течение нескольких

геологических периодов – с девона до юры включительно. Многоэтапность геологического развития и переходное тектоническое положение бассейна в сопряжении регионов с различной степенью мобильности предопределяли неоднородность его тектонической структуры с усложнением от молодых комплексов к более древним, от средней части к периферии бассейна и по направлению с востока на запад – от каледонских обрамляющих структур к герцинским (Государственная геологическая..., 2007).

По тектоноструктурным и формационным признакам, с учетом представлений об этапности геологического развития, стратифицированные образования Кузнецкого бассейна подразделяются на семь структурно-вещественных комплексов:

- докембрийско-нижнепалеозойский (P<sub>0</sub>-PZ<sub>1</sub>);
- среднепалеозойский (D<sub>1</sub>-C<sub>1v</sub>);
- верхнепалеозойский (C<sub>1s</sub>-P<sub>2</sub>);
- нижнепалеозойский (T<sub>1-2</sub>);
- среднепалеозойский (J<sub>1-2</sub>);
- верхнепалеозойско-нижнекайнозойский (K-P<sub>1</sub>);
- верхнекайнозойский (P<sub>2</sub>-Q).

Наиболее значительным по угленакоплению является верхнепалеозойский комплекс. Он характеризуется изменчивой вертикальной мощностью, крайней неравномерностью распределения складчатости, существенными изменениями ее интенсивности, морфологии и нарушенности разрывами как по разрезу, так и по площади. Структурная (вертикальная) мощность верхнего палеозоя достигает максимальных (до 6 км) значений в приосевой и западной частях бассейна и, как правило, уменьшается близ Кузнецкого Алатау, Горной Шории и, местами, к Салаиру. Степень дислоцированности нарастает в западном направлении от центра к периферии бассейна, а также от стратиграфически вышележащих толщ к нижележащим. Наряду с этим проявляется зональность, обусловленная неоднородностью докембрийско-нижнепалеозойского складчатого основания Кузнецкого прогиба. В пределах древних устойчивых массивов, распространенных преимущественно в северо-восточной части бассейна, верхнепалеозойский комплекс отличается сокращенной мощностью и преобладанием пологоскладчатых и глыбовых дислокаций, зачастую отражающих структуры докембрийско-нижнепалеозойского консолидированного цоколя. В мобильных зонах, заполненных мощным угленосным комплексом, развита достаточно интенсивная складчатость, осложненная многочисленными разрывами, преимущественно взбросами и надвигами (Угольная база, 2003).

### 3.1.4. Угленосность

Известные на территории Кузбасса ископаемые угли связаны с четырьмя региональными этапами углеобразования: среднепалеозойским (девонским), позднепалеозойским (каменноугольно-пермским), среднемезозойским (юрским) и кайнозойским (палеоген-неогеновым). Отвечающие этим этапам угленосные формации различаются характером и масштабом угленосности, качеством углей, геологическими особенностями и экономическим значением месторождений.

Практический интерес в настоящее время представляют только угли каменноугольного и пермского возрастов, которые детально изучены и интенсивно разрабатываются. Угли кайнозойского возраста, связанные с палеогеновыми отложениями новомихайловской, лагернотомской и доронинской свит, распространены в бассейне рек Яя и Катат (севернее Анжеро-Судженска), на северной окраине Салаира и смежной территории Доронинской впадины (Угольная база, 2003).

#### **Угленосность верхнепалеозойских отложений**

Угленосная верхнепалеозойская толща состоит из двух угленосных уровней, разделенных безугольной толщей (кузнецкая и безугольная толща), которая фиксируется в основании верхнего отдела перми. Мощность угленосной толщи (от подошвы острогской до кровли ерунаковской подсерий) составляет 8 км, при мощности безугольного горизонта в 950 м. Согласно данным А.В. Вана наличие вулканического пепла установлено во всех свитах указанной угленосной толщи (Ван, 1968).

В каменноугольных и пермских отложениях установлено 300 пластов и пропластков угля суммарной мощностью 380-400 м, из них 126 пластов кондиционной мощности. В тонких пластах (до 1,3 м) сосредоточено 19 % запасов угля, в средних (1,3-75 м) – 43 %, в мощных (3,5-10 м) и в весьма мощных (до 20-30 м) – 38 % (Угольная база, 2003).

На нижнем угленосном уровне верхнего палеозоя (балахонская серия) содержится около 100 пластов и прослоев суммарной мощностью 180 м. По данным А.З. Юзвического (Юзвический, 1982) примерно 50 пластов на значительных площадях кондиционны и их общая мощность превышает 150 м.

**Балахонская серия** подразделяется на две подсерии (нижнее- и верхнебалахонскую). *Нижнебалахонская подсерия (C<sub>2-3bl</sub>)* содержит промышленные пласты каменного угля. Нижняя свита (мазуровская) сложена переслаивающимися песчаниками, туфами и туффитами или туфогенными аргиллитами (Ван, 1972). Свита соответствует начальной стадии практически значимого карбонового углеобразования. Общее количество пластов в этой свите достигает 15-17, большинство из них не превышает нижнего предела кондиций (Угольная база, 2003).

Особенностью верхней свиты (алыкаевской) является наличие мощных крупнозернистых пачек песчаников и туфопесчаников с линзовидными прослоями гравелитов, содержащих обломки ожелезненных туфов (Ван, 1972). Свита завершает этап карбонового углеобразования. Имеет большое сходство с мазуровской свитой по угленасыщенности, преобладанию тонких пластов и их размещению на площади бассейна (Угольная база, 2003).

*Верхнебалахонская подсерия (P<sub>1bl</sub>)* максимально угленосна. Роль пирокластического материала в ней велика. Отмечается увеличение количества пеплового материала в направлении к угольным пластам (Ван, 1972). Подсерия подразделяется на четыре свиты: промежуточную, ишановскую, кемеровскую (рис. 3.3). Промежуточная и ишановская свиты представляет собой начальный этап продолжительного и интенсивного раннепермского углеобразования. Общее число пластов, в сравнении с алыкаевской свитой, сокращается, но их мощность увеличивается. Кемеровская свита завершает продолжительный этап раннепермского углеобразования, представляет собой один из наиболее продуктивных и детально изученных интервалов верхнего палеозоя Кузнецкого бассейна. Как и в нижележащих свитах, углеобразование было наиболее мощным на юге Кузнецкого бассейна, хотя и на севере масштабы его заметно возросли (Угольная база, 2003).

**Кольчугинская серия.** По количеству и суммарной мощности пластов эта серия втрое превосходит балахонскую и отличается более интенсивным нарастанием угленосности с северо-востока на юго-запад от Приалатауской к Присалаирской зоне. В наиболее полных разрезах центральной и западной частей бассейна общее количество угольных слоев приближается к 190, в том числе около 100 превышают нижний предел, установленный для подсчета балансовых запасов. Суммарная угленосность достигает почти 320 м, из которых примерно 280 м приходится на кондиционные пласты (Угольная база, 2003).

Серия подразделяется на кузнецкую/безугольную толщу, ильинскую и ерунковскую подсерии. *Кузнецкая* толща представлена непродуктивными осадками, представленными туфогенными аргиллитами и чередующимися пачками песчаников, алевролитов и пепловых пород.

*Ильинская подсерия (P<sub>2il</sub>)* изменчива. Наиболее обогащены пепловым материалом центральные и южные районы. В северных, примесь пироклатики отмечается в низах свиты (Ван, 1972). Подсерия подразделяется на казанково-маркинскую и ускатскую свиты. Казанково-маркинская свита отвечает начальной фазе практически значимого позднепермского углеобразования, характеризуется относительно невысокой угленосностью, Ее главная особенность – присутствие многочисленных (до 90), но тонких (1-1,5 м) пластов углей. Ускатская свита, имеет сходные латеральные закономерности размещения углей (Угольная база, 2003).

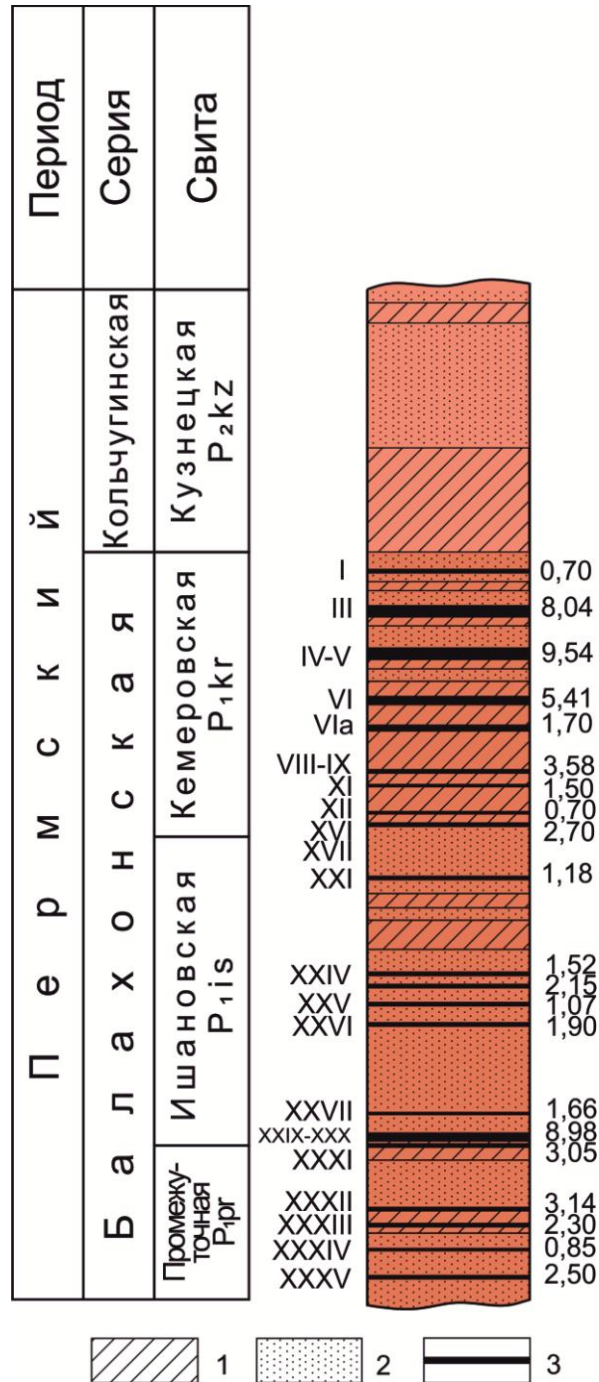


Рисунок 3.3. Схема размещения угольных пластов в разрезе угленосных отложений Кузнецкого бассейна (Угольная база, 2003).

1 – алевролит; 2 – песчаник; 3 – уголь.

*Ерунаковская подсерия (P<sub>2er</sub>)* содержит вулканогенный материал, равномерно распределенный по всему разрезу в виде туфов и туффитов, переслаивающихся с терригенными породами. Наибольшее количество пирокластики приурочено к угольным пластам, где туфы и туффиты образуют почву пласта или залегают внутри его в виде тонких каолинитизированных

прослойков (Ван, 1972). Подсерия расчленяется на ленинскую, грамотеинскую и тайлуганскую свиты. Ленинская свита – один из основных продуктивных интервалов верхнего палеозоя Кузнецкого бассейна. Для нее характерны умеренная, местами значительная угленасыщенность, преобладание тонких и средних по мощности пластов. Грамотеинская свита характеризуется высокой угленасыщенностью и наличием мощных угольных пластов. Тайлуганская свита соответствует завершающей стадии позднепалеозойского осадко- и угленакопления. Для нее характерны высокая, но крайне неравномерная угленосность, значительно варьирующая в вертикальном и латеральном направлениях (Угольная база, 2003).

### **3.1.5. Запасы и ресурсы углей**

В Кузнецком угольном бассейне сконцентрировано 25% запасов угля Российской Федерации – 69,6 млрд т (A+B+C<sub>1</sub> – 55,6; C<sub>2</sub> – 14, на 01.01.2020). Бассейн имеет важное значение для экономики страны и развития угольной отрасли в целом, обеспечивая больше половины (54%, в 2019 г.) российской угледобычи. Прогнозные ресурсы категории P<sub>1</sub> составляют 222,5 млрд т (Государственный доклад, 2020).

Угли бассейна в основном каменные, энергетического и металлургического назначения, отличаются многообразием марок и сортов, при этом по своим качественным параметрам соответствуют мировым стандартам благодаря высокой теплотворности (20,9-37 МДж/кг), низкому выходу золы (3-30,3 %) и серы (0,2-1,3%) (Государственный доклад, 2020). Сочетание таких характеристик обеспечивает кузбасским углям устойчивый спрос на российском и зарубежном рынках.

## **3.2. Минусинский угольный бассейн**

Минусинский угольный бассейн расположен в одноименной котловине окруженной горными сооружениями Кузнецкого Алатау на западе, Западного Саяна на юге и юго-востоке и Восточного Саяна – на востоке (рисунок 3.4). В северном направлении Минусинская котловина через систему более локальных котловин плавно переходит в Западно-Сибирскую низменность. Продуктивная толща сложены нижнекаменноугольными-верхнеперскими отложениями. Основными промышленными месторождениями являются: Черногорское, Изыхское и Бейское (Арбузов и др., 2003).



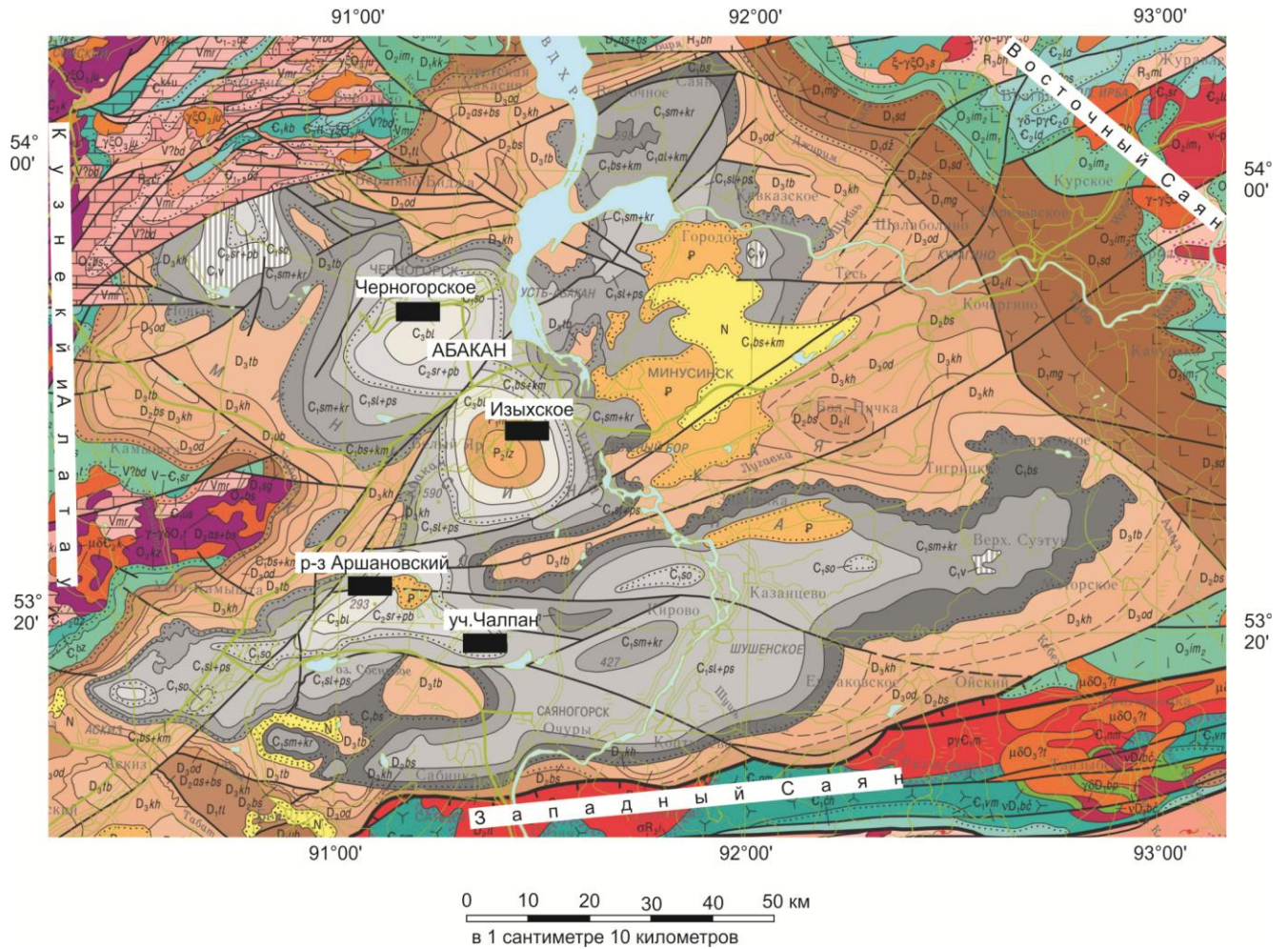


Рисунок 3.4. Геологическая карта Минусинского угольного бассейна по (Государственная геологическая..., 2008)

Приенисейская левобережная часть бассейна, где сосредоточены основные промышленные месторождения, находится в Республике Хакасия, правобережная охватывает Каратуский, Куранинский, Краснотуранский, Минусинский, Ермаковский и Шушенский районы Красноярского края. Минусинский прогиб разделяется на три крупные впадины: на юге находится Южно-Минусинская впадина, охватывающая бассейн р. Енисей с притоками Абакан, Туба. Севернее расположены безугольная Сыдо-Ербинская впадина, отделенная от Южно-Минусинской хребтом Оглахты и Северо-Минусинская, занимающая значительную площадь в верхнем течении р. Чулым и отделенная Батеневским кряжем от Южно-Минусинской и Сыдо-Ербинской (Угольная база, 2002).

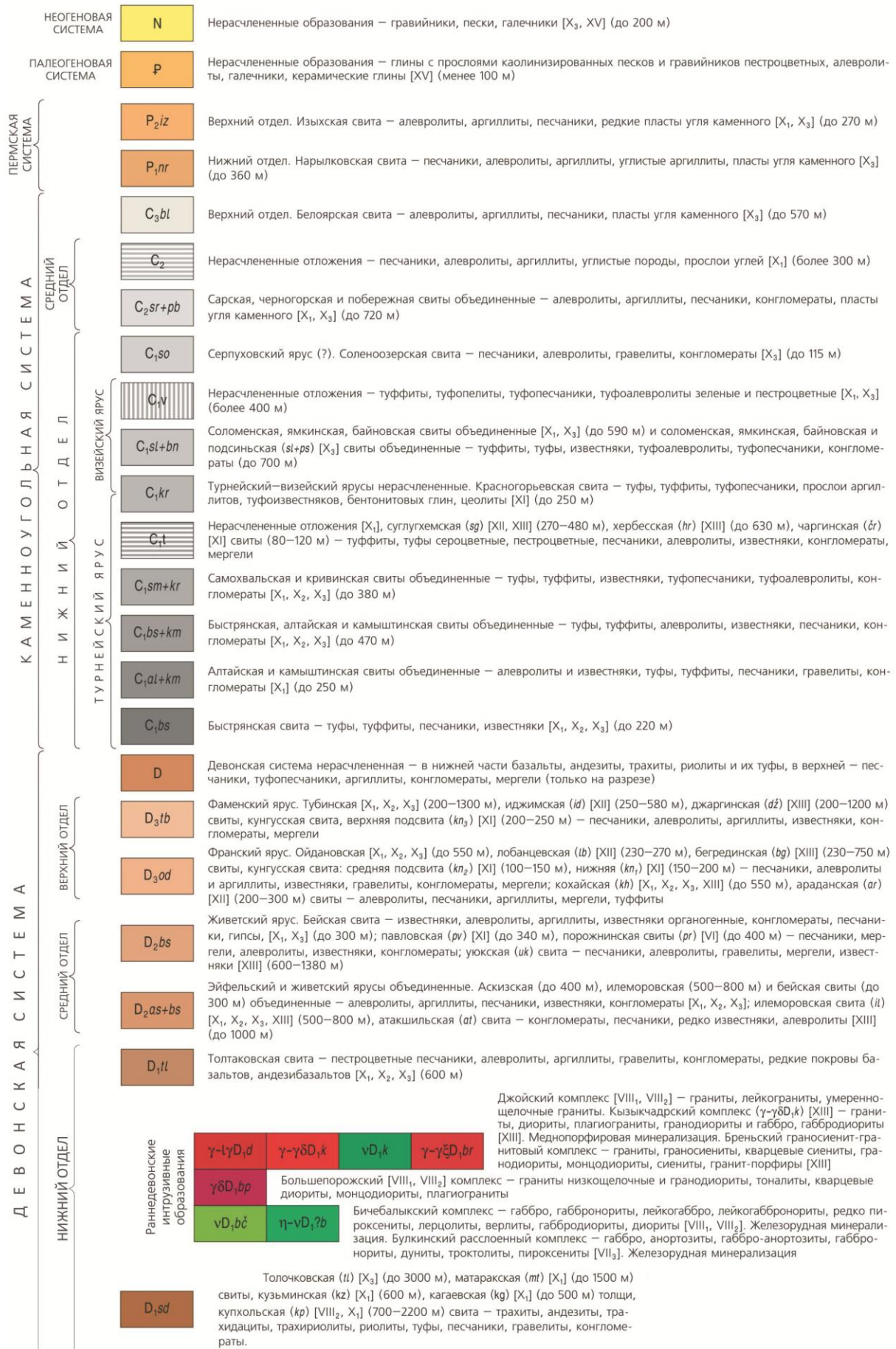


Рисунок 3.5. Условные обозначения к рисунку 3.4 по (Государственная геологическая..., 2008)

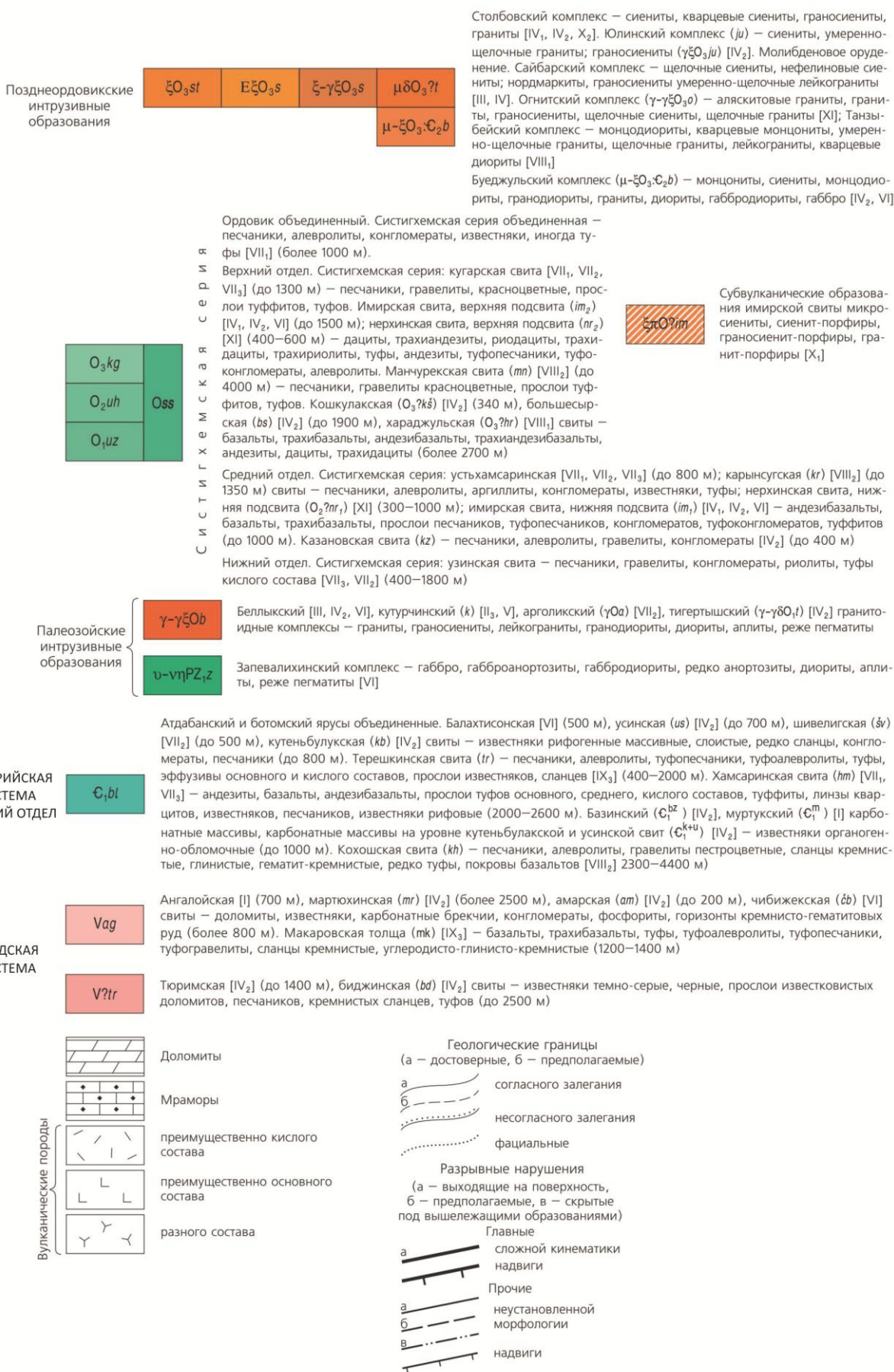


Рисунок 3.6. Продолжение: Условные обозначения к рисунку 3.4 по (Государственная геологическая..., 2008)

### 3.2.1. Стратиграфия

Серия отложений, слагающих Минусинский межгорный прогиб, отчетливо распадается на два структурно-формационных комплекса. Нижний – додевонский комплекс представлен в различной степени метаморфизованными породами докембрия и нижнего палеозоя, а также прорывающими их интрузиями различного возраста и состава (Государственная геологическая..., 2008).

На этот комплекс со структурным несогласием налегают отложения верхнего комплекса. В нижней его части они представлены вулканогенно-осадочными образованиями различного состава и фаций, а в верхней части – преимущественно осадочными породами среднего-верхнего девона, карбона и юры (Государственная геологическая..., 2008).

Многие следователи рассматривают Минусинский прогиб как зону среднепалеозойской вулканогенно-седиментогенной сопряженной тектономагматической активизации удаленного типа (Основные закономерности..., 1979). При этом импульс вулканогенной активизации Минусинского региона, не вышел за пределы эйфельского времени. Для вулканитов этого этапа развития характерен богатый спектр микроэлементов (Рихванов и др., 1987, 1991).

В осадочных отложениях визейского возраста отмечается обилие пирокластического материала, поэтому эти осадочно-туфогенные толщи многие исследователи выделяют в качестве особой дацит-липаритовой пепловой формации (Основные закономерности..., 1979).

На более поздних этапах развития Минусинского прогиба формируются зоны и ареалы базальтоидного магматизма (силлы, дайки), а также малые интрузии щелочных гранитоидов (Арбузов и др., 2007).

### 3.2.2. Интрузивные образования

Интрузивные образования в обрамлении Минусинского бассейна представлены разновозрастными комплексами.

В западном обрамлении бассейна (Кузнецкий Алатау) распространены раннеордовикскими и среднекембрийскими интрузивными образованиями. Раннеордовикские интрузии представлены тигертышским гранитоидным комплексом. Среднекембрийские образования представлены когтахским комплексом монцодиоритов (Государственная геологическая..., 2008).

В южном и юго-восточном обрамлении (Западный Саян) распространены позднеордовикские и раннекембрийские интрузивные образования. Позднеордовикские интрузивные образования представлены танзыбейским комплексом монцодиоритов.

Раннекембрийские интрузии представлены майнским комплексом плагиогранитов (Государственная геологическая..., 2008).

Наибольшая плотность полихронного фанерозойского оруденения установлена для западного и юго-западного обрамления Минусинского бассейна. Причем, если для Западного Саяна более типичны фемические (Cr, Fe, Mn, Ni и др.) и салические (W, Nb, Ta, РЗЭ и др.) ассоциации металлов, то для Кузнецко-Алатаусского блока характерно сочетание всех типов оруденения, в том числе и салическо-фемического типа с комплексов полигенных металлов (полиметаллы, Mo, Sb, Hg, Co, W и др.) (Сурков и др., 1986).

В ближайшем обрамлении Минусинского бассейна не установлено интрузивных образований карбон-пермского возраста. Вместе с тем в угленосных отложениях бассейна в значительном количестве отмечается наличие пирокластического материала. Эти факты свидетельствуют о нахождении источника пирокластического материала на удалении от Минусинского бассейна.

### 3.2.3. Тектоника

В региональном структурном плане Минусинский межгорный прогиб представляет собой систему позднепалеозойских впадин, наложенных на складчатый комплекс каледонид восточной части Алтае-Саянской складчатой области. Структура комплекса основания, слагающего нижний структурный этаж, сформирована в конце кембрия – раннем ордовике в результате интенсивной складчатости и внедрения коллизионных гранитоидов тыгертышского комплекса (Угольная база, 2002).

В раннюю стадию дейтероорогена, с середины ордовика до раннего девона, территория являлась областью устойчивого воздымания. В это время происходило излияние вулканитов имирской и кошкулакской свит – пород, слагающих нижний ярус верхнего структурного этажа (Угольная база, 2002).

Формирование Минусинского межгорного прогиба началось в раннем девоне, когда вся консолидированная область испытала дробление при проявлении активного вулканизма преимущественно основного состава. В это время происходило накопление вулканогенно-осадочной, песчано-алеврито-известковой и терригенно-карбонатной формаций, слагающих второй ярус верхнего структурного этажа (Угольная база, 2002).

Ранний карбон ознаменовался незначительной структурной перестройкой, когда в пределах краевых частей межгорных прогибов формировались вулканические постройки, пирокластический материал которых наряду с привнесенными терригенными и

сформированным в местных акваториях хемогенным, явился составной частью осадочно-телепирокластической формации третьего структурного яруса (Арбузов и др., 2003).

Смена режима активной платформы на более спокойный произошла в серпуховском веке раннего карбона. Она выразилась в частичной перестройке складчатого обрамления и смене областей сноса, также прекращении вулканической деятельности. Спокойный платформенный режим, благоприятная экология способствовали интенсивному развитию растительных сообществ и формированию угленосной формации, охватившей период от раннего карбона до поздней перми включительно (Угольная база, 2002).

Минусинский угольный бассейн оконтуривается по подошве нижнекаменноугольных отложений быстрианской свиты, и его площадь значительно меньше площади Минусинского межгорного прогиба, границы которого проводятся по основанию раннедевонских дейтероорогенных формационных подкомплексов. Девонские отложения выполняют структуры обрамления, оконтуривающие Минусинский угольный бассейн (Арбузов и др., 2003).

#### **3.2.4. Угленосность**

В современном структурном плане угленосные пермокарбоновые отложения Минусинского бассейна приурочены к изолированным мульдам Южно-Минусинской впадины. Палеоседиментационный бассейн, с угленосным типом осадконакопления, совпадал по площади предположительно с нижнекаменноугольным бассейном, где накапливались телепирокластические толщи, поэтому современный внешний контур бассейна проводится по подошве нижнекаменноугольных отложений, залегающих несогласно на девонских комплексах пород (Угольная база, 2002).

На присутствие тонких прослоев пепловых туфов в угленосной толще Минусинского бассейна указывал В.М. Богомазов (Богомазов, 1961). В работе 1972 года А.В. Ван установил, что пирокластический материал встречается в Бейском и Изыхском разрезах в значительном количестве (Ван, 1972).

В угленосном разрезе бассейна выделено семь свит: соленозерская, сарская, черногорская, побережная, белоярская, нарылковская и изыхская (рис. 3.7). Во всех указанных свитах отмечается присутствие пирокластического материала, в виде туфов и туффитов (Ван, 1972).

Угленосные отложения объединяются в два крупных мегаритма. Нижний мегаритм сложен в основании соленозерскими-сарскими конгломератами, выше залегают песчаники с прослоями алевролитов нижнечерногорской подсвиты, которые сменяются алевролитами верхнечерногорской подсвиты, и заканчивается разрез мегаритма аргиллитами побережной

свиты. В нижнем мегаритме вверх по разрезу наращиваются тонкообломочные комплексы пород, для него характерна трансгрессивная направленность от континентальных соленозерских-сарских конгломератов к глинистым морским осадкам побережной свиты (Угольная база, 2002).

Отложения белоярской свиты-ниженарылковской подсвиты слагают второй мегаритм – от песчаников до алевролитов и аргиллитов, с мощными угольными пластами. Для мегаритма характерная регрессивная направленность от бассейновых и прибрежно-дельтовых песчаных осадков к континентальным дельтово-пойменным, дельтово-болотным глинистым осадкам и торфяникам. Наиболее мощные и выдержанные угольные пласты приурочены к верхней части мегаритмов (Угольная база, 2002).

В продуктивной толще Минусинского бассейна выделяется 87 местных горизонтов угленакопления, к которым приурочены 122 угольных пласта и пропластка, из них 35 являются сближенными и представляют спутники основных пластов или расщепившиеся угольные пачки, или два-три самостоятельных сближенных пласта и пропластка (Арбузов и др., 2003).

Для каждого месторождения принята своя индексация основных угольных пластов: для Черногорского – собственные названия («Гигант», «Великан»...), для Изыхского – нумерация римскими цифрами (I, X...), для Бейского – арабскими цифрами (1,2...). Промежуточные угольные пласты, залегающие выше основного пласта, индексируются номером основного пласта с дополнительной строчной буквой ( $X^a$ ,  $X^b$ ), залегающие ниже – номером основного пласта со штрихов ( $X'$ ) (Угольная база, 2002).

### 3.2.5. Запасы и ресурсы углей

В недрах Минусинского угольного бассейна на 01.01.2020 насчитывается 5,3 млрд т ( $A+B+C_1 - 4,9 C_2 - 0,4$ ), что составляет 2 % от доли запасов Российской Федерации. Основное распространение здесь получили угли марок Д (длиннопламенные) и ДГ (длиннопламенные газовые), отличающиеся высокой теплотворной способностью (19,5–25 МДж/кг), низкой зольностью (6,6–25,5%) и малым содержанием серы (0,3-1,1%). Почти 90% запасов региона сосредоточено на Бейском (3,3 млрд т) и Черногорском (1,5 млрд т) месторождениях. Прогнозные ресурсы категории  $P_1$  для Минусинского бассейна составляют 10 млрд т (Государственный доклад, 2020).

Период	Серия	Свита	Месторождение											
			Изыхское			Черногорское			Бейское					
			Пласт	Литология	Мощность, м	Пласт	Литология	Мощность, м	Пласт	Литология	Мощность, м			
Пермский	Кольчугинская	Изыхская P <sub>1z</sub>	XXXI	[Литология]	5,0-6,8									
			XXX		1,1-14,3									
			XXVIII		} 0,8-13,7									
	Нарылковская P <sub>1пг</sub>	XXVII												
		XXVI												
		XXV												
		XXIV		1,1-10,3										
		XXIII		4,7-11,4										
			XXII											
				0,4-3,3										
			XXI											
			XX											
Каменноугольный		Б а л а х а н с к а я	Белоярская C <sub>3bl</sub>	XIX		0,7-2,8								
	XVIII				0,6-2,7									
	XVII				1,0-6,7									
	XVI				0,7-3,0									
	XV													
	XIV				1,7-6,9									
	XIII													
	XII				0,8-3,7		Верхний-I							
	XI				0,6-2,7		Верхний-II							
	IX						Сажистый							
	VIII					Совхозный								
				VIII			Малый		0,6-1,3	23				0,3-4,3
				VII			Новый		0,5-1,9	22				
							Непостоянный		0,2-1,1	21				
										20				0,3-4,7
										20'				3,6-32
										18				0,1-3,5
										17				0,1-3,5
										16				0,2-1,6
										15				0,1-1,3
								14				0,1-5,5		
								13				0,1-3,7		
								12				0,2-5,7		
								11				0,1-2,5		
								10						
								9				0,1-3,5		
								8				0,4-2,5		
								7						



Рисунок 3.7. Схема размещения угольных пластов в разрезе угленосных отложений Минусинского бассейна.

1 – песчаники; 2 – алевроито-песчаники; 3 – алевролиты, аргиллиты; 4 – уголь, по (Арбузов и др, 2003)



## ГЛАВА 4. ТОНШТЕЙНЫ КУЗНЕЦКОГО И МИНУСИНСКОГО БАССЕЙНОВ

### 4.1. Полевая диагностика тонштейнов

#### Минусинский бассейн

Тонштейны Минусинского угольного бассейна хорошо диагностируются визуально. Они характеризуются небольшой мощностью, выдержанной по простиранию. Мощность прослоев обычно составляет 1-3 см, лишь в отдельных случаях достигает 5-8 см. Наибольшей мощностью отличаются некоторые тонштейны в пласте Гигант Черногорского месторождения и на границе пластов 16 и 16а Бейского месторождения. Указанные тонштейны являются маркирующими для вмещающих их угольных пластов. Также мощные тонштейны отмечаются в пределах угольных пластов ХХХб, ХХVIII, ХХIIIа, ХХIII, ХХIIб Изыхского месторождения.

Границы прослоев четкие, контрастные, лишь в случае перекрытия их алевролитом отмечается постепенный переход. Тонштейны отчетливо выделяются светлой окраской на фоне угля, что отличает их от терригенных породных прослоев, обычно окрашенных в темные цвета за счет органического вещества (рисунок 4.1). Расстояние между отдельными тонштейнами обычно значительно, во много раз больше их мощностей и колеблется от 10 см до нескольких метров. В некоторых случаях отмечается наличие парных тонштейнов, расстояние между которыми мало и составляет всего несколько сантиметров. Каждый такой горизонт отражает вулканическое событие, а их частота и мощность свидетельствует о частоте и интенсивности вулканических событий в рассматриваемый период.



Рисунок 4.1. Тонштейны в угольном пласте

Минусинский бассейна характеризуются большим количеством тонштейнов в угольных пластах. Такого рода породные прослои диагностируются в угольных пластах пермского и карбонового возраста, в наиболее продуктивных отложениях бассейна. Тонштейны пермского возраста изучены в пределах Изыхского месторождения, карбонового – в Черногорском и Бейском месторождениях.

**Черногорское месторождение.** В углях Черногорского месторождения диагностировано 25 тонштейнов. Данные породы закартированы в угольных пластах Двухаршинный, Безымянный, Великан-I-II, Мощный, Гигант-I (рис. 4.2). В пласте Гигант-I отмечается наибольшее количество тонштейнов – 12 прослоев. Также частая встречаемость тонштейнов отмечается в угольных пластах Великан-I и Мощный. В Великане-I насчитывается 5 тонштейнов, а в Мощном – 4.

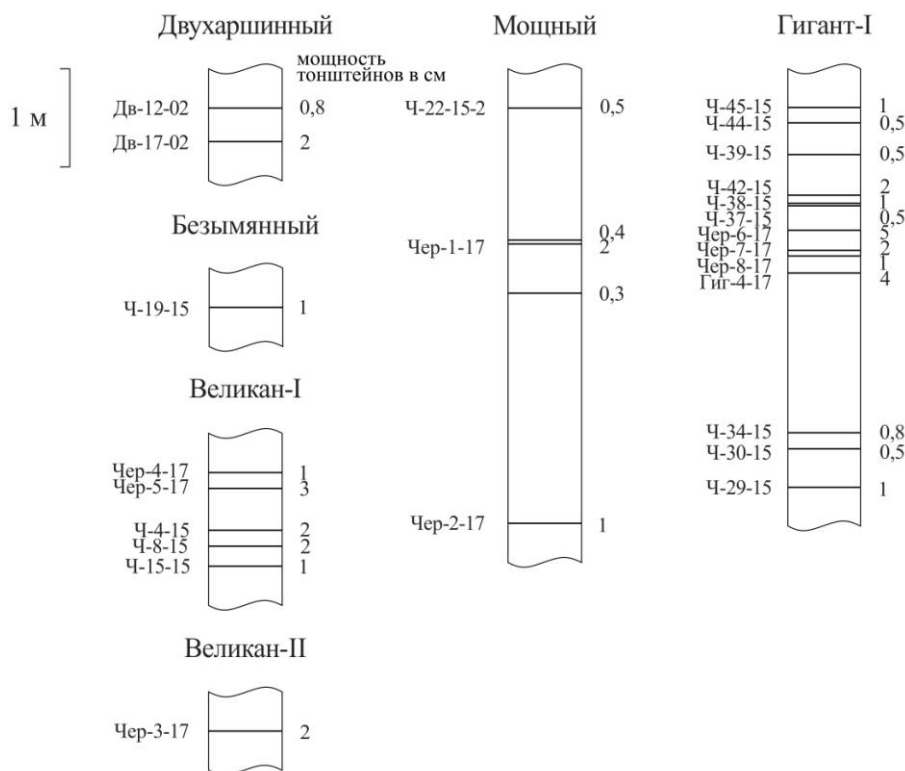


Рисунок. 4.2. Схема размещения тонштейнов в угольных пластах Черногорского месторождения

**Бейское месторождение.** В угольных пластах Бейского месторождения закартировано 42 тонштейна. Указанные партинги выявлены в угольных пластах начиная с 14 и заканчивая 19в (рис. 4.3). Наибольшим количеством тонштейнов характеризуются угольные пласты 19, 16 и 15. В угольном пласте 19 насчитывается до 15 тонштейнов, однако стоит учесть, что данный угольный пласт разделяется на несколько пачек, которые рассматриваются как самостоятельные угольные пласты и имеют обозначения 19в, 19б, 19а. В угольном пласте 16 с

учетом его пачек (16а и 16') насчитывается до 6 тонштейнов. В угольном пласте 15 отмечено наличие 10 тонштейнов.

В Черногорском и Бейском месторождениях Минусинского бассейна выделяются угольные пласты, вмещающие большое количество тонштейнов. В некоторых угольных пластах количество тонштейнов достигает 16. Используя эту закономерность возможно провести сопоставление угольных пластов данных месторождений. Так, например, угольный пласт 19 Бейского месторождения и пласт Великан-I Черногорского месторождения характеризуются наличием высокого числа тонштейнов. Такая же закономерность прослеживается для пласта 16 Бейского месторождения и Гигант-I Черногорского месторождения. Эти данные не противоречат схеме сопоставления угольных пластов по месторождениям Минусинского бассейна (Угольная база, 2002).

Общей особенностью тонштейнов карбонового возраста является их весьма малая мощность, обычно 1-2 см. В редких случаях она достигает 3-4 см, а в единичных – 9-10 см (рис. 4.2-4.3). Малая мощность измененных пепловых горизонтов указывает либо на слабую интенсивность вулканических извержений, либо, что более вероятно, на значительную удаленность источника пеплового материала.

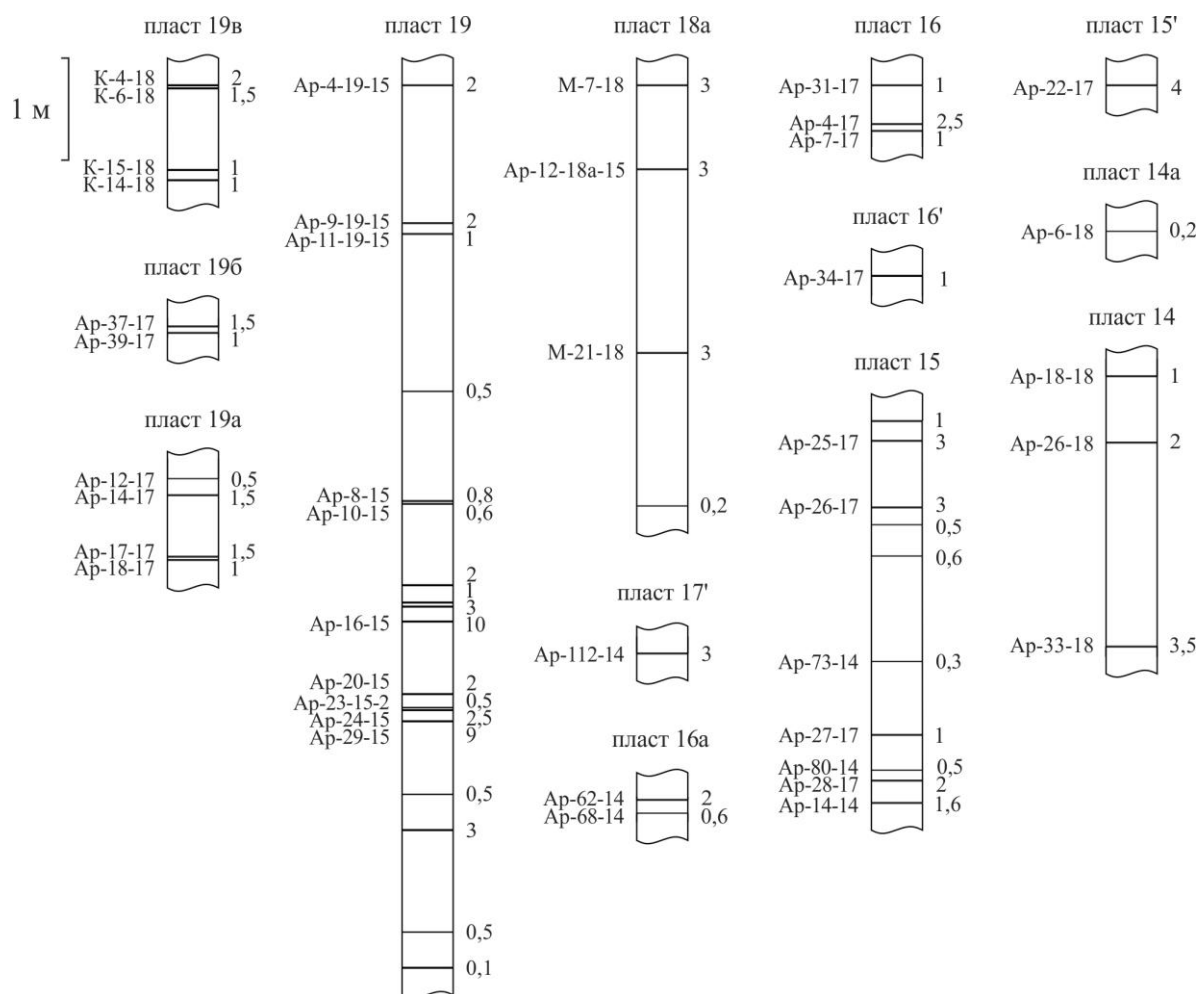


Рис. 4.3. Схема размещения тонштейнов в угольных пластах Бейского месторождения

**Изыхское месторождение.** В отложениях пермского времени в Изыхском месторождении также отмечается наличие тонштейнов. В угольных пластах месторождения в настоящее время их выявлено 18 (рис. 4.4). В большинстве угольных пластов установлено несколько тонштейнов, обычно 2-3. Мощность некоторых тонштейнов, закартированных в угольных пластах Изыхского месторождения, достигает 7-8 см. В среднем, тонштейны пермского возраста более мощные, чем карбоновые.

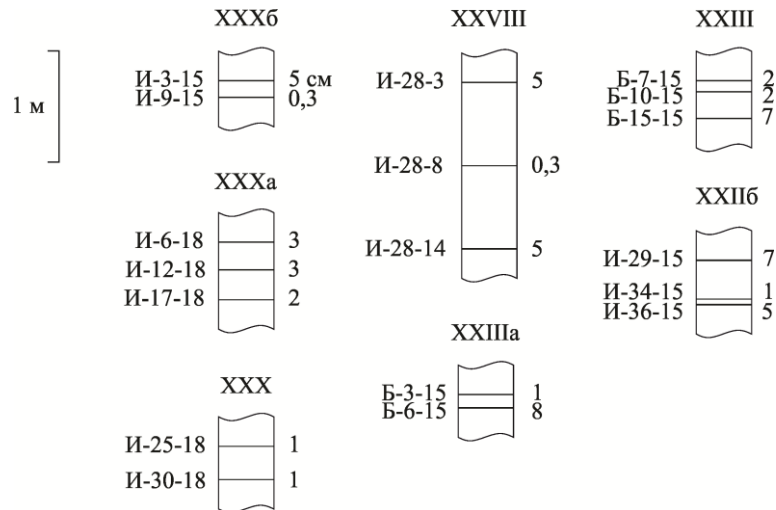


Рисунок. 4.4. Схема размещения тонштейнов в угольных пластах Изыхского месторождения

### Кузнецкий бассейн

Тонштейны Кузнецкого бассейна так же, как и тонштейны Минусинского бассейна хорошо диагностируются в разрезах пласта визуально. Мощность тонштейнов Кузбасса колеблется в пределах 1-7 см, большинство прослоев имеет мощность 4-7 см (рис. 4.5).

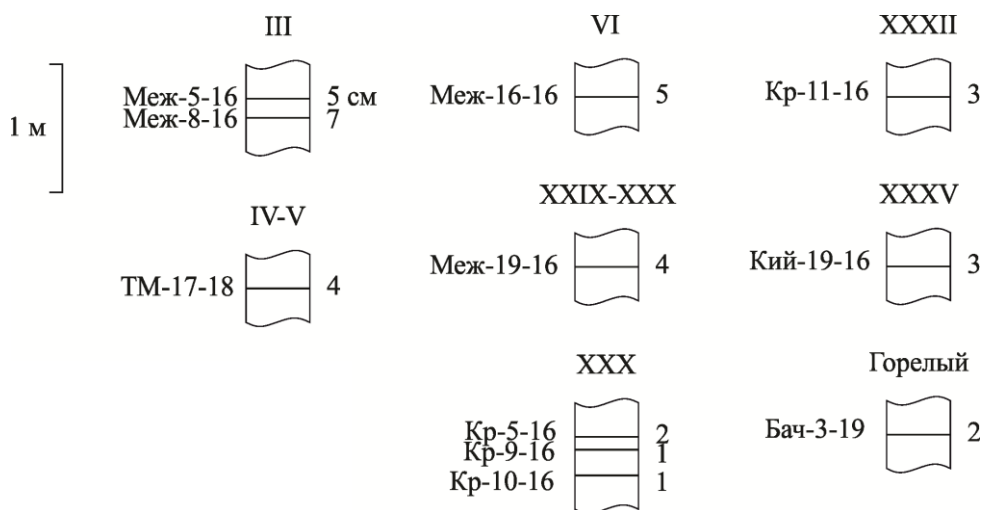


Рисунок. 4.5. Схема размещения тонштейнов в угольных пластах Кузнецкого бассейна

Это хорошо согласуется с мощностью тонштейнов того же возраста в Минусинском бассейне. Исследования показывают, что тонштейны, закартированные в угольных пластах пермского возраста Минусинского и Кузнецкого бассейнов, характеризуются несколько большей мощностью, по сравнению с тонштейнами карбонового возраста Минусинского бассейна.

Угольные пласты Кузнецкого бассейна обычно характеризуются наличием единичных тонштейнов. Лишь в угольном пласте XXX Кузнецкого бассейна обнаружено 3 тонштейна.

Приведенные данные свидетельствуют о наличии значительных количеств преобразованного пирокластического материала в виде тонштейнов в наиболее продуктивных угленосных отложениях пермского и карбонового возраста Минусинского и Кузнецкого бассейнов.

#### **4.2. Минеральный состав тонштейнов**

В ходе исследования минерального состава тонштейнов Минусинского и Кузнецкого бассейнов установлено, что каолинит является основным породообразующим минералом. Это согласуется с представлением о минеральном составе данного типа пород (Spears, 2012). Среди них выделяются разности, состоящие преимущественно из каолинита (70-100 %), а также партинги (породные прослои) смешанного состава. Смешанный состав тонштейнов характеризуется меньшим содержанием каолинита (70-45%) и повышенной долей других минералов.

К второстепенным минералам в составе тонштейнов относятся кварц, полевые шпаты, фторапатит, гойяцит и отдельные акцессорные минералы (циркон, монацит, ксенотим и др.). Основными эпигенетическими минералами являются сидерит, доломит, образовавшиеся в уже сформированных каолинитовых прослоях.

Состав изученных тонштейнов довольно однообразен и специфичен, а комплекс неглинистых минералов, включающий кварц, а также циркон и апатит является характерным для туфов Кузнецкого и Минусинского бассейнов в отложениях карбона и перми (Ван, 1972). Такой же комплекс минералов отмечался Л.А. Адмакиным для тонштейнов черногорской свиты Черногорского месторождения Минусинского бассейна (Адмакин, 1992). Тонштейны других регионов мира характеризуются аналогичным набором минералов. На основе анализа этих минеральных ассоциаций было высказано предположение, а в дальнейшем обоснована вулканогенная (апопепловая) природа тонштейнов (Bouroz, 1967; Bohor and Triplehorn, 1993; Spears, 2012; Dai et al., 2017).

**Кварц** - наиболее распространенный неглинистый минерал в составе тонштейнов. В изученных образцах содержание кварца колеблется от 2 до 15 %. Однако в большинстве прослоев оно не превышает 10 %. Кварц диагностируется преимущественно в виде угловатых, остроугольных зерен (рис. 4.6а).

Помимо кварца в составе исследованных тонштейнов обнаружен кристобалит и тридимит. Содержание кристобалита в тонштейнах изменяется от 2 до 9 %, тридимита - от 2 до 5 %.

Согласно литературным данным в составе тонштейнов часто диагностируется высокотемпературный кварц, морфологические особенности которого свидетельствуют о его вулканическом происхождении. К этим особенностям относятся:

1 – хорошо развитые идиоморфные кристаллы с бипирамидальными формами (Bohor and Triplehorn, 1993; Brownfield et al., 1999, Ward, 2016);

2 – кристаллы с коррозионными впадинами (Dai et al., 2017);

3 – острые осколки кристаллов, форма которых не характерна для терригенного материала, привнесенного водными потоками (Dai et al., 2017).

Кварц терригенного происхождения мог поступать из области сноса в слои вулканического пепла после того, как пирокластика попала в среду торфяного болота (Lyons et al., 1994). Терригенный кварц можно отличить от вулканогенного по форме зерен.

**Полевые шпаты**, как и кварц, часто встречаются в составе изученных тонштейнов. Содержание полевых шпатов в исследованных тонштейнах не превышает 5 %. Обычно зерна их сильно каолинизированы, что диагностируется по характерному развитию червеобразных кристалликов. Ряд зерен подвергается каолинизации лишь по внешнему контуру (рис. 4.6б).

Характерным представителем калиевых полевых шпатов в составе изученных тонштейнов является санидин. Этот минерал характерен для разновозрастных тонштейнам туфов Кузнецкого и Минусинского бассейнов (Ван, 1972).

Санидин является более устойчивым к растворению по сравнению с плагиоклазами. Наличие санидина может применяться для восстановления исходного состава пирокластического материала. Так, в работе, посвященной изучению тонштейнов в угольном пласте Сиднейского бассейна в Австралии, было выявлено наличие санидина в прослоях, сформированных из пирокластики от кислого до среднего состава (Zhao et al., 2012).

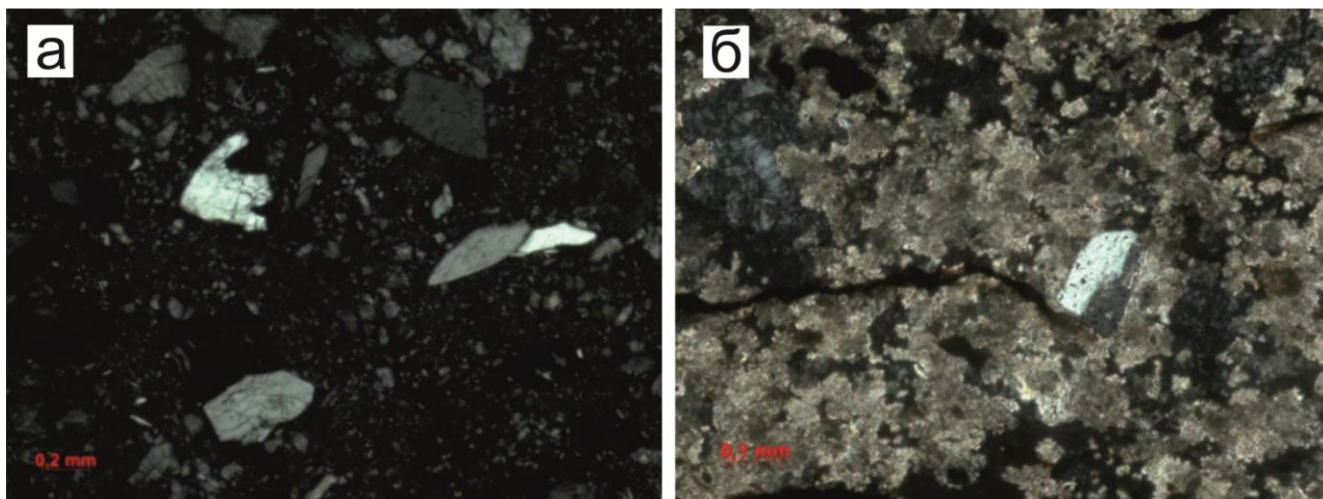


Рисунок 4.6. а – зерна кварца, тонштейн (Ар-9-19-15) из пласта 19 Бейского месторождения Минусинского бассейна; б – кристалл полевого шпата, тонштейн (Ч-4-15) из пласта Великан Черногорского месторождения Минусинского бассейна

*Циркон* также типичен для минерального состава исследованных тонштейнов. При электронно-микроскопических исследованиях кристаллы циркона обнаружены во всех изученных тонштейнах Кузнецкого и Минусинского бассейнов.

Циркон является чрезвычайно устойчивым к изменению и почти всегда присутствует в составе тонштейнов в виде идиоморфных кристаллов (Bohor and Triplehorn, 1993). В составе изученных тонштейнов также диагностируются цирконы преимущественно правильной формы. Вместе с тем, периодически встречаются корродированные кавернозные кристаллы (рис. 4.7а). Такая форма зерен может свидетельствовать о процессе интенсивного выщелачивания и преобразования исходного пирокластического материала в условиях торфяного болота. Подобные корродированные кристаллы циркона отмечены в углях Великобритании (Spears, Arbuzov, 2019).

Встречаются также округлые кристаллы цирконов, приобретшие такую форму при транспортировке в облаке пепла, либо представляющие собой ксенокристаллы частично поглощенных в магме цирконов (Spears, 2012). Эта версия подтверждена при исследовании бразильских тонштейнов, когда было установлено, что округлые зерна значительно старше остальных кристаллов (Guerra-Sommer et al., 2008).

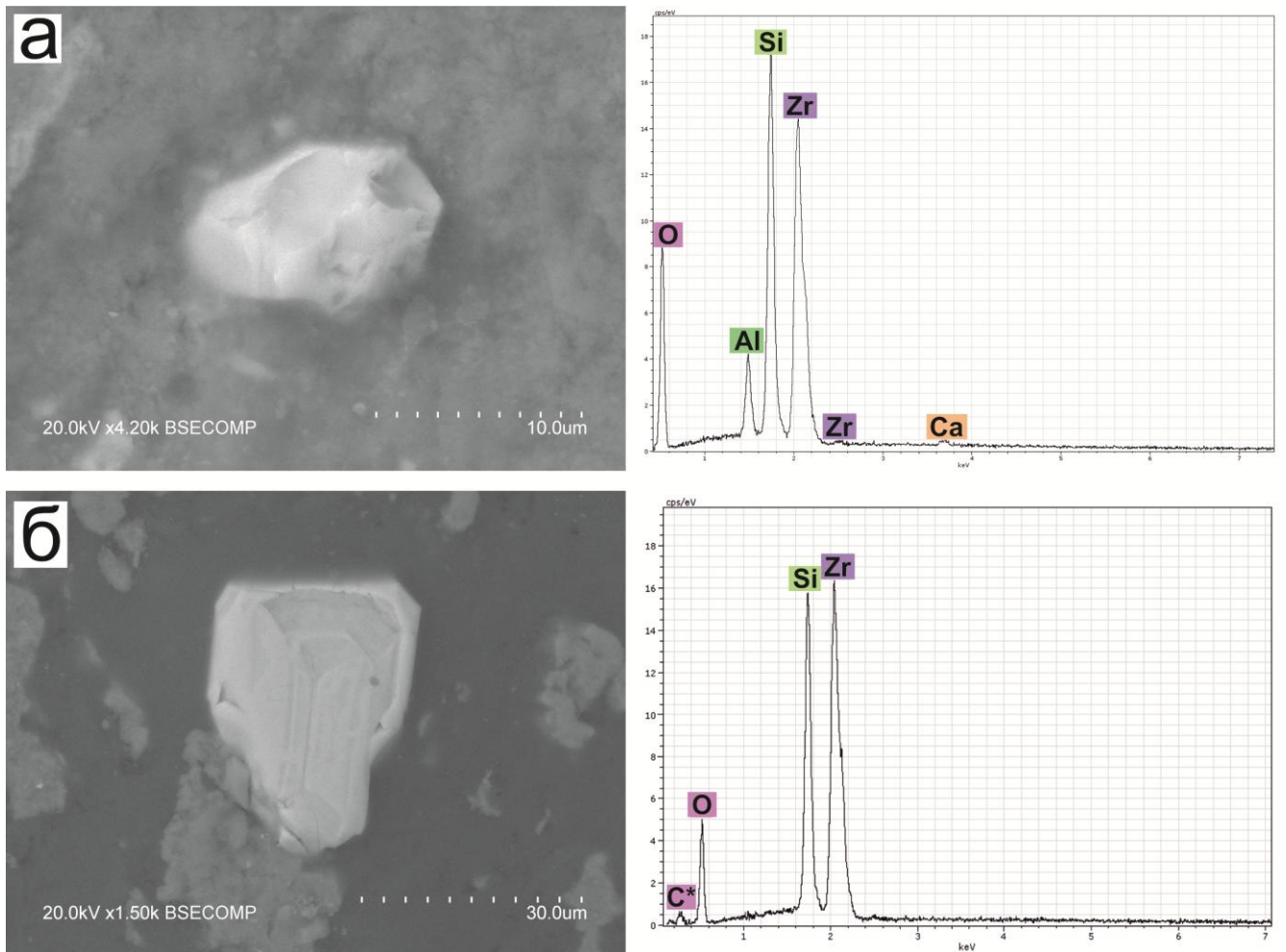


Рисунок 4.7. Кристаллы циркона в тонштейне (Дв-12-02) Черногорского месторождения Минусинского бассейна

**Фосфаты.** В составе изученных тонштейнов отмечается наличие таких фосфатов, как апатит и гоэцит. В единичных прослоях их концентрация достигает десятков процентов. Так в составе тонштейна из угольного пласта 16а Бейского месторождения Минусинского бассейна отмечается наличие гоэцита – 27 %. В тонштейне, найденном в угольном пласте Гигант-I Черногорского месторождения Минусинского бассейна, диагностируется наличие гоэцита (10 %) и апатита (26 %). При электронно-микроскопических исследованиях в составе тонштейнов удалось обнаружить удлиненные кристаллы апатита, форма которых позволяет предположить их вулканогенное происхождение (рис. 4.8).



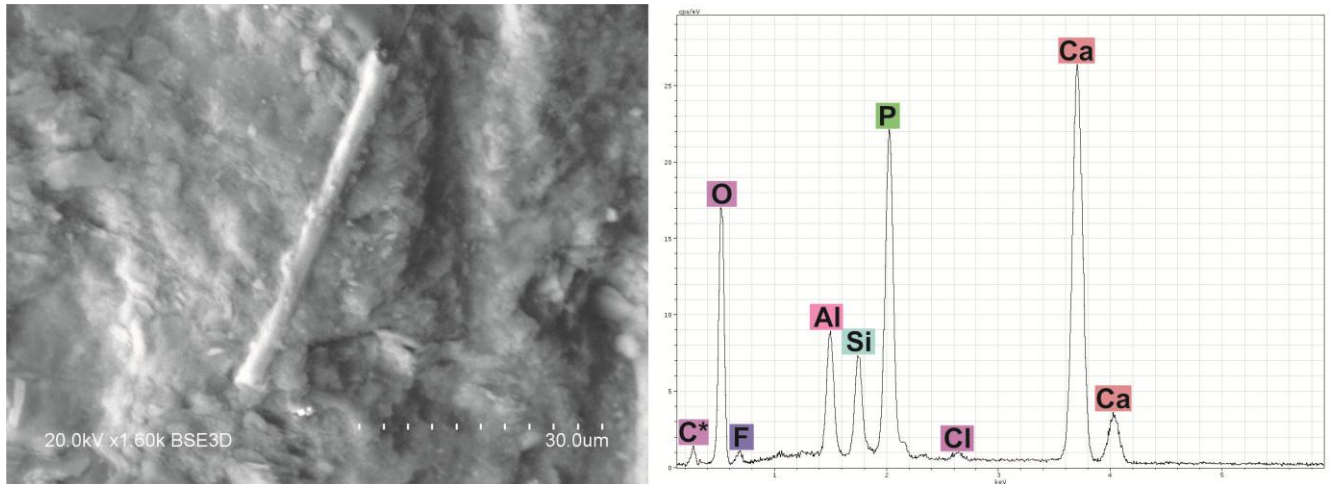


Рисунок 4.8. Удлиненный кристалл апатита в тонштейне Изыхского месторождения Минусинского бассейна

В составе тонштейнов часто диагностируется наличие апатита, а также минералов группы крадаллита, преимущественно гоацита (Hill, 1988b, Spears et al., 1988; Bohor and Triplehorn, 1993; Rao and Walsh, 1997; Kokowska-Pawłowska and Nowak, 2013). Наличие данных минералов может указывать на вулканогенную природу пород (Wilson et al., 1966; Loughnan, 1971a, 1971b; Brownfield et al., 2005a; Goodarzi et al., 1990, 2006; Hower et al., 1999a; Kilby, 1986; Mardon and Hower, 2004; Rao and Walsh, 1997; Zhao et al., 2012).

Вулканогенный апатит обычно диагностируется в виде идиоморфных и удлиненных зерен и может содержать флюидные включения (Bohor and Triplehorn, 1993; Spears, 2012). Такие кристаллы также найдены при микроминеральных исследованиях тонштейнов Кузнецкого и Минусинского бассейнов. В некоторых случаях кристаллы апатита разломаны в результате уплотнения (Spears, 2012). Аутигенный апатит обычно встречается в виде заполнения клеточных структур или в виде прожилков (Dai et al., 2015a; Ward et al., 1996; Ward, 2002, 2016).

**Каолинит.** Как уже было указано, каолинит является основным породообразующим минералом тонштейнов. В изученных тонштейнах каолинит встречается в нескольких модификациях: 1 – в виде кристаллов; 2 – в виде псевдоморфоз по слюдам и полевым шпатам; 3 – в виде скрытокристаллической основной массы.

Характерной особенностью тонштейнов, отличающей их от породных каолиновых прослоев терригенной природы, является распространение в них червеобразно изогнутых агрегатов каолинита – вермикул (рисунок 4.9). Такая форма отмечается во многих тонштейнах мира (Ruppert and Moore, 1993; Spears, 1971, 2012; Zhao et al., 2012; Dai et al., 2014a).

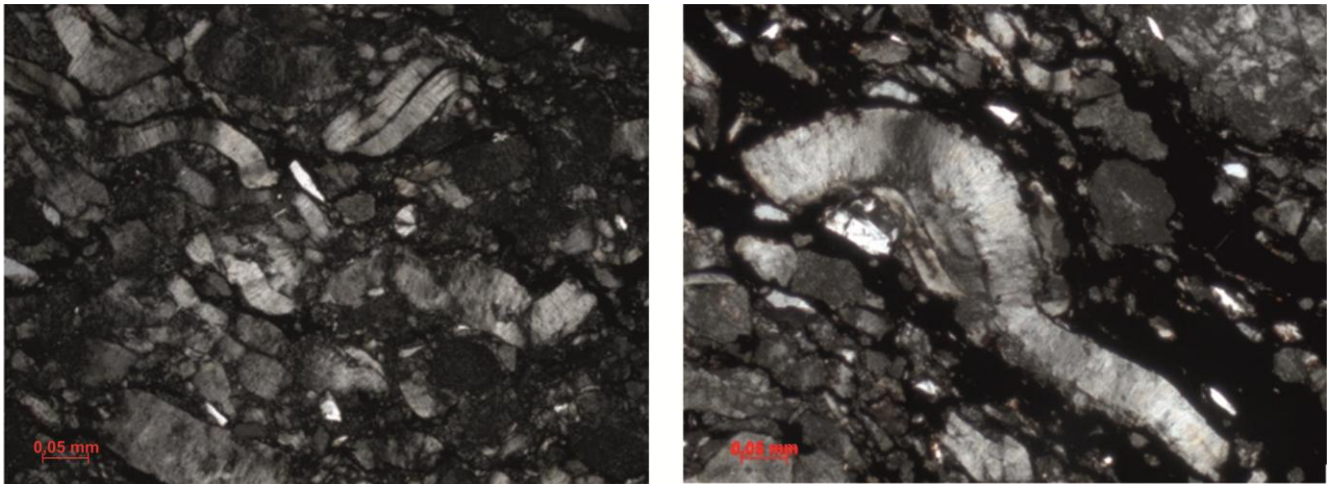


Рисунок 4.9. Изогнутые агрегаты каолинита (вермикулы)

В большинстве случаев каолинит является аутигенным и образуется в процессе преобразования вулканического стекла, полевых шпатов, амфиболов и пироксенов (Bohor and Triplehorn, 1993). Этому процессу способствуют такие факторы, как кислая среда торфяного болота, а также открытая поверхность воды (Garrels and Christ, 1965, Bohor and Triplehorn, 1993, Адмакин, 2002, Spears, 2012).

Слюды также являются многочисленным компонентом тонштейнов. Представлены они в основном биотитом, реже мусковитом. Листочки биотита находятся в различной степени преобразования. Многие из них в результате набухания имеют боченко- и веерообразные формы (рис. 4.10а).

Часто диагностируется большое количество пятен сидерита (рис. 4.10б).

При исследованиях тонштейнов из угольного пласта 19б Бейского месторождения Минусинского бассейна зарубежными исследователями был выявлен редкий минерал – железосодержащий магнезит ((Mg, Fe) CO<sub>3</sub>) (Thompson et al., 2021). О присутствии данного минерала в тонштейнах ранее не сообщалось. Исследователи высказали предположение о том, что данный минерал является аутигенным и сформировался путем преобразования Mg- и Fe-содержащих минералов вулканического пепла, с последующим переводом их в растворенное состояние.

В тонштейнах Бейского месторождения Восточно-Бейского разреза присутствуют гидрослюды. Это связано с более высокой степенью метаморфизации углей вмещающих тонштейны данного участка, чем углей того же месторождения на других участках.

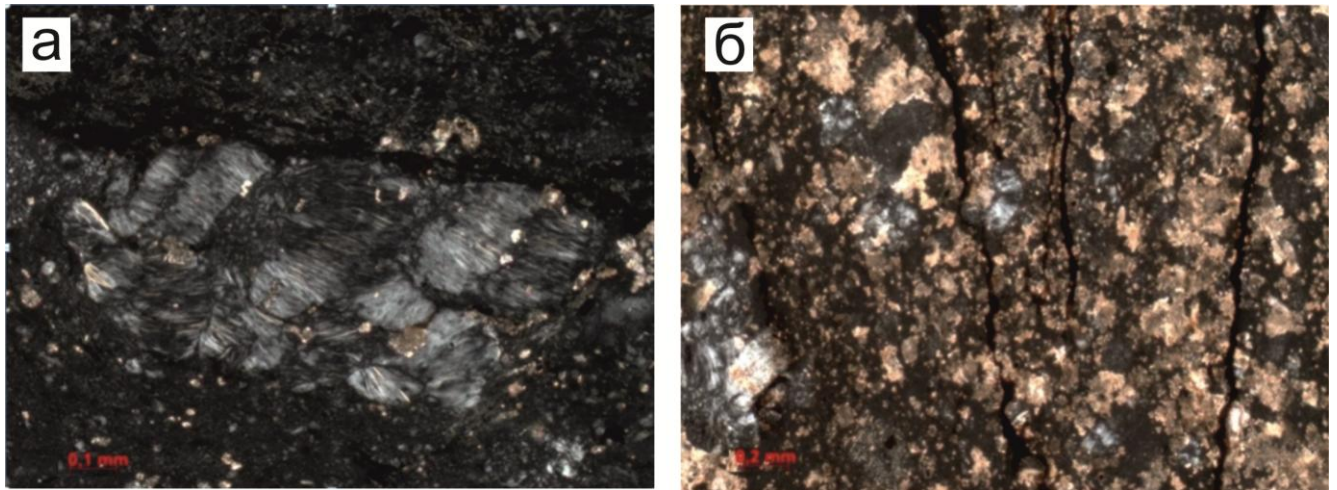


Рисунок 4.10. Петрографический состав тонштейново

а – апобититовый каолинит, тонштейн (Ч-8-15) из пласта Великан Черногорского месторождения; б – развитие сидерита по тонштейну: серые – кристаллы каолинита, желтовато-коричневый – сидерит, тонштейн (Ч-4-15) из пласта Великан Черногорского месторождения

### 4.3. Геохимические особенности тонштейнов

#### Макроэлементы

Согласно результатам химического анализа, содержание  $\text{SiO}_2$  в тонштейнах Минусинского и Кузнецкого бассейнов карбона и перми колеблется в широких пределах – от 12,77 до 69,93 % (табл. 4.1; табл. 4.2; табл. 4.3; табл. 4.4). Для тонштейнов Бейского и Черногорского месторождений Минусинского бассейна содержание кремнезема составляет 12,77-44,25 %, для Изыхского месторождения – 25,02-51,26 %. Содержание  $\text{SiO}_2$  для тонштейнов Кузнецкого бассейна колеблется в пределах 22,23-69,93 %.

Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  также изменяется в широком диапазоне – 9,05-35,58 %. Для тонштейнов Бейского и Черногорского месторождений содержание глинозема составило 9,90-35,58 %, для Изыхского – 9,05-32,97 %. Для тонштейнов Кузбасса концентрация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 12,6-33,51 %.

Отношение  $\text{SiO}_2$  к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (алюмокремниевый модуль, АМ) для каолинита составляет 1,18. Для исследуемых тонштейнов это соотношение изменяется от 0,70 до 4,63. Для тонштейнов Бейского и Черногорского месторождений Минусинского бассейна значение АМ составило 0,70-1,87, для Изыхского месторождения 1,24-4,26. Значение этого же модуля для тонштейнов Кузбасса составило 1,34-4,63.

На основе  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  среди изученных тонштейнов можно выделить разности близкие к каолиниту. В их число входят тонштейны, величина АМ которых колеблется в пределах 1,18-1,28. Также в составе некоторых тонштейнов отмечается повышенное содержание Ca, Mg и Fe.

Наличие повышенных содержаний этих элементов в тонштейнах мира отмечалось и другими исследователями.

Таблица 4.1. Химический состав тонштейнов Черногорского месторождения Минусинского бассейна, вес. %

Компоненты	ДВ-12-02	ДВ-17-02	Чер-4-17	Ч-34-15	Ч-4-15	Ч-44-15	Ч-39-15	Чер-7-17	Ч-29-15	Ч-42-15	Чер-6-17	Ч-45-15
SiO <sub>2</sub>	28,00	38,96	22,89	30,07	31,40	27,94	42,86	38,02	33,56	42,02	42,11	21,57
TiO <sub>2</sub>	0,16	0,86	0,98	0,78	0,80	0,18	0,34	0,59	2,08	0,29	1,42	0,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,42	31,05	16,08	24,83	24,91	17,34	23,56	30,87	27,16	28,70	29,25	20,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,05	0,27	3,79	0,93	6,77	2,80	1,29	0,83	0,68	1,40	0,50	1,01
MnO	0,05	0,01	0,11	0,01	0,12	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
MgO	0,47	0,15	5,63	0,28	3,80	0,97	0,75	0,24	0,22	0,59	0,11	0,36
CaO	0,13	1,51	19,39	0,79	5,33	0,23	0,10	0,10	0,20	0,15	0,08	9,59
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,31	0,12	0,20	0,09	0,29	0,28	0,19	0,20	0,18	0,17	0,24
K <sub>2</sub> O	0,05	0,11	0,22	0,08	0,21	0,25	0,55	0,18	0,12	0,37	0,11	0,19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	1,18	6,43	0,45	0,13	0,03	0,04	0,05	0,07	0,04	0,07	9,53
Ппп	46,48	25,34	24,04	40,81	25,78	49,83	30,21	28,09	35,24	25,47	25,31	35,69
Сумма	99,94	99,75	99,68	99,23	99,35	99,90	100,00	99,15	99,53	99,23	99,15	99,05
A <sup>d</sup> , %	53,1	75,4	73,5	60,2	74,8	49,9	70,9	71,5	66,9	74,3	73,0	66,0
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,25	1,25	1,42	1,21	1,26	1,61	1,82	1,23	1,24	1,46	1,44	1,04

Таблица 4.2. Химический состав тонштейнов Бейского месторождения Минусинского бассейна, вес. %

Компоненты	Ар-37-17	Ар-39-17	Ар-12-17	Ар-4-17	Ар-7-17	Ар-25-17	Ар-22-17	Ар-26-17	Ар-27-17	Ар-18-17	Ар-8-15	Ар-31-17
SiO <sub>2</sub>	41,41	40,58	41,34	31,13	40,29	38,33	40,79	36,23	42,18	24,19	44,25	43,46
TiO <sub>2</sub>	0,45	0,90	0,26	0,31	0,15	2,42	1,34	1,00	0,42	0,36	0,17	0,23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,58	33,71	31,75	26,20	29,85	31,40	33,01	29,18	32,22	20,09	30,53	33,96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,60	0,59	1,18	9,75	2,90	0,40	0,95	4,93	5,17	0,69	0,75	1,56
MnO	0,01	0,01	0,01	0,10	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
MgO	0,14	0,14	1,07	4,61	1,80	0,17	0,19	0,31	0,15	0,13	0,12	0,16
CaO	0,27	0,28	0,22	0,73	0,25	0,24	0,18	0,24	0,11	0,17	0,18	0,13
Na <sub>2</sub> O	0,06	0,11	0,08	0,12	0,15	0,08	0,09	0,08	0,08	0,06	0,17	0,11
K <sub>2</sub> O	0,08	0,13	0,19	0,11	0,22	0,15	0,38	0,18	0,18	0,05	0,90	0,22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,75	0,49	0,09	1,10	0,11	0,12	0,14	0,09	0,03	0,05	0,06	0,24
Ппп	19,69	22,26	23,27	25,33	23,46	25,90	21,94	27,08	18,52	53,42	22,05	18,89
Сумма	99,07	99,23	99,48	99,54	99,25	99,24	99,05	99,39	99,14	99,25	99,30	99,11
A <sup>d</sup> , %	80,6	78,0	76,8	75,8	77,2	73,8	78,0	73,0	82,1	48,1	77,9	81,4
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,16	1,20	1,30	1,19	1,35	1,22	1,24	1,24	1,31	1,20	1,45	1,28

Высокие значения потерь при прокаливании (ппп), установленные в большинстве тонштейнов, обусловлены присутствием в их составе в том или ином количестве органического вещества, накопившегося в процессе преобразования палеоупла и его превращения в тонштейн. В каолиновых тонштейнах с низким содержанием органического вещества ппп обычно не превышают 20 %.

Таблица 4.3. Химический состав тонштейнов Изыхского месторождения Минусинского бассейна, вес. %

Компоненты	И-6-18	И-12-18	И-3-15	И-9-15	И-30-18	И-29-15	И-34-15	И-14-15	Б-3-15	Б-6-15	Б-7-15	Б-10-15
SiO <sub>2</sub>	38,6	39,3	25,02	36,63	45,3	39,87	39,20	34,91	42,84	46,51	45,68	47,43
TiO <sub>2</sub>	0,49	0,59	0,81	0,21	0,25	0,35	0,35	0,22	1,06	0,26	0,23	0,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,1	16,4	20,11	25,98	13,5	29,44	31,39	19,15	28,47	26,43	30,58	32,97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,48	0,81	0,62	0,85	0,69	4,76	0,61	3,21	3,53	6,77	5,25	1,25
MnO	0,010	0,011	0,006	0,005	0,005	0,02	0,01	0,09	0,02	0,03	0,01	0,01
MgO	0,17	0,20	0,36	0,43	0,17	0,28	0,23	1,38	1,30	2,34	1,11	0,92
CaO	6,18	3,61	17,72	2,26	0,26	0,19	0,42	16,65	0,94	1,16	0,53	0,46
Na <sub>2</sub> O	0,16	0,18	0,38	0,45	0,19	0,27	0,08	0,29	0,21	0,30	0,15	0,15
K <sub>2</sub> O	0,33	0,85	0,55	0,82	2,54	0,72	0,45	0,32	0,60	1,19	0,41	0,44
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,86	2,16	13,58	2,16	0,10	0,04	0,05	0,19	0,05	0,18	0,03	0,03
Ппп	36,4	35,6	15,35	28,8	36,5	22,9	26,6	21,1	19,7	13,7	15,1	15,2
Сумма	99,8	99,7	95,3	99,1	99,5	99,1	99,4	99,1	99,3	99,4	99,2	99,1
A <sup>d</sup> , %	59,1	60,3	86,1	71,6	59,9	77,2	73,1	87,1	79,8	86,0	84,9	84,7
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,95	2,40	1,24	1,41	3,36	1,35	1,25	1,82	1,50	1,76	1,49	1,44

Таблица 4.4. Химический состав тонштейнов Кузнецкого бассейна, вес. %

Компоненты	Меж-5-16	Меж-16-16	Меж-19-16	Кр-5-16	Кр-9-16	Кр-10-16	Кр-11-16	Меж-8-16	Кий-12-16	Кий-22-16
SiO <sub>2</sub>	43,99	22,30	59,43	46,11	35,97	43,34	46,88	46,54	49,66	70,06
TiO <sub>2</sub>	0,64	0,48	0,76	0,46	0,57	0,43	0,66	0,89	0,59	0,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,77	16,64	17,65	32,45	24,89	30,37	33,51	14,05	23,47	16,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,17	0,44	1,80	1,11	0,93	1,35	0,75	11,43	0,81	1,03
MnO	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,21	0,01	0,01
MgO	0,62	0,19	0,64	0,34	0,38	0,84	0,38	1,50	0,43	0,70
CaO	0,19	0,37	0,33	0,53	0,41	0,48	0,47	1,63	0,38	0,29
Na <sub>2</sub> O	1,92	0,44	0,18	0,38	0,25	0,27	0,33	1,03	1,48	1,69
K <sub>2</sub> O	1,83	0,49	2,16	1,40	1,15	1,22	5,56	1,72	1,48	2,85
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,06	0,10	0,05	0,06	0,05
Ппп	35,93	57,78	16,24	16,17	34,81	20,65	10,35	19,89	20,66	5,44
Сумма	99,15	99,24	99,30	99,04	99,45	99,07	99,03	99,34	99,04	99,25
A <sup>d</sup> , %	64,9	42,8	83,9	85,8	66,8	81,2	90,9	80,8	79,3	95,5
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,44	1,34	3,37	1,42	1,45	1,43	1,40	3,31	2,12	4,27

В работе по обоснованию природы тонштейнов и их аналогов в углях Д.А. Спирс показал потерю SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O при преобразовании вулканического пепла в тонштейн на основе анализа включений вулканического стекла в кварце из одного и того же тонштейна. Потеря этих элементов увеличивает концентрацию Al в 2,95 раза (Спирс, 2012). Потеря этих элементов в процессе преобразования пирокластического материала делает невозможным использование традиционной диаграммы TAS для восстановления состава пирокластического материала, из которого сформировались тонштейны.

### Микроэлементы

По сравнению со средним составом глинистых сланцев изученные тонштейны в целом отличаются повышенным содержанием РЗЭ, Zn, Ga, Sr, Zr, Nb, Y, Sn, Ba, Hf, Ta, W, Pb, Th, U. В то же время концентрация микроэлементов в изученных тонштейнах не однородна, что может быть связано с различным составом пирокластического материала.

Среди тонштейнов выделяются разности с аномально высоким содержанием редких металлов. Так, в некоторых из партингов их концентрация достигает следующих величин:  $\Sigma$ РЗЭ - 686 г/т, Y – 120 г/т, Zr – 374 г/т, Nb – 86 г/т, Hf – 13 г/т, Ta – 5 г/т, Th – 130 г/т, U – 36 г/т.

Также среди изученных тонштейнов выделяется группа прослоев, обогащенных Sr, Ba и P. В их минеральном составе диагностируются фосфаты кальция (апатит и гояцит). Подобные прослои встречаются преимущественно среди тонштейнов карбонового возраста. Тонштейны с такими особенностями диагностировались в карбоновых углях Европы (Kokowska-Pawłowska, Nowak, 2013; Spears, Arbutov, 2019).

Ниже, в таблицах 4.5-4.8 в качестве примера приведены содержания химических элементов в тонштейнах Минусинского и Кузнецкого бассейнов. Для наглядности химический состав изученных тонштейнов сопоставляется с кларком глинистых сланцев.

Согласно данным таблиц 4.5-4.8, изученные тонштейны Минусинского и Кузнецкого бассейнов различаются по содержаниям химических элементов. Различные концентрации химических элементов в изученных тонштейнах, могут свидетельствовать о разном составе пирокластического материала, из которого сформировались прослои. Из этого следует, что высокие концентрации Th характерные для вулканогенных пород кислого состава, могут быть индикаторами для тонштейнов сформированных из пирокластички идентичного состава. Высокие содержания Sc и V, характерные для пород основного состава, также могут свидетельствовать об участии пирокластички основного состава в формировании тонштейнов. Важной особенностью является уменьшение концентрации Sc и V в вулканогенных породах в соответствии с изменением состава от кислых к средним и от средних к основным. Такая закономерность также могут быть характерными индикаторами состава пирокластического материала сформировавшего тонштейны.

Среди изученных тонштейнов особо выделяются прослои, в составе которых отмечается высокие концентрации Ta, Nb, Zr, Hf, РЗЭ. Аномальные концентрации этих элементов могут свидетельствовать об участии щелочной пирокластички при формировании тонштейнов.

Однако особенностей химического состава тонштейнов недостаточно для достоверной реконструкции исходного состава преобразованной пирокластички. Для этих целей необходим

комплексный подход включающий в себя критерии идентификации пирокластического материала.

**Вывод.** Установлено, что изученные тонштейны Минусинского и Кузнецкого бассейнов имеют отличительные минералогические и геохимические особенности, которые позволяют идентифицировать их как преобразованную вулканогенную пирокластику. В их составе преобладает каолинит. Менее распространены кварц, кристобалит, тридимит, фосфаты, полевые шпаты и отдельные акцессорные минералы (циркон, монацит, ксенотим). Встречаются сидерит и доломит.

По химическому составу преобладают тонштейны, близкие к составу каолинита. Реже встречаются фосфатные тонштейны с содержанием  $P_2O_5$  до 16,99 %. Редко встречаются тонштейны, обогащенные эпигенетическими карбонатами, с повышенным содержанием Ca, Mg и Fe.

Реликтовые структуры и типы псевдоморфных минералов, диагностируемые в тонштейнах, являются показателем того, что изученные тонштейны сформировались из пеплового материала, поступившего в палеоторфяник. Однако минеральный состав тонштейнов не позволяет реставрировать исходный состав пеплового материала из-за практически полного преобразования в агрессивной среде торфяного болота.

Таблица 4.5. Содержание химических элементов в тонштейнах Черногорского месторождения Минусинского бассейна, г/т

Элементы	Кларк глинистых сланцев (Григорьев, 2002)	ДВ-12-02	ДВ-17-02	Чер-4-17	Ч-34-15	Ч-4-15	Ч-44-15	Ч-39-15	Чер-7-17	Ч-29-15	Ч-42-15	Чер-6-17	Ч-45-15
Be	2,80	1,47	1,17	2,26	1,01	1,02	0,87	0,72	0,54	0,28	0,53	1,24	4,30
Sc	15,0	1,19	3,83	48,9	6,18	9,74	3,65	3,39	3,40	12,8	3,13	9,19	44,4
V	120	6,20	7,97	84,2	35,8	6,54	21,8	9,06	11,4	20,2	16,8	26,8	12,4
Cr	76,0	35,5	21,5	45,0	97,1	13,9	71,0	15,4	18,2	14,2	37,6	80,3	19,4
Co	19,0	16,6	5,90	36,7	7,66	3,96	13,1	1,15	0,92	1,31	2,55	0,82	5,56
Ni	47,0	41,2	76,6	84,3	31,2	14,9	29,6	10,4	11,0	8,26	13,3	18,3	30,6
Cu	36,0	-	-	50,5	-	-	-	-	57,6	49,6	-	101	-
Zn	52,0	33,2	21,5	94,2	36,3	83,1	25,9	36,1	22,9	50,0	19,8	48,4	17,5
Ga	16,0	45,4	48,4	19,2	18,4	21,6	11,0	41,4	42,6	39,1	25,4	112	26,9
As	9	-	-	20,5	0,82	20,4	24,6	2,56	2,86	0,72	3,70	1,00	5,01
Rb	130	3,17	3,46	5,44	21,6	5,40	13,2	4,81	8,39	5,09	15,5	5,30	8,04
Sr	240	98	865	1367	69,7	152	94	160	140	142	61	189	6337
Y	31,0	8,4	48,9	92,5	39,3	61,3	26,8	75,2	22,9	9,8	29,1	43,4	406
Zr	190	206	126	109	116	95	119	112	263	56	177	542	79
Nb	11,0	1,86	5,55	10,37	4,43	4,93	2,00	6,77	30,3	8,26	3,14	36,7	1,45
Mo	1,6	2,37	1,83	2,73	1,41	1,18	1,10	1,65	-	1,09	1,14	-	0,97
Cd	1,0	0,52	0,68	0,33	1,90	0,43	0,93	1,08	1,09	0,81	1,01	1,09	0,38
Sn	3,5	9,8	5,63	1,58	2,51	4,75	1,19	4,36	9,45	3,12	3,21	10,33	3,21
Sb	1,0	-	-	0,98	0,01	0,33	0,34	0,61	0,59	0,04	0,30	0,52	1,68
Cs	10,0	0,17	0,20	0,13	1,45	0,23	0,73	0,29	1,74	0,32	1,96	1,02	0,45
Ba	460	162	614	698	190	1278	179	401	389	721	178	644	10300
La	48,0	8,6	65,7	57,9	93,9	119	94,4	6,59	63,0	5,10	98,0	124	151
Ce	75,0	26,7	118	104	116	250	173	26,7	141	19,0	166	253	303
Pr	10,0	3,1	13,1	11,8	17,6	29,8	18,7	5,02	15,2	2,45	17,2	27,2	39,9
Nd	36,0	14,8	46,7	47,1	63,9	112	65,1	24,9	53,2	11,8	60,5	96,7	191
Sm	8,0	4,1	11,1	9,18	11,4	20,6	11,0	8,70	9,71	3,40	9,92	18,9	50,3
Eu	1,2	0,54	1,86	3,03	2,09	2,19	1,82	1,95	1,12	0,71	1,67	2,82	12,3
Gd	5,8	3,0	11,9	12,0	9,85	17,3	9,19	9,92	8,38	2,68	8,41	15,3	66,4
Tb	0,80	0,45	1,69	1,92	1,34	2,33	1,12	1,83	1,10	0,37	1,04	2,08	10,0
Dy	4,4	2,49	7,63	11,9	7,85	11,6	5,13	10,9	6,13	2,28	5,74	12,9	61,3
Ho	0,70	0,32	1,63	2,55	1,47	2,42	0,93	2,44	1,04	0,34	1,12	2,33	12,2
Er	1,90	1,11	3,81	7,31	3,70	6,56	2,00	6,50	2,79	1,57	3,00	6,45	30,5
Tm	0,60	0,16	0,49	0,93	0,60	0,86	0,28	0,99	0,42	0,20	0,39	0,86	3,63
Yb	2,50	1,05	2,76	5,39	3,98	5,13	1,52	5,55	2,55	1,25	2,74	6,34	19,5
Lu	0,40	0,15	0,45	0,80	0,53	0,80	0,25	0,77	0,36	0,19	0,36	0,86	2,55
Hf	5,0	6,8	3,7	4,2	3,1	3,5	3,2	3,2	6,0	2,6	5,2	5,1	1,5
Ta	1,4	3,4	2,1	0,02	1,6	2,7	0,02	0,02	5,1	1,3	1,5	1,4	0,02
W	2,6	1,15	3,79	0,99	1,69	1,97	1,32	2,07	6,14	2,23	2,14	10,6	1,19
Au	0,0065	-	-	0,0017	0,0121	0,0329	0,0313	0,0503	0,0065	0,0326	0,0287	0,0049	0,0257
Hg, мг/т	89	967	753	94	92	175	196	164	60	51	418	146	130
Pb	14,0	29,3	19,7	17,3	9,6	38,6	10,9	9,9	19,8	9,4	31,5	89,4	27,4
Th	10,0	148	26,1	7,0	10,9	21,7	8,1	7,9	37,2	6,6	23,8	50,9	8,7
U	4,5	4,1	1,7	2,3	2,8	5,5	3,2	5,7	10,7	1,6	8,6	5,9	1,1
∑РЗЭ	195	67	287	276	385	582	384	113	306	51	376	570	952

\* – содержание микроэлементов пересчитано на безугольную массу



Таблица 4.6. Содержание химических элементов в тонштейнах Бейского месторождения Минусинского бассейна, г/т

Элементы	Кларк глинистых сланцев (Григорьев, 2002)	Ар-37-17	Ар-39-17	Ар-12-17	Ар-4-17	Ар-7-17	Ар-25-17	Ар-22-17	Ар-26-17	Ар-27-17	Ар-18-17	Ар-8-15	Ар-31-17
Be	2,80	2,2	1,58	1,5	1,39	1,07	1,0	1,5	0,64	0,33	2,3	0,69	0,79
Sc	15,0	10,2	11,7	10,9	18,0	10,8	17,7	8,0	6,7	5,30	5,0	12,8	13,3
V	120	18,0	24,1	27,8	6,78	4,14	37,4	19,0	8,4	6,73	12,1	-	7,8
Cr	76,0	25,6	27,7	22,5	10,6	10,0	26,7	28,3	25,8	23,2	10,5	0,6	27,2
Co	19,0	1,9	3,13	6,4	3,89	2,90	8,4	3,2	0,58	0,60	5,6	0,28	6,1
Ni	47,0	10,9	20,5	20,3	16,3	9,13	9,0	12,0	6,0	6,79	21,9	3,2	17,1
Cu	36,0	37,6	25,6	28,0	16,3	13,7	49,5	22,7	27,5	66,2	16,9	6,4	26,9
Zn	52,0	150	858	24,2	146	35,1	94,8	83,6	163	24,9	15,4	11,0	208
Ga	16,0	51,7	35,6	43,3	33,1	25,1	40,1	40,8	37,1	38,1	48,6	45,9	37,4
As	9	1,2	-	2,0	16,3	4,40	2,5	1,3	2,5	1,22	14,1	2,5	24,8
Rb	130	2,9	4,45	5,6	3,77	4,96	4,5	9,9	5,6	5,73	2,6	21,0	8,7
Sr	240	3038	1319	69	5855	372	158	499	263	41,2	198	97	1071
Y	31,0	25,6	18,3	29,1	75,6	39,3	16,2	11,2	32,7	11,4	37,8	9,8	37,9
Zr	190	163	107	145	114	117	141	374	148	248	279	233	129
Nb	11,0	9,6	10,2	3,8	5,05	2,16	10,8	36,4	16,5	4,26	11,6	1,0	2,1
Mo	1,6	-	-	1,4	0,66	0,66	-	-	-	-	3,3	0,01	-
Cd	1,0	0,57	0,60	0,20	0,56	0,35	0,59	0,63	2,02	0,23	0,23	0,26	0,81
Sn	3,5	5,3	4,84	6,5	5,81	3,16	4,3	6,5	5,0	2,94	7,7	1,9	4,5
Sb	1,0	0,81	-	1,08	0,74	0,66	0,64	1,06	0,66	0,54	0,84	0,11	0,57
Cs	10,0	0,27	0,52	0,43	0,18	0,34	0,63	0,77	0,94	0,76	0,12	0,20	1,30
Ba	460	520	304	122	1551	299	527	285	334	124	180	612	817
La	48,0	126	105	72,7	128	18,2	18,1	97,3	64,0	43,4	104	19,8	60,0
Ce	75,0	259	157	163	274	38,8	42,4	232	171	85,9	238	44,9	141
Pr	10,0	29,3	16,1	18,2	31,0	4,39	5,4	24,4	21,4	9,58	26,4	4,8	14,9
Nd	36,0	109	61,9	69,8	118	15,2	23,7	86,2	82,7	35,9	90,1	17,7	55,8
Sm	8,0	22,3	11,5	12,1	23,8	3,10	4,1	13,4	18,0	6,27	17,7	2,9	12,0
Eu	1,2	3,7	2,63	1,9	2,92	0,41	1,1	1,8	2,9	1,10	2,0	0,54	2,5
Gd	5,8	22,0	12,4	9,9	22,9	3,21	4,0	8,3	13,6	4,91	14,3	2,5	11,5
Tb	0,80	2,4	1,20	1,4	3,04	0,63	0,61	0,99	1,6	0,64	1,9	0,38	1,5
Dy	4,4	10,8	5,99	7,6	17,5	5,32	3,6	5,0	9,0	3,14	10,7	2,2	8,3
Ho	0,70	1,42	0,86	1,21	2,93	1,24	0,69	0,97	1,48	0,55	1,53	0,41	1,39
Er	1,90	2,8	1,93	3,62	7,66	4,63	2,4	2,6	4,5	1,33	4,07	1,19	3,9
Tm	0,60	0,23	0,20	0,44	0,83	0,69	0,30	0,37	0,57	0,21	0,51	0,18	0,48
Yb	2,50	1,3	1,15	3,0	5,07	5,65	2,0	2,3	3,8	1,13	3,3	1,3	3,5
Lu	0,40	0,14	0,14	0,40	0,61	0,76	0,31	0,31	0,55	0,18	0,40	0,17	0,41
Hf	5,0	5,6	5,33	5,4	5,54	6,06	3,8	10,5	5,2	6,80	10,6	5,1	3,7
Ta	1,4	3,2	1,98	0,92	1,13	0,60	0,96	4,1	2,4	1,18	3,2	0,68	0,86
W	2,6	3,1	3,41	0,68	0,75	0,35	3,6	5,2	4,2	3,62	0,57	0,37	2,7
Au	0,0065	0,0076	0,0088	0,0047	0,0026	0,0026	0,0018	0,0067	0,025	0,0001	0,040	<0,002	0,051
Hg, мг/т	89	0,25	-	0,26	-	-	0,093	0,096	0,22	-	0,27	0,032	0,33
Pb	14,0	82,6	77,6	46,0	48,5	28,6	44,7	80,6	54,2	13,9	59,0	40,5	74,4
Th	10,0	145	43,5	92,0	98,9	23,1	8,8	52,8	27,0	7,90	130	19,7	93,8
U	4,5	12,4	11,4	13,4	19,3	3,42	6,7	36,8	16,2	6,88	24,4	6,0	9,9
∑РЗЭ	195	590	378	365	638	102	109	476	395	194	515	99	317

\* – содержание микроэлементов пересчитано на безугольную массу

Таблица 4.7. Содержание химических элементов в тонштейнах Изыхского месторождения Минусинского бассейна, г/т

Элементы	Кларк глинистых сланцев (Григорьев, 2002)	И-6-18	И-12-18	И-3-15	И-9-15	И-30-18	И-29-15	И-34-15	И-36-15	Б-3-15	Б-6-15	Б-7-15	Б-10-15
Be	2,80	2,61	2,89	2,36	1,10	4,34	0,75	0,93	2,25	0,54	0,71	0,45	0,44
Sc	15,0	7,70	5,00	14,7	4,40	1,80	2,40	3,20	5,10	7,10	11,0	4,50	3,10
V	120	25,3	20,4	12,1	5,74	17,3	8,92	17,7	28,9	8,87	9,54	7,28	4,06
Cr	76,0	51,6	24,7	14,8	22,5	39,6	34,8	15,0	59,1	18,8	13,4	68,1	23,3
Co	19,0	5,31	2,40	1,78	1,52	3,30	17,4	54,3	20,1	19,9	8,45	1,19	0,59
Ni	47,0	27,0	17,8	22,5	24,8	13,1	39,5	106	43,1	131	51,0	24,3	16,1
Cu	36,0	116	36,8	79,6	32,4	22,9	85,2	39,1	138	61,7	66,0	128	51,2
Zn	52,0	12,1	50,1	72,4	69,1	101	15,0	11,5	32,9	19,9	114	8,40	3,70
Ga	16,0	35,1	42,6	15,9	14,3	33,8	36,0	60,4	37,3	24,0	24,7	22,2	26,0
As	9	0,85	0,88	-	-	0,84	-	-	-	-	-	-	-
Rb	130	13,2	28,8	13,7	16,8	86,6	16,9	13,3	37,0	14,9	27,4	15,0	13,2
Sr	240	273	221	10460	4552	93,5	69,0	47,8	130	48,7	64,7	57,4	45,8
Y	31,0	118	128	87,7	20,5	41,5	7,26	17,7	7,71	9,39	44,7	5,41	5,08
Zr	190	248	346	106	112	413	276	327	555	204	215	131	112
Nb	11,0	11,0	8,00	6,5	3,08	14,1	30,8	15,2	27,4	16,5	10,9	4,01	4,11
Mo	1,6	1,72	1,29	1,58	2,01	1,69	6,92	2,61	14,6	2,37	2,28	6,14	0,98
Cd	1,0	1,33	0,77	0,36	0,44	0,61	0,21	0,40	0,75	0,24	0,34	0,38	0,55
Sn	3,5	7,68	7,07	4,78	14,8	8,84	12,5	15,0	10,7	6,00	6,54	5,65	4,41
Sb	1,0	0,46	0,37	-	-	0,44	-	-	-	-	-	-	-
Cs	10,0	0,88	1,32	0,55	0,88	1,35	0,81	0,88	1,20	1,01	1,18	1,35	0,93
Ba	460	342	437	5709	2419	1015	166	105	177	305	355	131	197
La	48,0	35,6	18,9	37,9	57,1	109	33,6	106	38,2	27,1	106	39,6	46,8
Ce	75,0	78,6	44,7	78,6	115	241	60,7	205	103	56,3	213	74,7	89,9
Pr	10,0	8,71	5,41	9,53	12,0	27,3	5,87	21,2	10,5	6,32	24,5	7,59	9,79
Nd	36,0	34,7	24,1	38,3	41,7	105	19,1	72,1	35,4	21,6	92,5	28,4	33,8
Sm	8,0	10,0	7,36	8,64	7,68	19,1	3,07	11,8	6,61	3,93	16,6	4,01	5,38
Eu	1,2	1,52	1,43	2,26	0,63	1,59	0,37	0,92	0,97	0,56	1,67	0,42	0,50
Gd	5,8	11,8	13,0	9,64	6,62	15,8	2,49	9,80	4,14	3,04	15,3	3,01	3,73
Tb	0,80	1,74	1,58	1,41	0,91	1,58	0,32	1,21	0,65	0,42	1,88	0,37	0,49
Dy	4,4	11,5	11,6	9,93	4,85	8,66	1,92	5,43	2,99	1,99	10,4	1,61	1,91
Ho	0,70	2,50	2,57	2,38	0,84	1,40	0,38	0,74	0,66	0,34	1,73	0,25	0,29
Er	1,90	7,99	8,59	7,77	2,22	3,69	1,22	2,12	1,46	1,07	5,36	0,60	0,66
Tm	0,60	1,28	1,40	1,15	0,29	0,44	0,14	0,28	0,22	0,15	0,65	0,09	0,09
Yb	2,50	8,03	8,62	7,95	1,77	3,25	0,97	1,58	1,25	1,13	4,47	0,68	0,65
Lu	0,40	1,27	1,21	1,27	0,26	0,42	0,15	0,26	0,21	0,15	0,63	0,10	0,13
Hf	5,0	7,65	8,10	3,34	9,23	8,22	9,03	13,3	12,2	19,6	10,5	7,93	5,50
Ta	1,4	2,96	3,33	0,68	3,57	5,18	4,24	5,94	4,74	3,39	2,06	2,33	1,70
W	2,6	0,75	0,47	2,33	1,64	0,80	10,1	3,03	3,11	5,80	1,69	2,85	2,80
Au	0,0065	0,0026	0,0025	-	-	0,0026	-	-	-	-	-	-	-
Pb	14,0	52,6	59,6	21,7	66,9	31,7	79,7	43,4	57,2	63,7	44,0	86,3	52,0
Th	10,0	27,7	24,6	10,8	56,9	11,6	37,7	59,9	16,1	37,0	22,0	15,2	12,3
U	4,5	6,19	7,00	3,80	2,59	3,46	14,0	18,9	41,4	10,9	7,96	3,25	2,39
ΣPЗЭ	195	215	150	217	252	538	130	438	206	124	495	161	194

\* – содержание микроэлементов пересчитано на безугольную массу

Таблица 4.8. Содержание химических элементов в тонштейнах Кузнецкого бассейна, г/т

Элементы	Кларк глинистых сланцев (Григорьев, 2002)	Меж-5-16	Меж-16-16	Меж-19-16	Кр-5-16	Кр-9-16	Кр-10-16	Кр-11-16	Меж-8-16	Кий-12-16	Кий-22-16
Be	2,80	2,72	4,12	1,61	3,56	4,85	4,14	2,47	0,86	4,59	2,02
Sc	15,0	16,9	12,5	12,9	6,85	9,72	7,36	10,5	17,3	12,6	15,5
V	120	79,3	8,50	63,7	11,5	16,1	12,5	35,1	82,2	39,8	79,5
Cr	76,0	88,3	13,4	55,9	7,67	15,6	9,37	11,1	84,0	29,0	56,7
Co	19,0	16,5	1,01	1,95	2,09	2,87	3,43	8,66	2,27	15,2	2,07
Ni	47,0	28,6	14,3	7,64	5,86	12,8	6,78	20,2	15,3	22,1	7,18
Cu	36,0	66,5	46,8	42,5	30,5	25,1	34,3	13,7	49,1	27,7	32,9
Zn	52,0	47,2	112	32,6	570	183	676	144	67,9	17,7	41,5
Ga	16,0	20,6	66,8	15,9	32,5	30,0	32,6	21,4	16,8	22,2	24,8
As	9	5,89	4,06	3,40	1,46	0,76	2,62	6,82	4,01	1,54	2,04
Rb	130	125	20,5	106	23,9	33,9	26,8	137	83,6	59,7	109
Sr	240	123	150	95,7	134	136	114	238	137	149	149
Y	31,0	28,7	25,1	25,0	15,5	31,3	16,9	11,7	17,3	36,4	23,5
Zr	190	209	562	187	139	293	156	112	167	162	169
Nb	11,0	13,2	75,4	12,4	16,1	34,9	16,8	7,27	8,55	9,04	9,69
Mo	1,6	1,08	4,18	1,10	1,63	2,42	1,49	1,51	1,27	0,90	0,87
Cd	1,0	0,32	2,04	0,15	1,10	0,94	1,30	0,43	0,19	0,80	0,08
Sn	3,5	4,90	12,34	4,31	3,28	6,16	3,74	3,89	3,14	3,85	3,44
Sb	1,0	0,38	1,30	0,80	0,53	0,68	0,93	0,35	0,43	0,99	0,38
Cs	10,0	9,84	3,40	11,95	3,32	4,68	3,50	4,77	8,34	18,7	6,33
Ba	460	633	1013	959	856	1084	982	1345	600	907	538
La	48,0	37,8	46,1	48,7	50,5	59,4	57,2	59,3	22,9	72,0	45,0
Ce	75,0	80,1	82,8	106	101	126	115	130	43,4	155	94,3
Pr	10,0	9,25	8,17	11,8	10,0	13,9	12,3	14,5	4,53	15,8	11,2
Nd	36,0	35,0	34,4	44,5	38,1	55,5	43,9	59,8	16,8	56,4	43,5
Sm	8,0	5,68	6,68	8,87	6,12	11,1	7,57	10,3	2,88	8,25	7,33
Eu	1,2	0,94	1,14	1,38	0,86	1,30	0,95	1,61	0,60	1,08	1,20
Gd	5,8	5,39	6,12	6,70	5,06	8,82	5,96	7,70	2,92	7,34	5,58
Tb	0,80	0,77	1,04	0,75	0,61	1,13	0,66	0,81	0,51	1,12	0,69
Dy	4,4	5,80	7,15	5,16	3,44	7,64	4,00	3,00	3,03	9,24	5,46
Ho	0,70	1,12	1,04	0,96	0,64	1,23	0,66	0,62	0,59	1,47	0,92
Er	1,90	3,89	2,60	3,14	1,73	3,67	2,27	1,58	2,66	5,74	3,22
Tm	0,60	0,51	0,32	0,47	0,25	0,52	0,33	0,20	0,36	0,78	0,47
Yb	2,50	4,16	2,02	3,40	1,86	3,98	2,07	1,51	2,44	6,14	3,34
Lu	0,40	0,57	0,31	0,47	0,27	0,63	0,31	0,18	0,39	0,74	0,46
Hf	5,0	5,52	22,1	6,45	7,68	13,7	8,67	9,73	4,48	7,68	7,30
Ta	1,4	1,05	14,5	1,14	1,25	3,11	1,58	1,45	0,78	0,90	1,30
W	2,6	2,01	2,75	2,06	1,04	1,66	1,31	0,88	1,38	1,79	2,40
Au	0,0065	0,0023	0,0035	0,0018	0,0026	0,0023	0,0007	0,0017	0,0025	0,0006	0,0016
Hg, мг/т	89	231	166	58	300	314	270	360	25	624	106
Pb	14,0	10,8	15,6	8,98	55,7	56,6	61,8	50,1	8,90	12,6	27,2
Th	10,0	11,4	29,3	14,2	16,7	34,3	21,1	16,8	6,43	23,7	13,4
U	4,5	3,32	15,1	4,24	6,44	12,1	8,61	3,66	3,67	12,3	4,45
∑РЗЭ	195	191	200	242	220	295	253	291	104	341	223

\* – содержание микроэлементов пересчитано на безугольную массу

## ГЛАВА 5. КРИТЕРИИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПИРОКЛАСТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА В УГЛЯХ

Так как вулканогенный материал претерпел значительные изменения в процессе преобразования в условиях палеоболота и в диагенезе, возникают трудности при восстановлении первичного состава пироклаستيку. Минеральный состав тонштейнов для этих целей практически не пригоден, так как разрушению подвергается большая часть минералов, в том числе даже такие устойчивые акцессории, как цирконы.

При диагностике состава вулканических пород рекомендуется использовать классификационную TAS-диаграмму (total alkali-silica diagram) основанную на отношении  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  (Петрографический кодекс России, 2009). Однако в связи с тем, что в процессе преобразования исходного пирокластического материала происходит перераспределение вещества, а также вынос за пределы исследуемого горизонта элементов, на соотношении которых основана диаграмма – ее применение невозможно.

Традиционно для восстановления состава пирокластического материала преимущественно используются элементы инертные в зоне гипергенеза – Al, Ti, Zr, Y, Nb, Sc, Ta, Th.

### 5.1. Титановый модуль

Одним из типовых коэффициентов является титановый модуль ( $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Согласно обзору Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис, отношение  $\text{TiO}_2$  к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  является одним из достоверных показателей вклада пирокластики в формирование отложений, в особенности применительно к кислым вулканическим пеплам (Юдовича, Кетрис, 2000).

Как показали исследования Д.А. Спирса и Р. Канариса-Сотириу,  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  отношение менее 0,02 характерно для кислой (риолитовой) пирокластики, более 0,06 – для основной (Spears, Kanaris-Sotiriou, 1979). Промежуточные значения характерны для пирокластики среднего и щелочного состава. Данный модуль с большой достоверностью помогает диагностировать состав пирокластического материала, сформировавшего тонштейн, что подтверждается многочисленными работами (Addison et al., 1983; Zhou et al., 2000; Burger et al., 2002; Dai et al., 2011, 2017; Zou et al., 2014 и т.д.). Основной его недостаток – это ограниченная возможность более дробного подразделения исследуемой пирокластики по составу, так как в данном варианте он позволяет выделить только три крупные группы: кислую, среднюю или основную по составу пирокластику.

Значение титанового модуля для изученных тонштейнов Бейского и Черногорского месторождений Минусинского бассейна изменяется в широких пределах (0,005-0,081). Однако большинство прослоев характеризуется низким значением отношения  $TiO_2/Al_2O_3$ , варьирующим в диапазоне от 0,005 до 0,048 (рис. 5.1).

Величина титанового модуля для тонштейнов Изыхского месторождения Минусинского бассейна изменяется в пределах 0,007–0,053. Отношение  $TiO_2$  к  $Al_2O_3$  для тонштейнов Кузнецкого бассейна варьирует в пределах 0,014-0,064 (рис. 5.1).

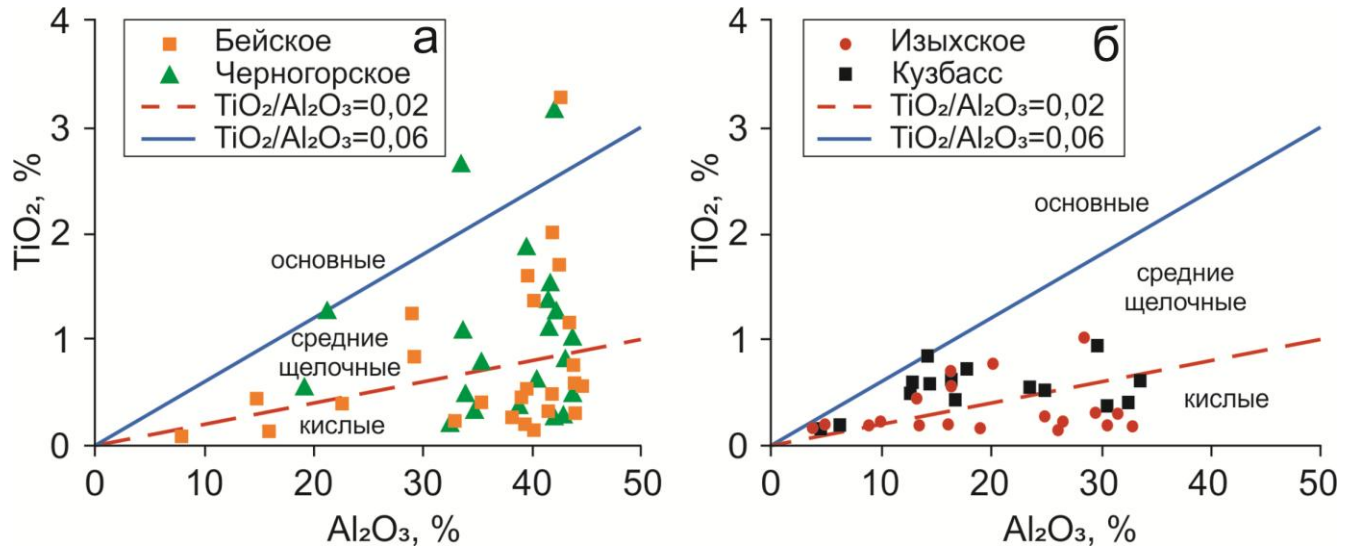


Рисунок 5.1. Отношение  $TiO_2$  к  $Al_2O_3$  для изученных тонштейнов: а – карбонового возраста; б – пермского возраста

Исследования показывают, что титан не остается абсолютно инертным в процессе преобразования вулканического пепла в условиях болотной среды. Он становится относительно подвижным и образует минеральные фазы, представляющие собой оторочки, сформированные вокруг органического вещества, часто на контакте тонштейна с углем (рис. 5.2). Однако подобных образований не обнаружено при исследовании угля, вмещающего тонштейны, что свидетельствует о минимальном выносе титана за пределы глинистых прослоев.

## 5.2. Классификационная диаграмма Винчестера и Флойда

Диаграмма Дж.А. Винчестера и Р.А. Флойда (Winchester and Floyd, 1977), в основе которой лежит отношение  $Zr/TiO_2$  к  $Nb/Y$ , широко используется для восстановления состава преобразованного вулканического пепла (Dai et al., 2011; Spears, 2012; Arbutov et al., 2016; Wang et al., 2016 и др.). Впервые по отношению к тонштейнам данный график был применен Д.А. Спирсом и П.М.Д. Даффом (Spears and Duff, 1984).

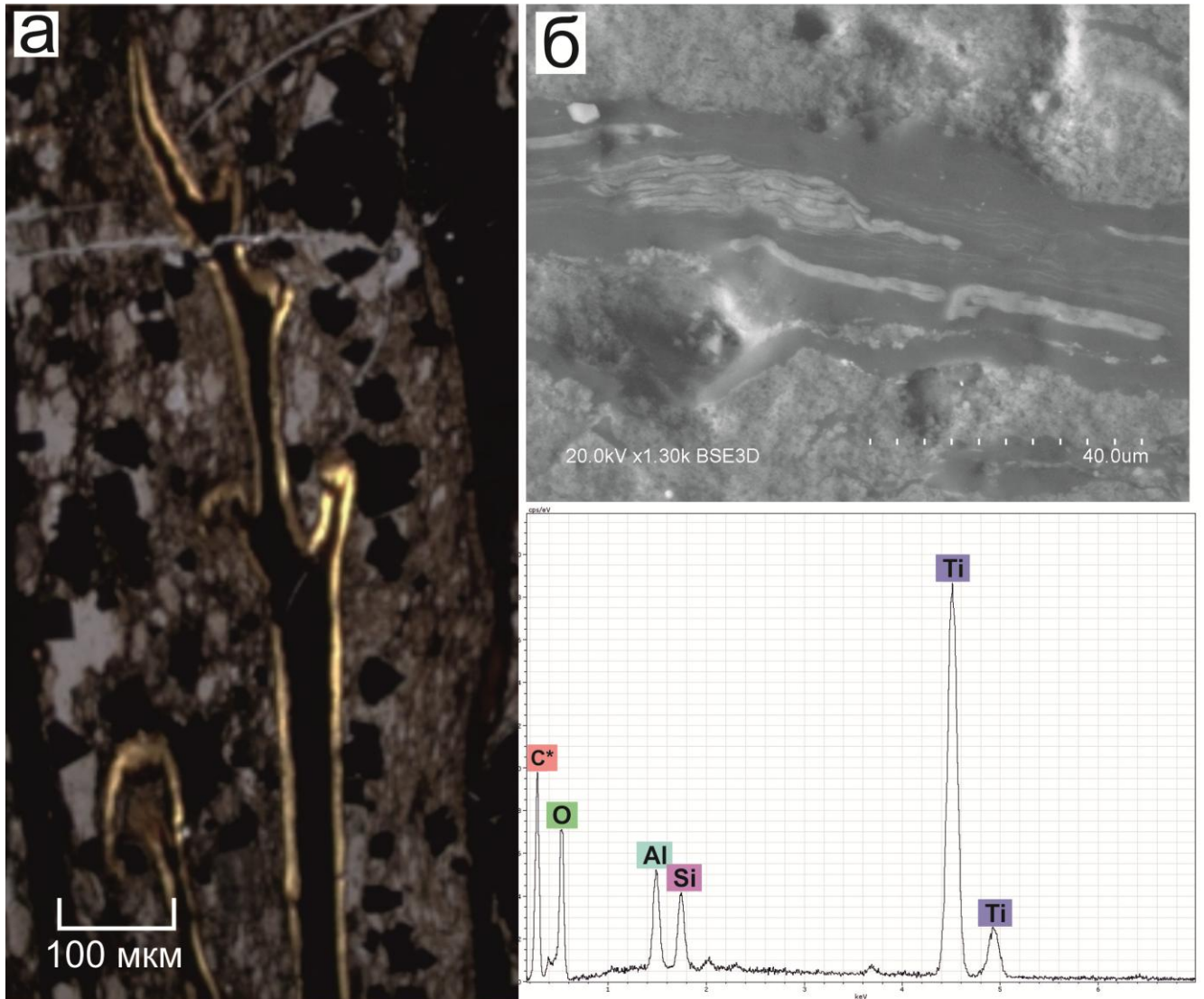


Рисунок 5.2. Оторочка титансодержащей фазы вокруг органического вещества. Изображение получено с помощью: а – оптического микроскопа, б – электронного микроскопа.

Эта диаграмма позволяет более детально классифицировать тонштейны по составу исходной пирокластики, но также не лишена недостатков. Применение данной диаграммы ограничено различной подвижностью элементов, на отношении которых построена диаграмма. Исследования показали значительный вынос циркония и ниобия из пепловых горизонтов в процессе преобразования исходного минерального вещества практически в мономинеральный каолиновый прослой. При малой мощности тонштейнов (1-5 см) в золе угля на контакте с прослоем содержание Zr достигает нескольких процентов, что многократно превышает его концентрацию в золе угля на удалении от тонштейна. Значительное накопление Zr на контакте с тонштейном отмечается исследователями, изучающими тонштейны мира (Hower, 1999; Arbuzov et al., 2016). Титан при этом, несмотря на перераспределение внутри тонштейна, в целом мигрирует слабее. На это указывает наличие его аутигенных минералов в тонштейнах или на непосредственном контакте тонштейна и угля. При этом в углях и золах углей на

контакте с тонштейном контрастные зоны обогащения также встречаются, но они значительно менее контрастны, чем циркониевые. Подобные соотношения характерны для ниобия и иттрия. Зоны обогащения угля на контакте с тонштейном более контрастны для ниобия и менее – для иттрия. Это приводит к искажению реального соотношения элементов. Скорректировать результаты сложно, так как в большинстве случаев невозможно учесть реальную массу вынесенного из прослая вещества. Грубые корректировки, основанные на учете контрастности и мощности зоны обогащения угля исследуемым элементом на контакте с тонштейном, указывают на смещение результатов интерпретации в сторону возрастания щелочности и, в меньшей степени, кислотности исходных пород диаграммы. Следовательно, корректное использование диаграмм возможно только совместно с другими критериями.

Составы тонштейнов Бейского и Черногорского месторождений Минусинского бассейна на диаграмме Винчестера - Флойда преимущественно располагаются в полях риолитов, риодацитов и андезитов, редко андезибазальтов, трахиандезитов и щелочных базальтов (рис. 5.3).

Составы тонштейнов Изыхского месторождения Минусинского бассейна в большинстве случаев занимают поля риолитов и риодацитов. Тонштейны Кузнецкого бассейна располагаются в полях, соответствующих риодацитам, андезитам, редко трахиандезитам и трахитам (рис. 5.3).

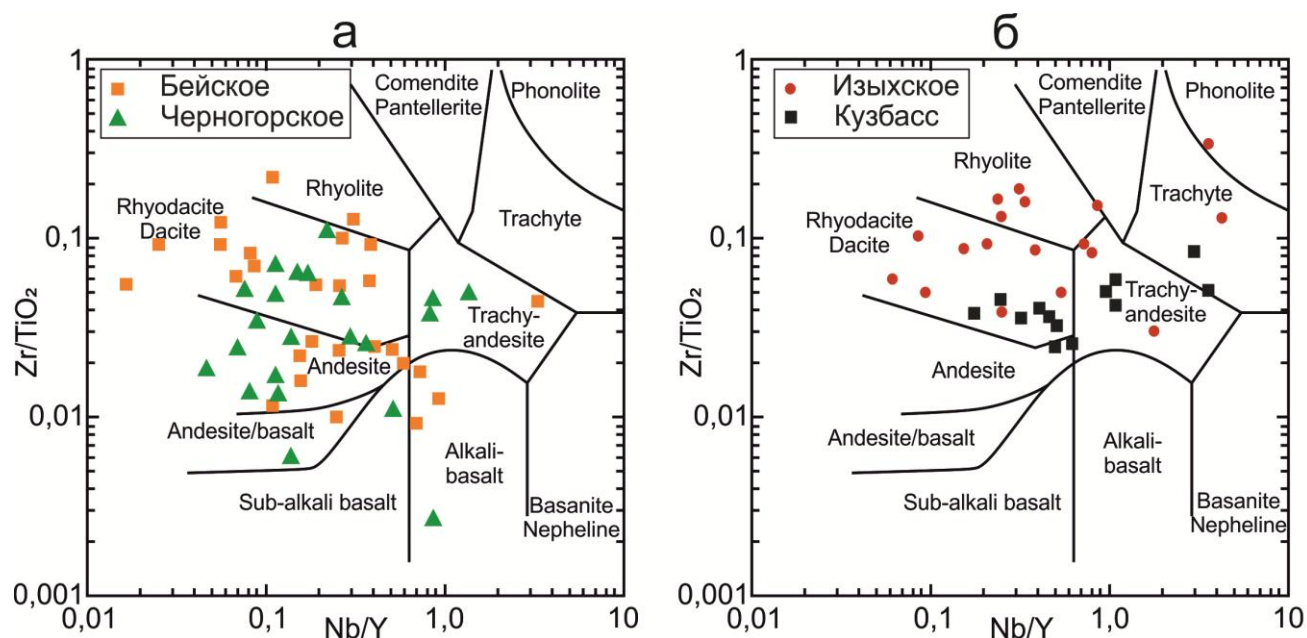


Рисунок 5.3. Проекция составов тонштейнов: а – карбонового возраста; б – пермского возраста, на  $Zr/TiO_2 - Nb/Y$  диаграмме (Winchester & Floyd, 1977)

### 5.3. Радиоактивные элементы

Определенную и весьма значимую информацию об исходном составе пирокластического материала несут радиоактивные элементы. В условиях восстановительной среды торфяного болота уран восстанавливается до валентности 4+ и довольно слабо мигрирует. Торий, как элемент-гидролизат, в этой среде мигрирует также слабо. Миграция U и Th в этой геохимической обстановке возможна прежде всего за счет переноса в составе органо-минеральных комплексов (Арбузов и др., 2012). Следовательно, высокие их содержания могут служить индикаторами пеплов кислого и щелочного состава. Известно, что высокие концентрации урана и тория характерны для магматических (в том числе вулканогенных) пород кислого состава (граниты, риолиты), либо для пород повышенной щелочности с различной кремнекислотностью от кислых до основных (Смыслов, 1974, Рихванов, 2002, Титаева, 2005, Арбузов, Рихванов, 2020).

С высокой концентрацией тория связана повышенная радиоактивность прослоев. Она регистрируется при гамма-каротаже, а также при применении малогабаритного радиометрического оборудования в горных выработках.

Тонштейны с низким содержанием тория во всех случаях представлены разностями основного или среднего состава нормальной щелочности (рис. 5.4). Наличие высокоторийевых разностей тонштейнов указывает на проявление кислого или щелочного вулканизма (табл. 5.1).

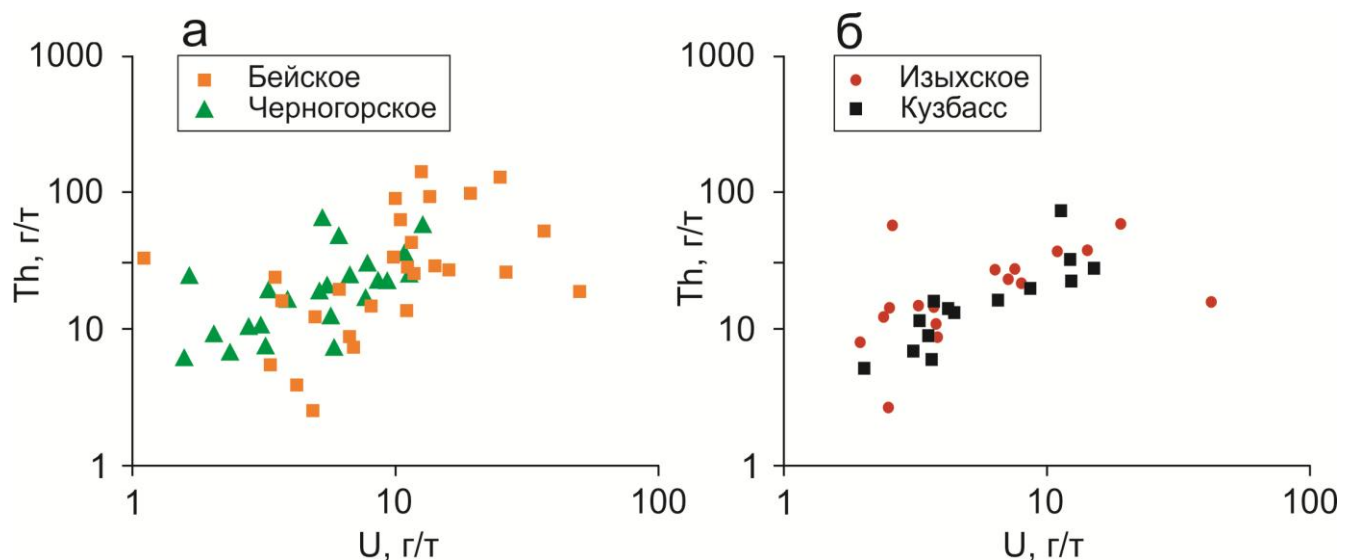


Рисунок 5.4. Положение полей составов тонштейнов: а – карбонового возраста; б – пермского возраста, в координатах U-Th



#### 5.4. Графики распределения РЗЭ

Редкоземельные элементы широко используются в качестве геохимических индикаторов для пирокластического материала в угле (Hower et al., 1999a, Zhou et al., 2000; Dai et al., 2011; Arbuzov et al., 2016). Это объясняется их предсказуемым поведением при различных геохимических процессах (Балашов, 1976; Van der Flier-Keller, 1993; Bau et al., 1996, 2014; Seredin, Dai, 2012 и др.).

На рис. 5.5 в качестве примера приведены спектры нормированных на хондрит содержаний РЗЭ в тонштейнах. Спектры для большинства изученных образцов характеризуются отчетливой отрицательной европиевой аномалией, также отмечается преобладание легких РЗЭ над тяжелыми. Подобные спектры распределения с отрицательной европиевой аномалией характерны для пирокластики кислого состава (рис. 5.5а). На спектрах распределения РЗЭ для тонштейнов образовавшихся с участием кислой пирокластики щелочного ряда сохраняется схожий тренд, что и для кислых вулканитов нормального ряда, но с менее выраженной европиевой аномалией (рис. 5.5б).

Среди изученных тонштейнов выделены различия, спектры которых имеют сложную конфигурацию со слабовыраженной отрицательной Eu аномалией (рис. 5.5в). Такие спектры распределения могут свидетельствовать о вкладе пирокластического материала среднего состава. Спектры распределения РЗЭ для разностей основного состава, отрицательной аномалией не обладают.

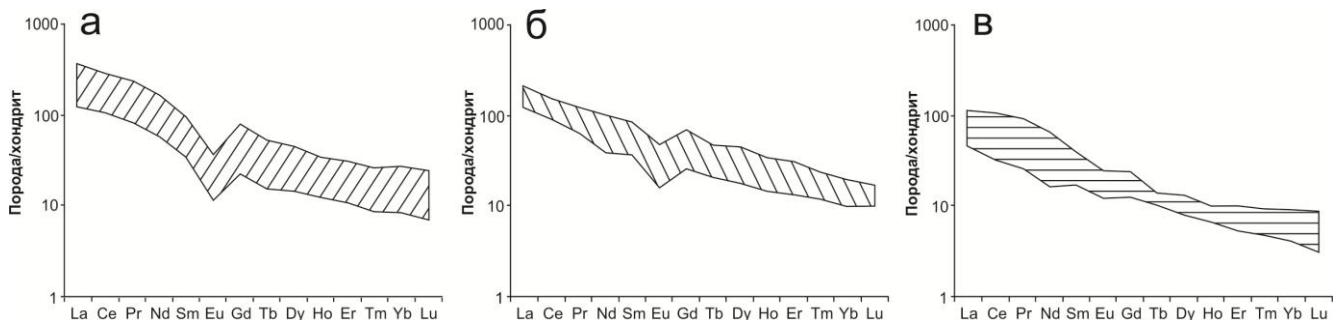


Рисунок 5.5. Распределение РЗЭ в тонштейнах: а – кислого состава; б – кислого состава щелочного ряда; в – основного и среднего составов. Нормировано на хондрит (McDonough, Sun, 1995)

Распределение нормированных значений РЗЭ не всегда позволяет выделить различия тонштейнов, которые сформировались из пирокластики среднего и основного составов щелочного ряда. Это связано с тем, что спектры распределения РЗЭ могут свидетельствовать о присутствии средней, либо основной пирокластики, для спектров которой свойственно

отсутствие отрицательной европиевой аномалии. Но в тоже время не нести информации о высокой щелочности пирокластики, для которой свойственна отрицательная европиевая аномалия, но не отражать. В таких сложных случаях необходим комплексный подход к идентификации исходного состава пирокластического материала.

Определенную информацию о составе пирокластического материала несут такие элементы-индикаторы, как Sc, Co, Ga, Ta. Для пирокластики основного состава характерны высокие концентрации Sc и V. Высокая концентрация Ga и Ta, свидетельствует о вкладе пирокластики щелочного ряда, что является важной особенностью при идентификации измененного пирокластического материала. Также о высокой щелочности пирокластического материала свидетельствуют высокие концентрации Ta, Nb, Zr, Hf. В частности, такие особенности химического состава тонштейнов, позволяют выделять разности, сформированные из пирокластического материала основного состава щелочного ряда.

#### **5.5. Анализ состава пирокластики в углях Кузнецкого и Минусинского бассейнов с использованием выделенных критериев**

На основе минералого-геохимических критериев было установлено, что тонштейны Кузнецкого и Минусинского бассейнов сформировались из пирокластики различного состава. Среди всех изученных тонштейнов наибольшим распространением пользуются разности, сформированные из пеплов кислого состава. Характерными особенностями таких породных прослоев являются: высокая концентрация тория, низкие значения титанового модуля, ярко выраженная отрицательная европиевая аномалия. А на классификационной диаграмме Винчестер и Флойда состава тонштейнов, образовавшиеся за счет кислой пирокластики, занимают поля, соответствующие риолитам и риодацитам, редко андезитам.

Также в химическом составе тонштейнов сформированных из пирокластического материала кислого состава отмечается низкая концентрация Sc и V, по сравнению с тонштейнами образовавшимися при участии пирокластики среднего и основного составов. Такая закономерность в концентрации данных элементов сохраняется и для пирокластики как нормальной, так и высокой щелочности (табл. 5.1).

Также среди изученных тонштейнов отмечается наличие прослоев, сформированных при участии пеплов среднего состава. Эти тонштейны характеризуются низкими концентрациями тория, повышенными значениями титанового модуля по сравнению с разностями кислого состава. Спектры нормированных на хондрит РЗЭ для таких пород, имеют слабовыраженную отрицательную европиевую аномалию. На диаграмме Nb/Y-Zr/TiO<sub>2</sub> составы тонштейнов, образовавшихся за счет пеплов среднего состава, занимают поля андезитов и андезибазальтов.

Для тонштейнов, сформированных из пирокластики основного состава нормальной щелочности, характерными особенностями являются низкие концентрации тория, высокие значения титанового модуля, а также высокая концентрация таких элементов, как Sc и V (табл. 5.1). Для разностей основного состава характерен пологий наклон спектра нормированных на хондрит РЗЭ и отсутствие отрицательной европиевой аномалии. На классификационной диаграмме Винчестера и Флойда данные породы занимают поля андезибазальтов. Тонштейны сформированные из пеплов основного состава, крайне редко диагностируются в углях мира. При исследовании такие прослой обнаружены в угольных отложениях Черногорского и Бейского месторождений Минусинского бассейна.

Среди изученных тонштейнов Кузнецкого и Минусинского бассейнов также диагностируются породные прослой, сформированные при участии пирокластики щелочного ряда. Характерной особенностью таких разностей является высокая концентрация РЗЭ, Y, Zr, Nb, Hf, Ta и Th в их составе (табл. 5.1). Значение титанового модуля для таких тонштейнов всегда повышено. Так для тонштейнов, образованных при участии пирокластики кислого состава щелочного ряда, величина титанового модуля соответствует значениям выше 0,02. На диаграмме Nb/Y-Zr/TiO<sub>2</sub> тонштейны, сформированные из пирокластики щелочного ряда соответствуют субщелочным и щелочным базальтам, трахиандезитам, трахитам.

### **5.6. Реконструкция этапов изменения состава пирокластического материала**

На основе минералого-геохимических критериев удалось восстановить состав пирокластического материала, поступавшего в среду палеоболота, из которого впоследствии сформировались тонштейны. Эти данные позволяют реконструировать исходный состав вулканических извержений (источника пеплов) в период формирования угленосных отложений Минусинского и Кузнецкого бассейнов.

Так в углях Бейского месторождения Минусинского бассейна в пласте 14 отмечается наличие пирокластики кислого состава с увеличением щелочности вверх по разрезу (рис. 5.6). В угольном пласте 14а наблюдается присутствие пирокластики среднего состава щелочного ряда. В пласте 15' вулканогенная пирокластика была представлена основными разностями. Выше по разрезу состав пеплового материала изменяется до риодацитового (пласт 15). Залегающие выше пласты 16', 16, 16а вмещают прослой измененной пирокластики кислого состава с повышением щелочности к пласту 16а. Еще выше по разрезу, в пласте 17' обнаружены тонштейны, образованные из вулканогенных пеплов риодацитового состава. В вышележащем пласте 18а состав пирокластики изменяется до среднего. Самые верхние пласты этой части угленосного разреза 19, 19а, 19б, 19в также содержат пирокластику преимущественно кислого состава.

Увеличение щелочности пирокластического материала в этих пластах отмечается лишь в верхней части 19б и во всем 19в.

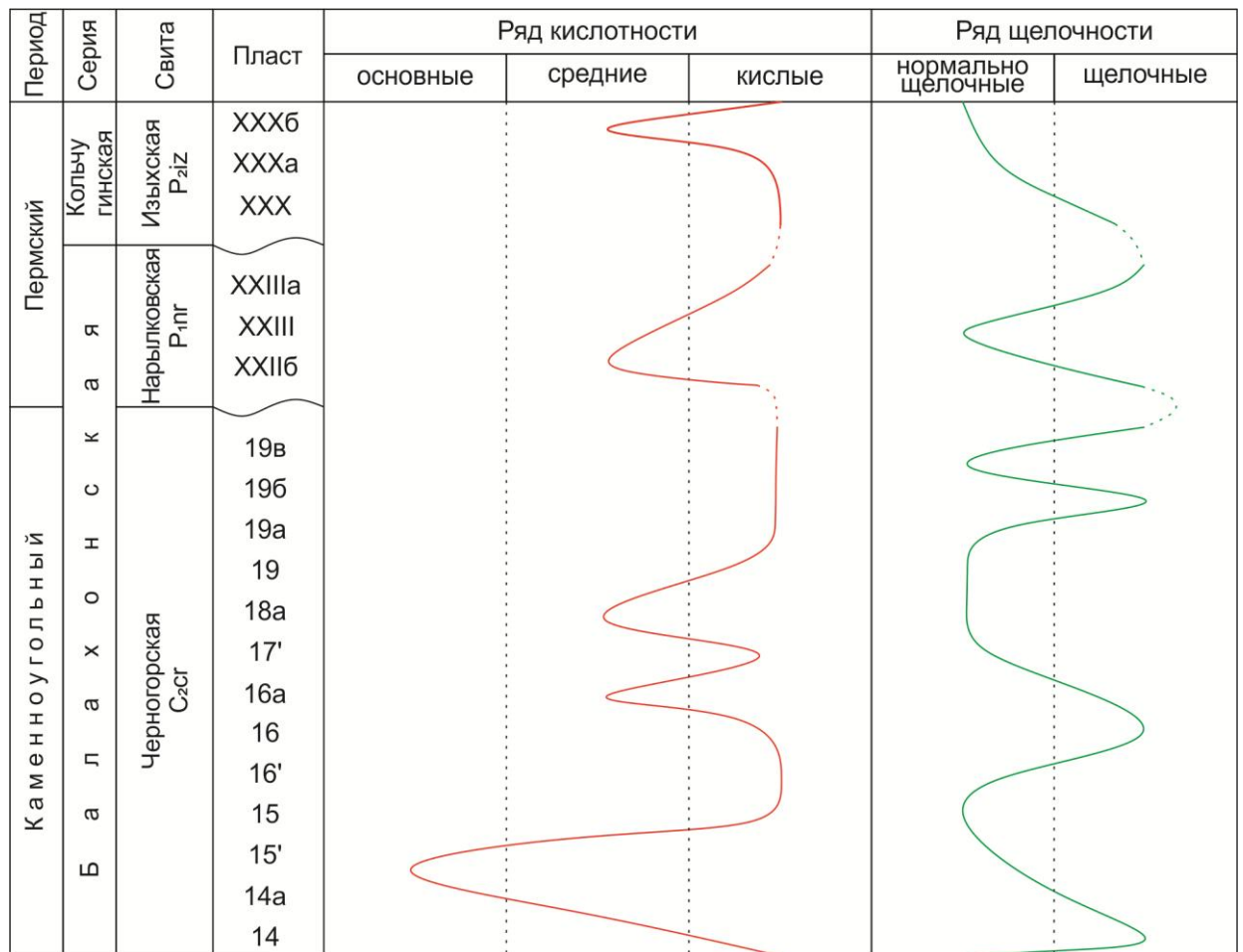


Рисунок 5.6. Схема изменения состава пирокластического материала в разрезе Минусинского угольного бассейна

В отложениях Черногорского месторождения в нижней части пласта Гигант отмечается наличие пеплового материала состав которого изменяется от основного к кислому. Для пирокластики кислого состава отмечается повышение щелочности в верхней части пласта. В пласте Мощный, находящемся выше по разрезу, отмечается наличие продуктов изменения кислой пирокластики, состав которой вверх по разрезу изменяется до среднего, а также характеризуется повышенной щелочностью. В вышележащем пласте Великан наблюдается наличие пирокластики кислого состава щелочного ряда, со снижением щелочности вверх по разрезу. В верхней части пласта состав пирокластики изменяется до среднего. Угольные пласты, лежащие выше (Безымянный, Двухаршинный), характеризуются наличием пеплов кислого состава, в некоторых случаях наблюдается повышение щелочности.

Таблица 5.1. Химический состав тонштейнов Минусинского бассейна, образованных из пирокластики различного состава (окислы, в %, микроэлементы – в г/т).

Состав пород	Кислые		Средние		Основные	
	нормальный	щелочной	нормальный	щелочной	нормальный	щелочной
Ряд	Дв-12-02	Дв-17-02	М-22-18	Ар-73-18	Ар-25-17	Ар-6-18
Номер пробы	Дв-12-02	Дв-17-02	М-22-18	Ар-73-18	Ар-25-17	Ар-6-18
SiO <sub>2</sub>	28,0	39,0	37,7	31,7	38,5	23,4
TiO <sub>2</sub>	0,16	0,86	1,16	0,87	2,62	0,88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,4	31,1	28,8	27,5	31,4	13,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,05	0,27	2,52	0,60	0,40	0,28
MnO	0,053	0,010	0,011	0,003	0,007	0,001
CaO	0,13	1,51	0,30	0,49	0,24	0,14
MgO	0,47	0,15	0,25	0,14	0,17	0,08
K <sub>2</sub> O	0,05	0,11	0,30	0,21	0,15	0,08
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,31	0,16	0,06	0,08	0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	1,18	0,12	2,35	0,12	0,04
Ппп	46,5	25,3	28,4	34,7	25,9	61,0
Сумма	99,9	99,7	99,6	98,6	99,6	99,8
A <sup>d</sup> , %	53,1	75,4	71,9	65,8	73,8	35,6
TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,007	0,028	0,040	0,032	0,084	0,063
Be	1,47	1,17	0,81	0,88	1,00	2,81
Sc	1,19	3,83	5,80	4,90	17,7	20,0
V	6,20	7,97	31,7	7,73	37,4	70,9
Cr	35,5	21,5	20,5	3,53	26,7	29,1
Co	16,6	5,90	1,85	8,70	8,43	6,57
Ni	41,2	76,6	8,77	45,2	8,97	17,4
Cu	–	–	14,7	17,3	49,5	49,0
Zn	33,2	21,5	134	118	94,8	14,4
Ga	45,4	48,4	43,8	36,5	40,1	62,6
Rb	3,17	3,46	13,6	6,28	4,48	4,94
Sr	98,2	865	94,3	13880	158	307
Y	8,45	48,9	28,4	36,4	16,2	42,0
Zr	206	126	162	91,8	141	203
Nb	1,86	5,55	13,2	3,90	10,8	46,4
Mo	2,37	1,83	5,01	1,13	–	4,11
Cd	0,52	0,68	1,48	0,79	0,59	1,02
Sn	9,77	5,63	1,39	4,05	4,33	7,32
Cs	0,17	0,20	0,38	0,28	0,63	0,22
Ba	162	614	264	4894	527	555
La	8,62	65,7	55,2	24,7	18,1	88,6
Ce	26,7	118	136	47,2	42,4	177
Pr	3,11	13,1	16,7	5,30	5,44	18,8
Nd	14,8	46,7	59,5	18,0	23,7	66,2
Sm	4,15	11,1	11,4	6,59	4,12	11,29
Eu	0,54	1,86	2,84	1,85	1,10	1,80
Gd	3,05	11,9	9,63	6,99	3,99	11,7
Tb	0,45	1,69	1,04	1,07	0,61	1,22
Dy	2,49	7,63	6,03	5,06	3,59	7,40
Ho	0,32	1,63	1,03	0,90	0,69	1,42
Er	1,11	3,81	2,76	2,16	2,36	4,20
Tm	0,16	0,49	0,40	0,27	0,30	0,64
Yb	1,05	2,76	2,64	1,62	2,02	4,05
Lu	0,15	0,45	0,31	0,18	0,31	0,52
Hf	6,78	3,72	4,24	2,21	4,71	6,15
Ta	3,39	2,12	1,32	1,70	1,22	5,74
W	1,15	3,79	1,43	0,65	3,63	6,38
Pb	29,3	19,7	8,94	24,4	44,7	69,9
Th	68,3	26,2	14,9	31,7	8,79	55,7
U	5,16	1,73	25,2	3,18	6,71	12,5
ΣРЗЭ	66,6	287	306	122	109	395

\* – содержание микроэлементов пересчитано на безугольную массу

В отложениях Изыхского месторождения нарылковской свиты в нижней части XXIIб пласта отмечается наличие пеплового материала кислого состава щелочного ряда, с переходом до среднего состава щелочного ряда вверх по разрезу. Выше по разрезу в пласте XXIII наблюдается присутствие пирокластки кислого состава нормального ряда, щелочность которой возрастает выше по разрезу пласта, а также в залегающем выше угольном пласте XXIIIа.

Отложения Изыхского месторождения изыхской свиты характеризуются наличием пирокластки кислого состава щелочного ряда (пласт XXX) с уменьшением щелочности выше по разрезу (пласт XXXа). Пласт XXXб характеризуется присутствием пеплов среднего состава, с переходом до кислого выше по разрезу пласта.

В угольных отложениях Томь-Усинского района Кузбасса также прослеживается изменение состава пирокластического материала. Так, в угольном пласте XXXV промежуточной свиты верхнебалахонской подсерии отмечается наличие пирокластки среднего состава щелочного ряда. Выше по разрезу в пласте XXXII состав пеплового материала изменяется до кислого, но также имеет высокую щелочность.

Угольный пласт XXX ишановской свиты также характеризуется наличием породных прослоев, сформированных из пирокластки кислого состава щелочного ряда. В составе этого пласта наблюдается большее количество породных прослоев, которые сформировались благодаря пепловому материалу. Выше по разрезу, в угольном пласте XXIX-XXX состав пирокластического материала изменяется до среднего щелочного ряда.

В угольном пласте VI кемеровской свиты верхнебалахонской подсерии отмечается наличие пеплового материала кислого состава щелочного ряда. Выше по разрезу, в пласте IV-V состав пирокластки изменяется до среднего щелочного ряда. В составе угольного пласта III отмечается наличие пирокластки среднего состава нормальной щелочности.

Восстановление изменчивости состава пирокластического материала позволяет не только проследить эволюцию вулканизма, но и предположить возможные источники пеплов на основе сопоставления состава пирокластического материала в разрезах. В связи с удаленностью источников пирокластки от Кузнецкого и Минусинского бассейнов, в углях представлена пирокластка преимущественно кислого состава, нормального и щелочного ряда.

**Вывод.** Разработан комплекс минералого-геохимических критериев идентификации состава измененного пирокластического материала. Комплекс, включает в себя  $TiO_2/Al_2O_3$ , диаграмму Nb/Y–Zr/TiO<sub>2</sub>, графики распределения РЗЭ, содержание редких и радиоактивных элементов.

Комплекс методов позволил определить состав исходного пеплового материала, послужившего источником для формирования тонштейнов. Среди изученных тонштейнов Минусинского и Кузнецкого бассейнов, преобладают продукты преобразования кислой пирокластики преимущественно риолитового и риодацитового состава. Менее распространены тонштейны – производные пеплов среднего состава, и исключительно редко встречаются тонштейны, образованные из пеплов основного и щелочно-основного состава.

В разрезе угленосных отложений Минусинского бассейна зафиксировано несколько циклов эволюции состава извержений от основного (среднего) до кислого. Колебания щелочности пирокластики в разрезе также отличается цикличностью во времени.

## ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ ПИРОКЛАСТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕЙ

Основные трудности при реконструкции исходного состава вулканогенной пироклаستيку возникают из-за перераспределения вещества в процессе преобразования пеплового материала в палеоболотной среде. В связи с этим, в угле, находящемся в угольном пласте как выше, так и ниже тонштейна, наблюдаются специфические геохимические ассоциации, обусловленные особенностями состава первичной вулканогенной пироклаستيку.

### 6.1. Обогащение углей редкими элементами-примесями на контакте с тонштейнами

На то, что тонштейны могут быть источником высоких концентраций большой группы редких элементов-примесей в углях, указывалось в многочисленных исследованиях (Zelenski, 1985; Crowley, 1989; Hower, 1999; Dai et al, 2003b, 2010, 2012, 2014; 2016; Seredin & Finkelman, 2008; Арбузов и др, 2003; Арбузов, Ершов, 2007; Arbuzov et al., 2016; Середин, 2004 и др.).

В работе 1989г. С.С. Кроули с соавторами при исследовании угольного пласта С штат Юта, США указал на повышенную концентрацию Zr, Nb, Th, Се на контакте с тонштейном (Crowley et al., 1989). В статье были приведены три механизма обогащения притонштейнового угля: 1 – выщелачивание вулканического пепла грунтовыми водами и последующее поглощение растворов органическим веществом; 2 – выщелачивание вулканического пепла с последующим формированием аутигенных минералов; 3 – включение вулканогенных минералов в торф.

Дж.С. Хауэр с коллегами при изучении угольного пласта Фаер Клэй (Fire Clay) обнаружили обогащение приконтактной зоны угля под тонштейном РЗЭ и Zr (Hower et al., 1999a). Обогащение угля РЗЭ произошло путем выщелачивания вулканического пепла и переноса вещества грунтовыми водами, с образованием аутигенных фаз (монацит, крандаллит) в нижележащем угле.

По сравнению с кларком для углей мира (Ketris, Yudovich, 2009) изученные в Кузнецком и Минусинском бассейне угольные пласты, а особенно золы углей, на контакте с тонштейнами обогащены редкими металлами, такими как Zr, Hf, Nb, Та, Y, РЗЭ, Th.

**Цирконий и гафний.** Распределение Zr в изученных угольных пластах неравномерно. Наблюдается отчетливая приуроченность наибольших концентраций Zr (до 1 %) к тонштейнам, что свидетельствует об их генетической связи. Зона обогащения золы угля над и под тонштейнами имеют довольно большую мощность, что может быть связано с относительно высокой подвижностью циркония в условиях, при которых происходило формирования



тонштейнов из пеплового материала. Обычно инертный в зоне гипергенеза цирконий в данном случае в условиях торфяного болота проявляет не характерную высокую подвижность. При мощности тонштейнов в 1-2 см, зона обогащения золы угля, вмещающего прослой, достигает 20 см.

Профиль распределения Hf в разрезах угольных пластов, где присутствуют тонштейны, такой же, как для циркония. Это объясняется геохимическим сродством этих элементов. Отношение Zr/Hf в золе угля выше, чем в тонштейне. Это указывает на меньшую подвижность гафния, чем циркония в процессе преобразования пирокластического материала.

Источником Zr и Hf в аномалиях в углях на контакте с тонштейнами могут служить как исходные акцессорные минералы (циркон и др.) палеопеплов, так и рассеянные фазы, заключенные в вулканическом стекле. Участие циркона и других акцессориев в этом процессе подтверждается наличием их корродированных разностей в преобразованных пепловых горизонтах – тонштейнах (рис.4.7).

При изучении пантеллеритовых пеплов вулкана Пэктусан диагностированы зерна цирконов нанометровой размерности. Согласно аналитическим данным содержания циркония в данных пеплах невелико. Эти данные свидетельствуют о присутствии зерен цирконов в тонкодисперсной фракции, что существенно упрощает процесс растворения исходного вещества в ходе преобразования пирокластического материала в условиях палеоболота.

С другой стороны, высококонтрастные зоны обогащения на контакте с тонштейном и преобладание ненарушенных разностей цирконов в самих тонштейнах плохо согласуются между собой и позволяют предполагать наличие в исходных пеплах иных более подвижных форм циркония и гафния. Таковыми могут быть рассеянные элементы, заключенные в вулканическом стекле, либо их легкорастворимые силикатные фазы типа армстронгита и эльпидита (Коваленко, 1984; Kempe et al., 2015).

**Ниобий и тантал.** Распределение ниобия в тонштейнах и вмещающем угле такое же, как для циркония с гафнием. Для тантала отмечаются высокие концентрации в золе угля на контакте с тонштейнами. Однако, аномалии тантала имеют существенно меньшую распространенность по мощности.

Отношение Nb/Ta в тонштейнах имеет меньшую величину, чем в золе приконтактового угля, что свидетельствует о более высокой подвижности ниобия по сравнению с танталом в процессе преобразования пеплового материала.

#### **Редкоземельные элементы (лантаноиды и иттрий)**

На контакте с тонштейнами также отмечаются высокие концентрации РЗЭ. Зона обогащения РЗЭ золы углей, на которую оказал влияние пирокластический материал, имеет большую мощность (более 20 см), чем для Zr и Nb. Это может быть обусловлено большей

подвижностью РЗЭ в водах зоны гипергенеза. При электронно-микроскопических исследованиях в тонштейнах часто удается обнаружить первичные фосфаты РЗЭ – монацит, часто со следами растворения (рис. 6.1). А в угле на контакте с прослоями диагностируются прожилки новообразованных фосфатов РЗЭ.

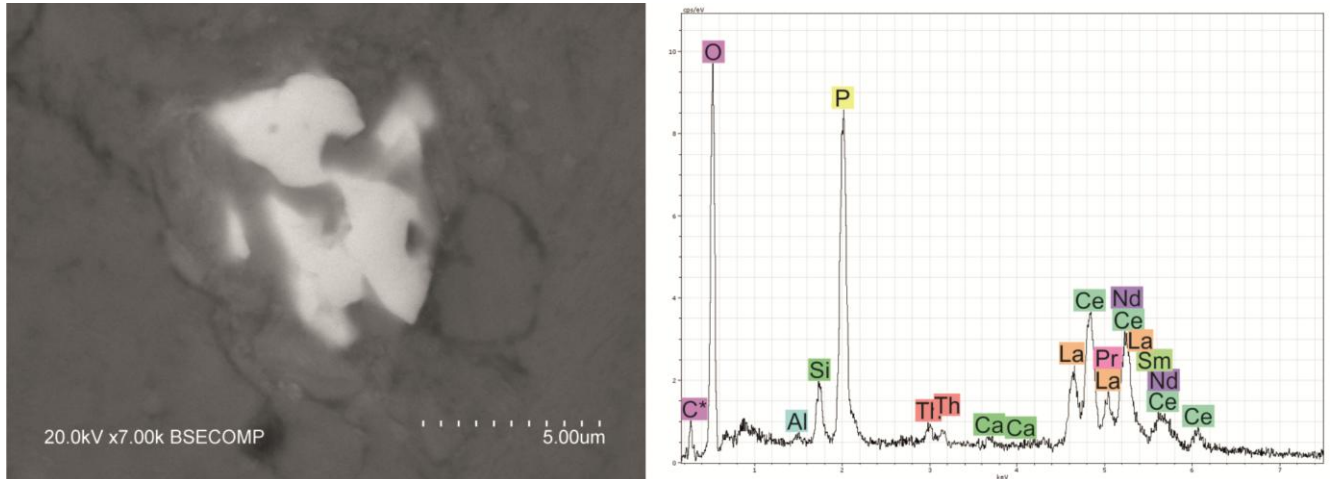


Рисунок 6.1. Фосфат РЗЭ в тонштейне

Иттрий концентрируется преимущественно в самих тонштейнах и в притонштейновом угле. Зона обогащения золы угля для иттрия имеет меньшую мощность, чем для циркония и ниобия, что свидетельствует о меньшей подвижности иттрия в данных условиях.

#### **Радиоактивные элементы (уран и торий)**

Содержание радиоактивных элементов в углях имеет важное индикаторное значение при выявлении редкометалльного оруденения. Радиоактивные элементы позволяют обнаружить обогащаемые редкими металлами горизонты, с которыми связано формирование редкометалльного оруденения. Благодаря повышенной радиоактивности этих горизонтов, они легко выявляются при гамма-каротаже или при использовании малогабаритного радиометрического оборудования непосредственно в горных выработках.

Распределение тория близко к распределению других элементов-гидролизатов. Часто зона обогащения угля над и под тонштейном незначительна и ограничивается приконтактовыми участками. В окислительных условиях на ранних стадиях преобразования вулканического пепла уран окисляется с образованием уранил-иона и мигрирует более активно, в связи с чем корреляционная связь урана с торием нарушается.

В связи с тем, что тонштейны сформировались из пироклаستيку различного состава, угли, вмещающие эти прослой, характеризуются высокими концентрациями элементов, свойственных для пеплов определенного состава.

Так, в угольном пласте Двухаршинный Черногорского месторождения Минусинского бассейна диагностировано два тонштейна (Дв-12-02, Дв-17-02). Тонштейн Дв-12-02 образовался из пирокластики риолитового состава. Содержание циркония в золе угля, вмещающего прослой, составляет 942-1330 г/т, а в самом партинге – 206 г/т (рис. 6.2). Содержание гафния в данном тонштейне составляет 5 г/т, а в золе угля над и под прослоем достигает 30 г/т. Концентрация ниобия в прослое достигает 2 г/т, а в золе угля, находящемся над тонштейном – 126 г/т. Как видно на рисунке 6.1, схема распределения ниобия и циркония схожи. Содержание тантала в тонштейне достигает 2 г/т, в золе угля над и под прослоем – 28 и 11 г/т соответственно. Концентрация РЗЭ в тонштейне – 67 г/т, в золе угля над прослоем – 0,24 %, под ним – 0,07 %. 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.

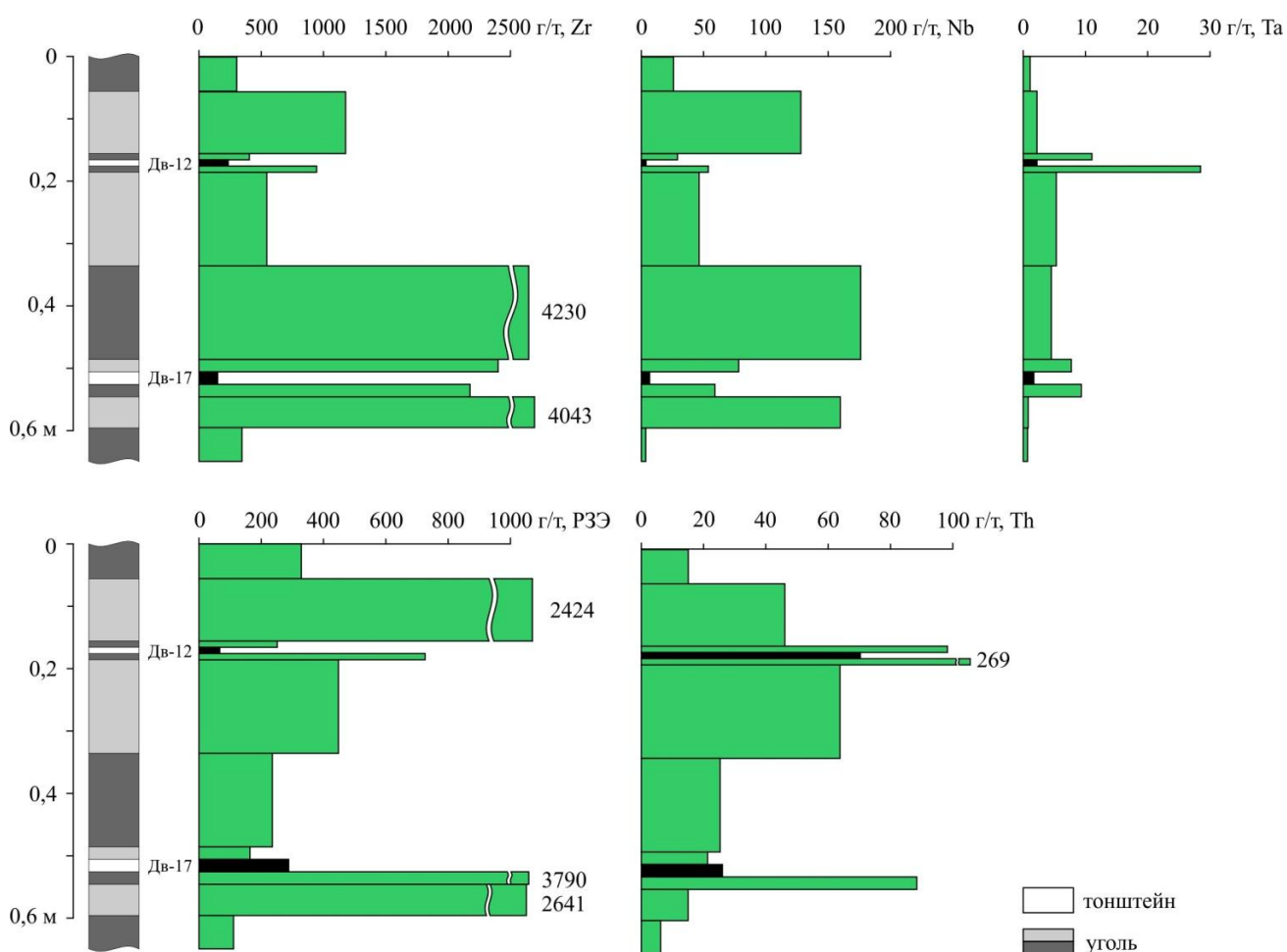


Рисунок 6.2. Распределение Zr, Nb, Ta, РЗЭ, Th в золе угля в вертикальном разрезе пласта Двухаршинный Черногорского месторождения Минусинского бассейна

Тонштейн Дв-17-02 сформировался при участии пирокластики 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 – 3800 г/т. 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 Nb достигают 170 г/т (рис. 6.2).

В угольном пласте 16 Бейского месторождения Минусинского бассейна обнаружено три тонштейна (Ар-31-17, Ар-4-17, Ар-7-17), сформировавшихся из вулканогенной пироклаستيку кислого состава. В золах углей, находящихся на контакте с тонштейном и на незначительном удалении (1–5 см) от них, отмечаются контрастные аномалии РЗЭ – 0,38 %, Zr – 0,57 %, Hf – 167 г/т, Ta – 57 г/т, Nb – 416 г/т, Y – 450 г/т, Th – 290 г/т (рис. 6.3).

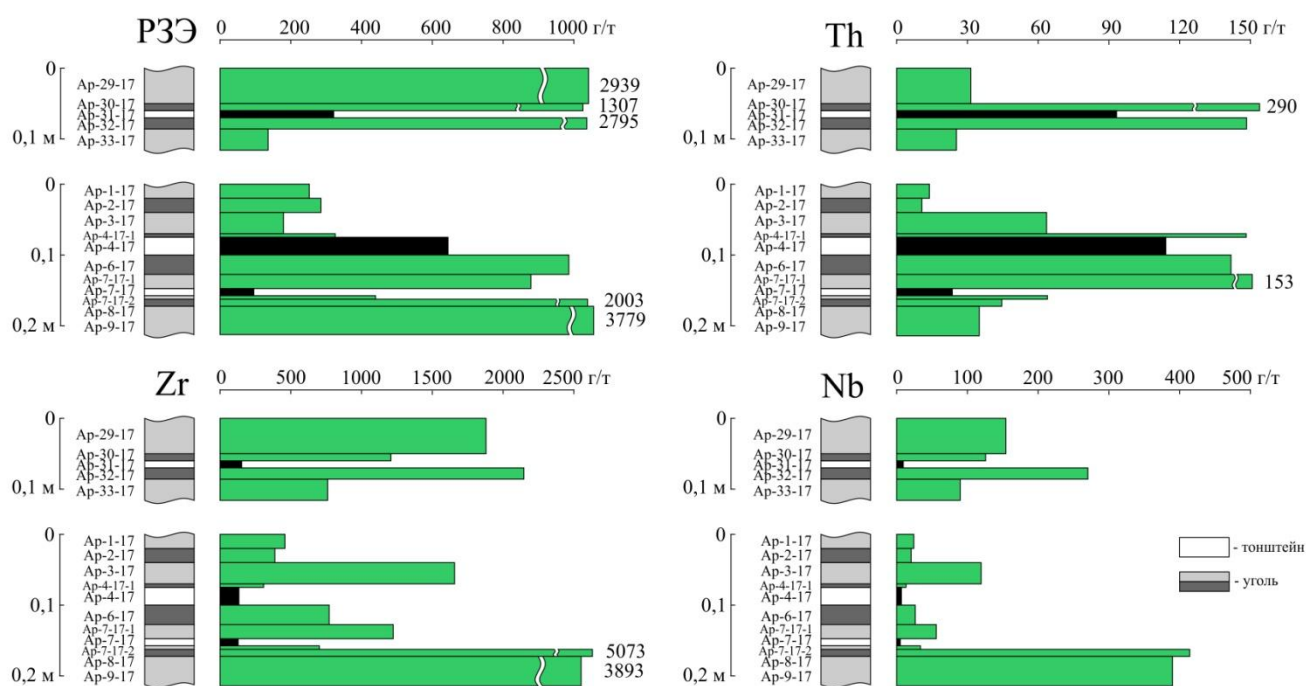


Рисунок 6.3. Распределение РЗЭ, Th, Zr, Nb в золе угля в вертикальном разрезе пласта 16 Бейского месторождения Минусинского бассейна

В угольном пласте IV-V Кузнецкого бассейна диагностирован тонштейн (ТМ-17-18), сформировавшийся из пироклаستيку среднего состава щелочного ряда. Содержание циркония в тонштейне достигает 213 г/т, а в золе угля на контакте с прослоем – 1300 г/т. Концентрация гафния в прослое составляет 42 г/т, в золе угля, вмещающего прослой – 60 г/т. Содержание ниобия в тонштейне составляет 181 г/т, а в золе над и под прослоем – 1137 и 152 г/т, соответственно. Концентрация тантала в данном прослое составила 25 г/т, а в золе

приконтактового угля 20-13 г/т. Концентрация РЗЭ в тонштейне – 376 г/т, в золе угля над прослоем – 467 г/т, под ним – 341 г/т. Концентрация тория в породном прослое составляет 24 г/т, а в золе угля на контакте с тонштейном – 27 г/т над и 79 г/т под прослоем.

Как уже отмечалось ранее, наиболее значимые концентрации редких металлов характерны для тонштейнов, сформированных из пирокластике кислого состава, а также для разностей щелочного ряда. В связи с чем высокие концентрации этих металлов наблюдаются в углях и золах углей, на которые оказал влияние пирокластический материал кислого и щелочного составов.

Доказано значительное влияние пирокластического материала на геохимию углей Сибири (Арбузов и др., 2003, 2007). В угольных пластах Минусинского бассейна, которые характеризуются отчетливо выраженной литофильной редкометалльной специализацией, было отмечено наличие пирокластического материала в виде тонштейнов.

Угольные пласты Черногорского месторождения, такие как Гигант, Мощный, Великан, Двухаршинный, характеризуются наличием тонштейнов, которые сформировались из пирокластике преимущественно кислого и щелочного состава. В угольных пластах Бейского месторождения (19, 17, 16) также диагностированы тонштейны кислого и щелочного состава. Исходный пепловый материал сформировавший эти прослои оказал существенное влияние на геохимию данных пластов.

В угольных пластах Изыхского месторождения, таких как XXIII, XXVIII и XXX, выявлены значительные концентрации редких металлов. В данных пластах также диагностировано наличие тонштейнов, которые сформировались из пеплов кислого состава щелочного ряда.

В пластах угля Кузнецкого бассейна (Горелый, VI, IV-V, XXX), в составе которых отмечались контрастные аномалии редких элементов-примесей также было диагностировано наличие породных прослоев, генезис которых связан с пирокластическим материалом. Комплекс элементов, которыми обогащены тонштейны и вмещающие их угли, свидетельствует о преимущественно щелочном составе исходного пеплового материала.

## **6.2. Редкометалльное оруденение в углях Кузнецкого и Минусинского бассейнов, связанное с пирокластикой**

В конце XX века в Кузнецком и Минусинском угольных бассейнах были обнаружены редкометалльно-угольные проявления (Рихванов и др., 1994; Середин, 1994; Арбузов и др., 2000, 2003; Арбузов, Ершов, 2007; Нифантов и др., 2003).

### 6.2.1. Кузнецкий угольный бассейн

В Кузбассе такое оруденение было выявлено на юге в пласте XI в отложениях кемеровской свиты. Его генезис долгое время считался противоречивым: от сингенетического гидрогенного (Середин, 1994) до вулканогенного (Арбузов и др., 2003; Арбузов, Ершов, 2007; Seredin, Finkelman, 2008) и вулканогенно-гидротермального (Середин, 1994; Zhao, 2017a, 2017b, 2017в).

Угли и особенно золы углей изученного пласта характеризуются аномально высокими концентрациями Nb, Ta, Zr, Hf, Be, Sn, Y, PЗЭ, повышенными по сравнению с угольным кларком содержаниями Li, Ga, Co, Ni, Cu, Ba, Mo, W, Pb, и Th.

Для угольного пласта XI кемеровской свиты Кузбасса, аномалии Zr, Nb, Y, Hf, Sn, Ga, Be, PЗЭ, Th, W, Ta отчетливо приурочены к маломощному породному горизонту. Горизонт обнаруживается во всех сечениях, где был опробован угольный пласт, и выделяется повышенной радиоактивностью (30-50 мкР/ч). Данный породный прослой характеризуется аномальным содержанием большой группы литофильных элементов, включая Zr, Nb, Ta, Hf, Y, PЗЭ, Sn, Th и U. Концентрация ниобия в среднем для золы угля пласта XI составляет 650 г/т, непосредственно над породным прослоем достигает 0,43%, в породном прослое – 264 г/т (рис. 6.4). Содержание Ta в угле пласта составляет в среднем 42 г/т, а в породном прослое - 57 г/т. Среднее содержание Zr в золе угля пласта XI составляет 0,19%, над прослоем – 1,39%, а породный прослой содержит 0,19%. Содержание гафния в среднем в золе угля составляет 32 г/т, непосредственно над партингом - 160 г/т, в прослое – 76 г/т.

### 6.2.2. Минералого-геохимические особенности породного прослоя и связанного с ним оруденения

Определение петрографического состава породного прослоя на оптическом микроскопе показало, что он представляет собой обломочную породу алевритовой размерности. Основная масса породы глинисто-гидрослюдистая, в которой диагностируются многочисленные порфирокласты кварца и полевых шпатов. Расположение зерен не ориентированное, стратификации в прослое не наблюдается. Зерна угловатые, без следов окатанности, расположены упорядочено.

Минеральный состав породного прослоя представлен кварцем (37-56 %), альбитом (7-14 %), калиевым полевым шпатом (5-6%), минералами группы смектитов (13-15 %) и каолинита (2-8 %). В глинисто-гидрослюдистом материале прослоя диагностировано наличие порфирокластов.

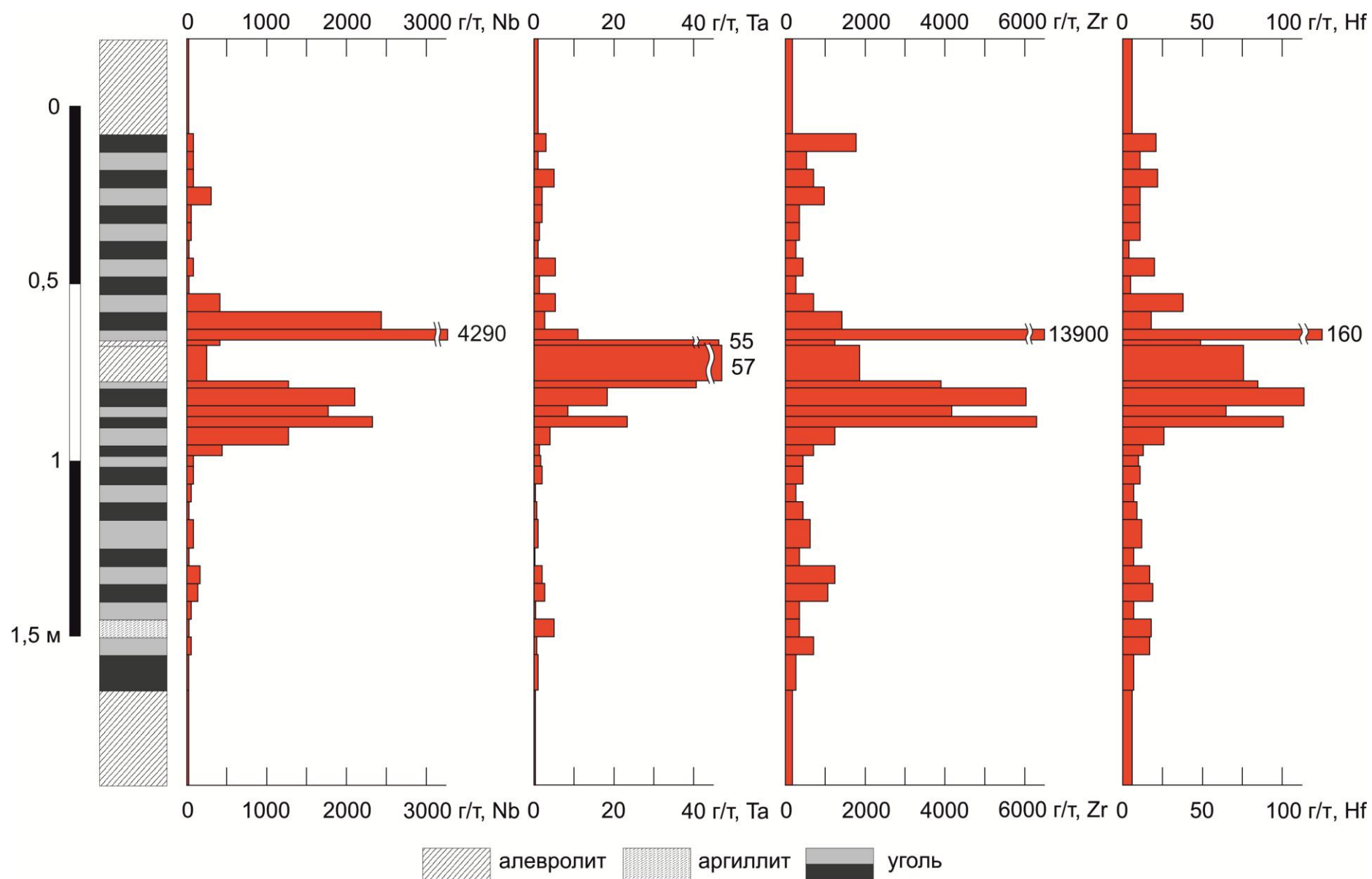


Рисунок 6.4. Распределение Nb, Ta, Zr, Hf, в золе угля в вертикальном разрезе пласта XI, Кузбасс

Отсутствие следов водной транспортировки, сортировки и стратифицированного отложения вещества позволяет предполагать аэрогенный перенос и одноактное отложение обломочного материала. Об изменении значительной части неустойчивого первичного вещества осадка уже в палеоторфянике свидетельствует преобладание в составе породы глинисто-гидрослюдистого материала с большой долей порфирокластов.

При изучении микроминерального состава породного прослоя отмечены многочисленные кристаллы альбита, каолинит, смешаннослойные образования, представленные железо-магнезиальным хлоритом (шамозит) и иллитом. Встречаются специфичные глобулярные и почковидные формы иллита и смешаннослойных образований.

На границе выше и ниже породного прослоя в углях отмечено значительное количество новообразованных агрегатов кварца и альбита. Распространены глобулярные и пластинчатые выделения кварца. Часто формируются скопления глобул кварца в трещинах в угле. Не вызывает сомнения его вторичная по отношению к породному прослою и углю природа. Вероятно, кварц был частично выщелочен из породы и переотложен в угле.

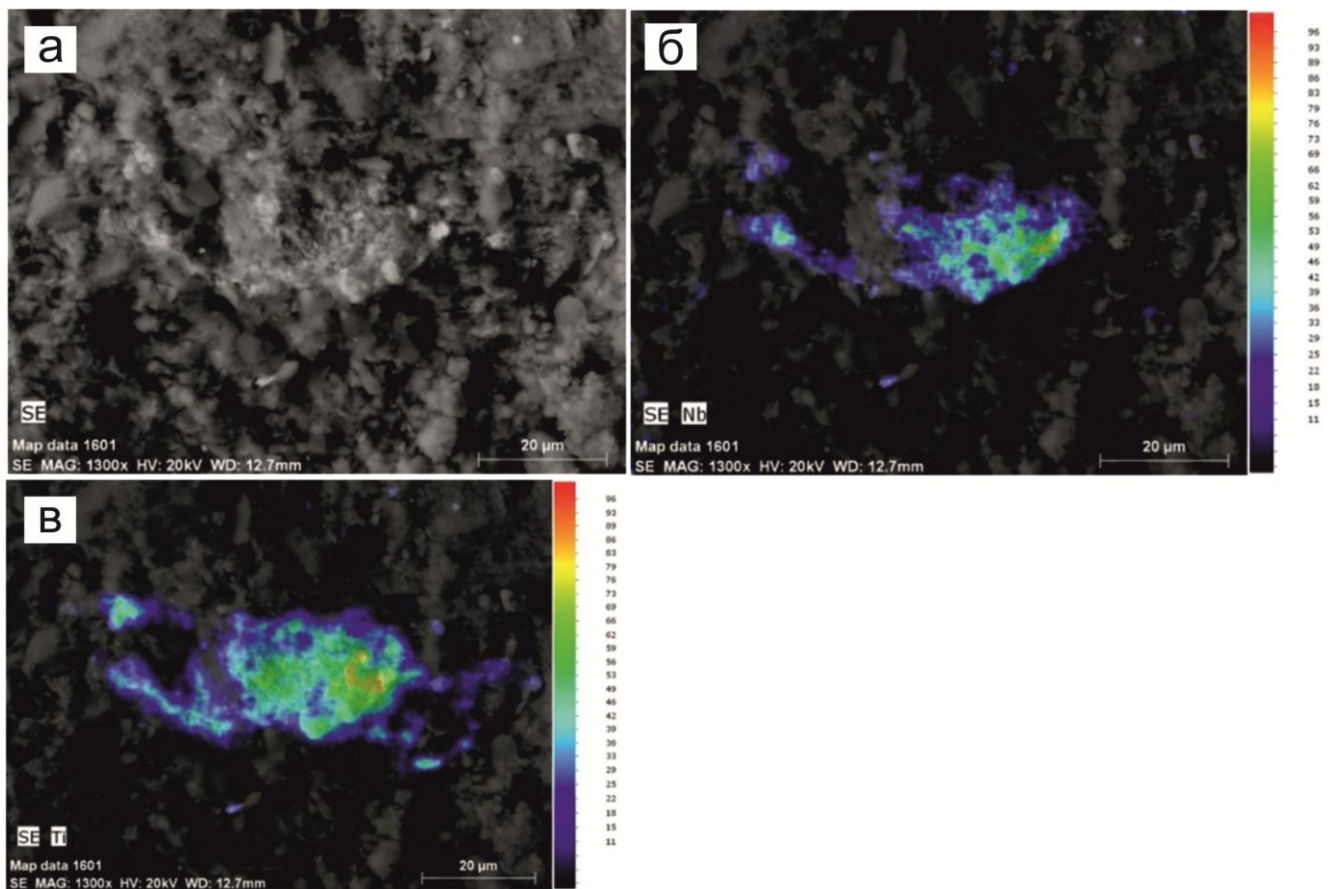


Рисунок 6.5. Землистый агрегат оксида титана с примесью Nb и Zr. а – снимок, б, в – распределение Nb и Ti



Минералы циркония представлены цирконом, сложными Nb-Zr силикатами и Fe-Ti-Nb-Zr окислами. Новообразованные минералы циркония и ниобия представлены группой Ti-Nb-Zr окислов с переменным количеством Ti, Nb, Zr и Fe. Встречаются землистые агрегаты оксида титана с примесью циркония и ниобия (рис. 6.5).

В углях над породным прослоем и под ним ниобий и цирконий представлены оксидами Zr-Nb-Fe-Ti с переменным количеством каждого из элементов. Такая фаза диагностируется рентгенофазовым анализом как рутил или анатаз. Цирконий, кроме того, представлен цирконом. Цирконы выявлены как новообразованные, так и реликтовые.

В породном прослое лантаноиды представлены, в основном, неодимовым фтор-карбонатом – бастнезитом (рис. 6.6). При этом он встречается как в основной массе в форме неправильных скоплений (рис. 6.6 а), так и в порах измененных первичных минералов, например, в альбите (рис. 6.6 б), что указывает на его вторичную, эпигенетическую, природу.

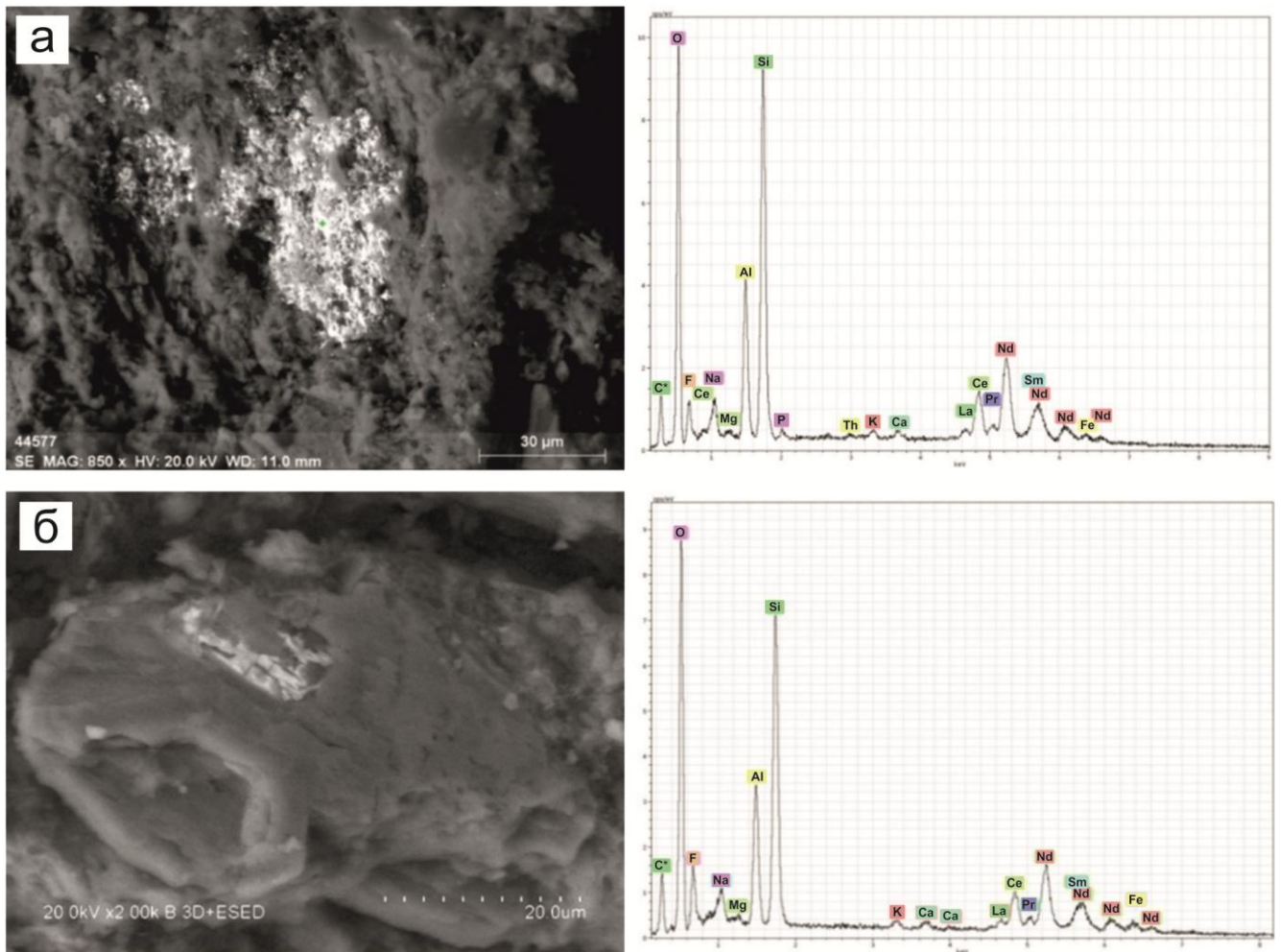


Рисунок 6.6. Неодимовый бастнезит: а – в тонкозернистой основной массе; б – в порах в кристалле альбита

В углях как ниже, так и выше породного прослоя, редкоземельные элементы находятся в составе фтор-карбонатов (бастнезит) и фосфатов (монацит, ксенотим). Монацит и ксенотим, как правило, встречаются в составе микроагрегатов, в которых различить их между собой не получается из-за крайне мелкой (нанометровой) размерности отдельных зерен. Это находит отражение в их составе – в монацитах обнаруживается примесь иттрия и тяжелых редких земель.

Проведенный анализ показал, что угли пласта XI отличаются уникально высокими для углей содержаниями ниобия и тантала. Концентрация ниобия в среднем для пласта более чем вдвое превышает даже самые жесткие из рекомендуемых минимально промышленного значений для редкометалльно-угольных месторождений (Середин, 2004; Dai, Finkelman, 2018). На более локальных участках мощностью 15–20 см вблизи партинга, их содержание в золе угля в целом превышает промышленный минимум в несколько раз, составляя в среднем около 0,2%.

Тантал сконцентрирован преимущественно в вулканогенном прослое либо в непосредственном контакте с ним. При среднем содержании в золе угля пласта XI, с учетом породного прослоя, 26,9 г/т  $Ta_2O_5$ , его концентрация в самом прослое превышает 68 г/т, а в некоторых сечениях достигает 87 г/т.

Содержание циркония в этих же рудах (в золе угля) также соответствует их минимальным промышленным величинам, хотя и не так значительны, как содержания ниобия (табл. 6.1).

Помимо Nb, Ta, Zr и Hf руды обогащены лантаноидами. Сумма лантаноидов и иттрия в пересчете на окислы составляет 975 г/т. Такие концентрации РЗЭ при преобладании в них группы легких лантаноидов самостоятельного значения не имеют, но могут быть значимы при переработке комплексных руд. Аналогичным образом рассматривается и галлий, содержания которого составляют 48,5–69,4 г/т в зависимости от того, учитывается в расчете породный прослой или нет. В последнем случае содержание в 1,5 раза выше. Следовательно, при учете в расчетах среднего содержания и ресурсов ценных металлов вулканогенного прослоя, возрастает среднее содержание Ta, Hf, Ga и ресурсы всех рассматриваемых металлов (табл. 6.1).

Рудное вещество сконцентрировано преимущественно в тонкодисперсной минеральной фазе, представленной в основном Zr-Nb-Ti-Fe оксидами, тонкодисперсными цирконами, редкоземельными карбонатами (бастнезит) и фосфатами (монацит, ксенотим, гойяцит). Некоторая часть элементов содержится в рассеянной форме в органическом веществе. Эпигенетическая природа большинства минералов отчетливо видна по характеру их распределения в угольной матрице, приуроченности к поровому пространству, микропрожилкам и к участкам, непосредственно тяготеющим к вулканогенному прослою.

Таблица. 6.1. Содержание и ресурсы оксидов редких металлов в пласте XI

Оксиды	Содержание в золе, г/т		Ресурсы, т	
	I	II	I	II
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	930	689	26 145	31 545
ZrO <sub>2</sub>	2 526	2 365	71 024	108 281
ΣREE + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	975	934	27 423	42 763
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,4	26,9	237	1 232
HfO <sub>2</sub>	37,5	49,6	1 054	2 271
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48,5	69,4	1 365	3 178

Примечание: I – уголь без породного прослоя; II – весь пласт с породным прослоем.

Ресурсы металла, рассчитанные исходя из данных по восьми изученным сечениям, представлены в табл. 6.1. При расчетах средняя мощность пласта принималась 1,5 м, мощность вулканогенного прослоя (партинга) – 0,1 м, размеры по простиранию – 21 км, по падению – 5,8 км, объемная масса угля – 1,35 г/см<sup>3</sup>, объемная масса породного прослоя – 2,2 г/см<sup>3</sup>, средняя зольность угля – 11,4%, с учетом партинга – 17,9%.

Как следует из этих данных, угли пласта XI представляют собой среднее по масштабам месторождение комплексных руд с рядовым содержанием основных полезных компонентов. Рентабельность их переработки может быть достигнута путем селективного извлечения углей этого пласта, использования высокоэнергетичного угля в качестве топлива на небольшой ТЭС. Ограничений по использованию этого угля в энергетике нет. Полученные золошлаки подлежат комплексной переработке с извлечением группы металлов.

### 6.2.3. Минусинский угольный бассейн

На основании выявленного редкометалльного оруденения в угольном пласте XI Кузбасса была предпринята попытка обнаружить подобное оруденение в разновозрастных углях Минусинского бассейна. О подобном комплексном редкометалльном Zr-Nb-Hf-Ta-PЗЭ оруденении в Минусинском бассейне пласта XXX известно еще с конца XX века (Арбузов и др., 2003).

По сравнению с кларком (Ketris, Yudovich, 2009) угли, а также золы углей пластов XXXа и XXX отличаются высоким содержанием PЗЭ, Be, Ni, Zn, Ga, Se, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Ba, Hf, Ta, W, Pb, Th.

В отдельных пробах угля, содержание некоторых из указанных химических элементов может достигать аномально высоких значений. Например, концентрация циркония в угле достигает 0,2 %, а ниобия – 293 г/т. Содержание бериллия достигает 9,6 г/т, галлия – 44 г/т, иттрия – 212 г/т, олова – 21 г/т, PЗЭ – 730 г/т, гафния – 27 г/т, тантала – 14 г/т, тория – 35 г/т. Все аномалии обнаружены в угле, находящемся непосредственно над или под породным

прослоем, разделяющим угольные пласты XXXa и XXX. Прослой имеет повышенную радиоактивность – 25 мкР/ч и отличается аномальным содержанием литофильных элементов, таких как Li, Be, Ga, Y, Zr, Nb, Sn, PЗЭ, Hf, Ta, Th и U.

Концентрация ниобия в среднем для золы угля изученных пластов составляет 320 г/т. Для золы угля пласта XXXa этот показатель составил 262 г/т, а для XXX – 411 г/т. Распределение ниобия в разрезе неравномерно. Наблюдается явная приуроченность высоких концентраций в углях к границе с породным прослоем (рис. 6.7). Зона обогащения над прослоем больше по мощности чем под ним. Однако содержание Nb под прослоем достигает 2625 г/т, против 1786 г/т для золы угля над ним. В самом же породном прослое концентрация ниобия составила 114 г/т.

Среднее содержание тантала в золе угля составило 5,1 г/т. Для золы угля пласта XXXa этот показатель составил 3,8 г/т, а для XXX – 7,1 г/т. Распределение тантала, как и ниобия, неравномерно. Для тантала, наибольшие концентрации приурочены к породному прослою - междупластию. Концентрация тантала в указанном прослое составила 9,7 г/т, а в золе угля, находящегося непосредственно под партингом – 21 г/т. Также значимая концентрация тантала (17,9 г/т) наблюдается в золе угля на контакте с тонштейном (рис. 6.7).

Концентрация циркония в золе угля пласта XXXa составила 2167 г/т, для XXX – 2122 г/т. Распределение циркония в разрезе, схоже с распределением ниобия. Зона обогащения угля над прослоем мощнее и контрастнее, чем под ним. Наибольшая концентрация циркония наблюдается в золе угля, расположенного над прослоем и составляет 14270 г/т. На удалении от породного междупластия концентрация циркония в золе угля уменьшается (5109 г/т), но по-прежнему остается повышенной. В самом же партинге концентрация циркония составила 1337 г/т.

Среднее содержание гафния в золе угля составило 36,2 г/т. Для золы угля пластов XXXa и XXX концентрация гафния – 34,0 г/т и 39,7 г/т соответственно. Профили распределения гафния и циркония схожи, что связано с геохимическим сродством этих элементов. Концентрация гафния в прослое составляет 41,7 г/т, в то время как в золе угля расположенного выше партинга достигает 164 г/т.

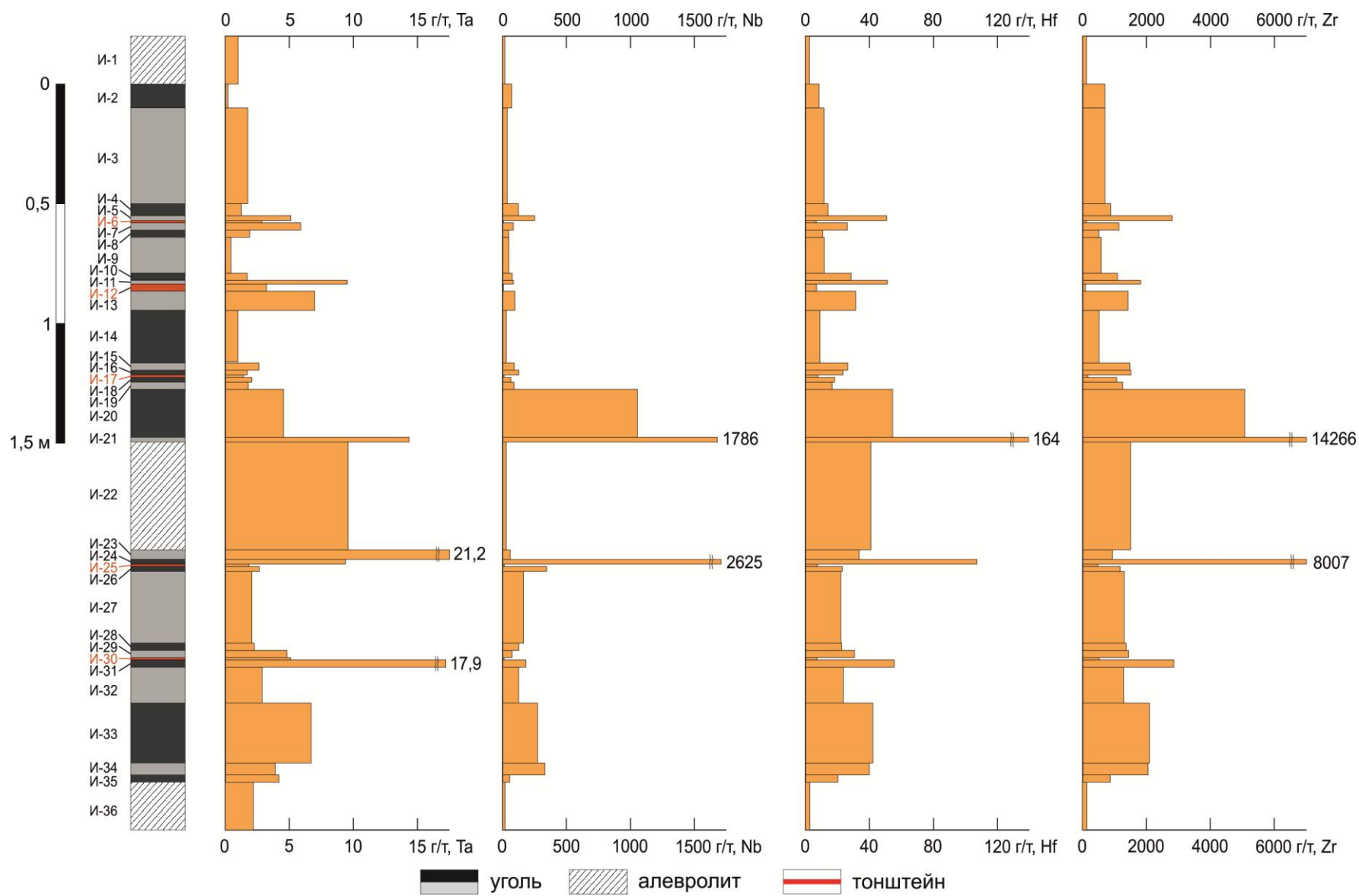


Рисунок 6.7. Распределение Ta, Nb, Hf, Zr в золе угля в вертикальном разрезе пластов XXXa и XXX Изыского месторождения Минусинского бассейна

Концентрация галлия в золе угля составила 58,2 г/т. Распределение галлия в пласте неравномерно, аномальные концентрации приурочены к породному прослою. Концентрация галлия в прослое составила 64,5 г/т, наибольшая концентрация в золе угля – 226 г/т.

Содержание радиоактивных элементов в углях пласта не является промышленно значимым, но играет важную роль при выявлении в углях редкометалльного оруденения подобного типа. Из-за повышенной радиоактивности в 25 мкР/ч, представляется возможным выявлять редкометалльное оруденение при гамма-каротаже, а также при использовании полевого радиометрического оборудования в горных выработках.

Среднее содержание тория в золе угля составляет 37,3 г/т, урана – 11,3 г/т. Прослой содержит 30,4 г/т Th и 9,4 г/т U. В золе угля на контакте с партингом содержание тория достигает 51,6 г/т, урана – 15,1 г/т.

Среднее содержание РЗЭ (суммы лантаноидов) в золе угля составило 1191 г/т. Концентрация РЗЭ в прослое – 682 г/т. Участок пласта под прослоем обогащен РЗЭ в большей степени, концентрация в золе угля под партингом достигает 7418 г/т.

Среднее содержание иттрия в золе угля пластов XXXа и XXX составляет 243 г/т. Наибольшие концентрации иттрия приурочены к породному прослою, максимальные значения в золе угля достигают 1290 г/т. В самом же прослое концентрация составила 124 г/т.

Таким образом, проведенные исследования показали, что угли и породные прослои в угольном пласте XXX и XXXа отличаются аномально высокими содержаниями Zr, Nb, Hf, Ta, РЗЭ и Ga. При этом наиболее обогащены этими элементами угли, приуроченные к породному прослою-междупластия, разделяющему угольные пласты XXXа и XXX, и, в меньшей степени, к тонштейнам. Выявление минералого-геохимических особенностей этого породного прослоя позволяет установить его природу и механизм влияния на геохимические особенности вмещающих углей.

#### **6.2.4. Минералого-геохимические особенности породного прослоя и связанного с ним оруденения**

При изучении партинга разделяющего угольные пласты XXX и XXXа установлено что прослой представляет собой обломочную породу алевритовой размерности. Основная масса породы представлена глинистыми минералами, а также органическим веществом. В этой массе часто встречаются кристаллы полевых шпатов и кварца. В прослоях отсутствует стратификация зерен, расположение их неориентированное. Зерна угловатые, следов окатанности не наблюдается.

Согласно результатам рентгенофазового анализа междупластие состоит из каолинита (68,9 %), кварца (11,0 %), калиевых полевых шпатов (7,0 %), альбита (5,6 %), апатита (3,5 %).

В ходе исследования был изучен микроминеральный состав породного прослоя – междупластия и вмещающих его углей. В составе породного прослоя встречаются кристаллы полевых шпатов, каолинита, кварца, фторапатита.

Минералы циркония представлены преимущественно цирконом. Зерна циркона имеют неправильную форму и вероятно были подвержены выщелачиванию в процессе преобразования исходного материала в условиях палеоболота (рис. 6.8 а). Среди агрегатов оксида титана были обнаружены разности с примесью Nb (рис. 6.8 б).

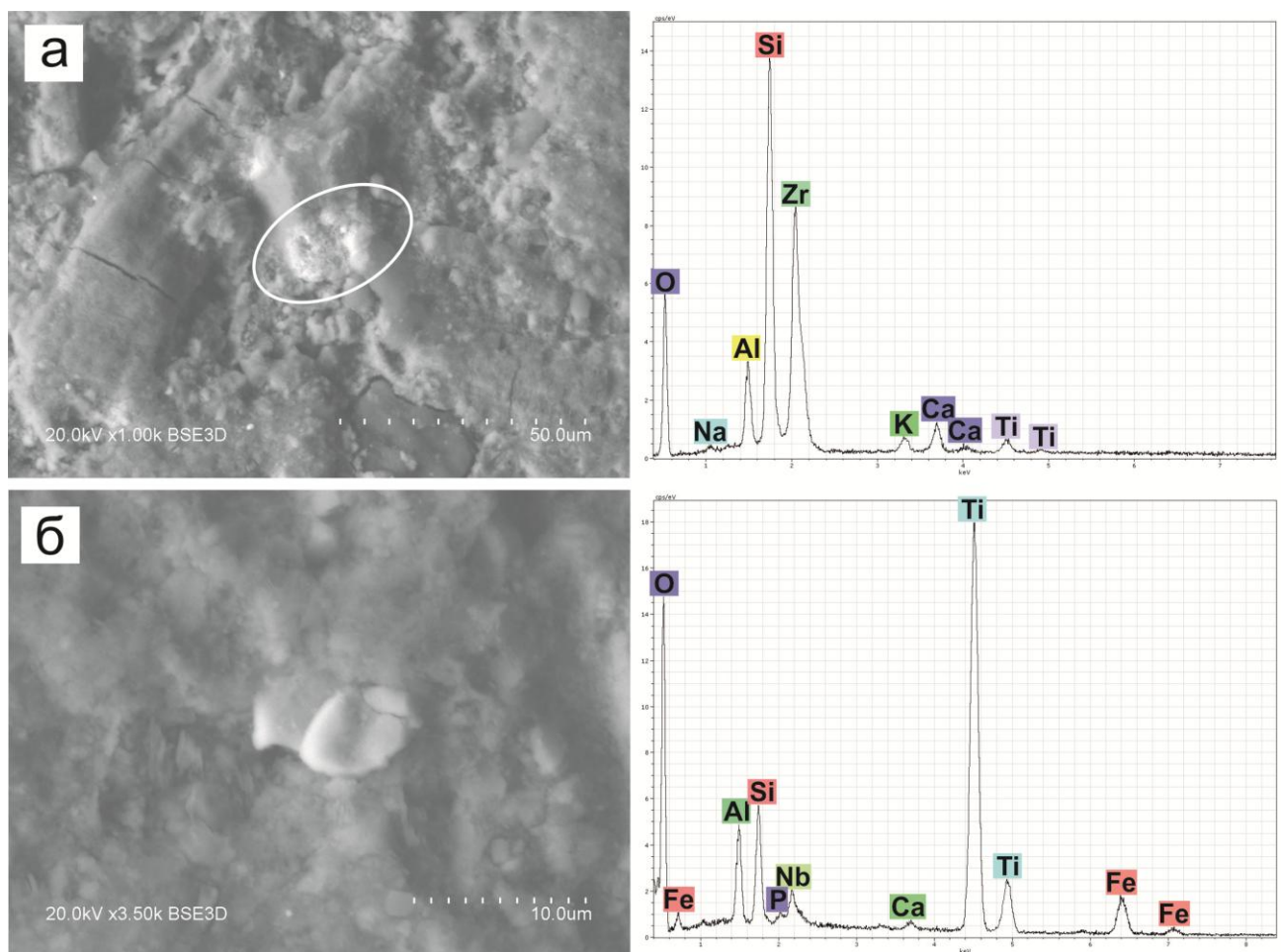


Рисунок 6.8. а – зерна циркона в породном прослое, б – зерно оксида титана с примесью Nb

В породном прослое лантаноиды диагностируются в составе фосфатов (рис. 6.9). В породном прослое выявлены сульфиды (пирит, галенит, сфалерит). Встречаются зерна барита. Большинство сульфидов имеют почковидную форму.

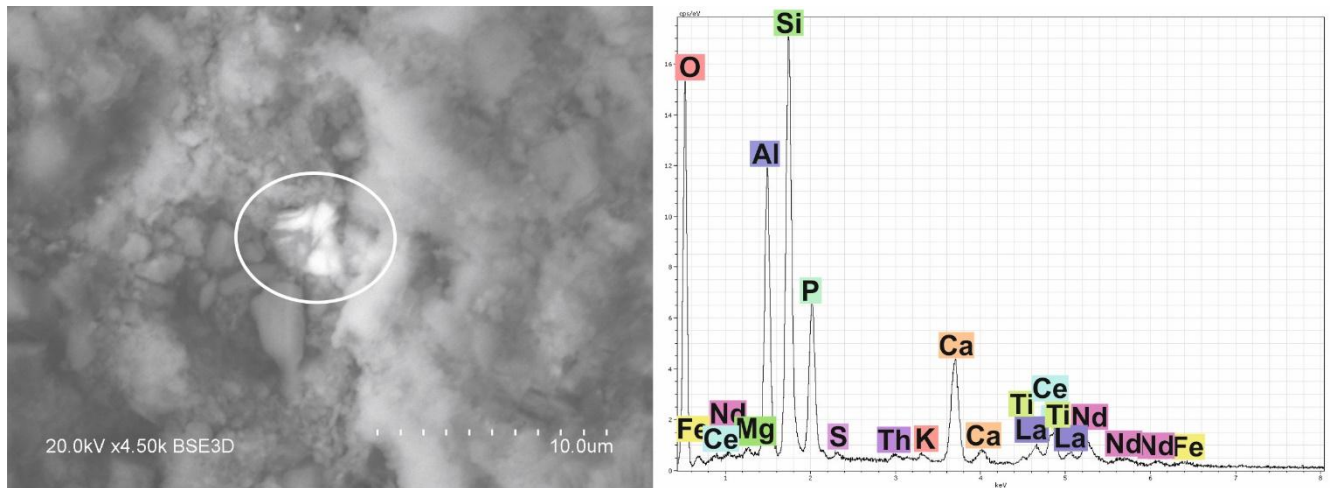


Рисунок 6.9. Зерно фосфата редкоземельных элементов

Во вмещающем породный прослой угле выявлен гипс, целестин, барит. Такие образования описаны в приконтактной зоне риолитового тонштейна Чарлстон Маск в Англии (Spears, Arbuzov, 2019).

В угле, расположенном выше и ниже породного прослоя, в приконтактной зоне обнаружены агрегаты Zr-Y фосфатов (рис. 6.10 а). Формы выделения минералов говорят о вторичном их образовании в процессе перераспределения вещества, которое поступило из породного прослоя. Также в угле, расположенном под породным прослоем, часто встречаются агрегаты фосфатов РЗЭ в виде прожилков (рис. 6.10 б).

В свою очередь, для угольных пластов XXXа XXX изыхской свиты Минусинского угольного бассейна установлена связь аномальных концентраций редких металлов с породным прослоем, разделяющим угольные пласты. Данный прослой характеризуется аномальным содержанием литофильных элементов, таких как Li, Be, Ga, Y, Zr, Nb, Sn, РЗЭ, Hf, Ta, Th, U, а также повышенной радиоактивностью – 25 мкР/ч. Концентрация ниобия в среднем для золы угля пластов XXXа и XXX составляет 320 г/т, непосредственно над породным прослоем достигает 0,26%, в породном прослое – 114 г/т (рис. 6.7). Содержание тантала в золе угля, составляет в среднем 5,1 г/т, а в породном прослое 9,7 г/т. Среднее содержание циркония в золе угля пластов XXXа и XXX составляет 0,21%, над прослоем – 1,4%, породный прослой содержит 0,13%. Содержание гафния в среднем в золе угля составляет 36 г/т, непосредственно над партингом 164 г/т, в прослое – 42 г/т.



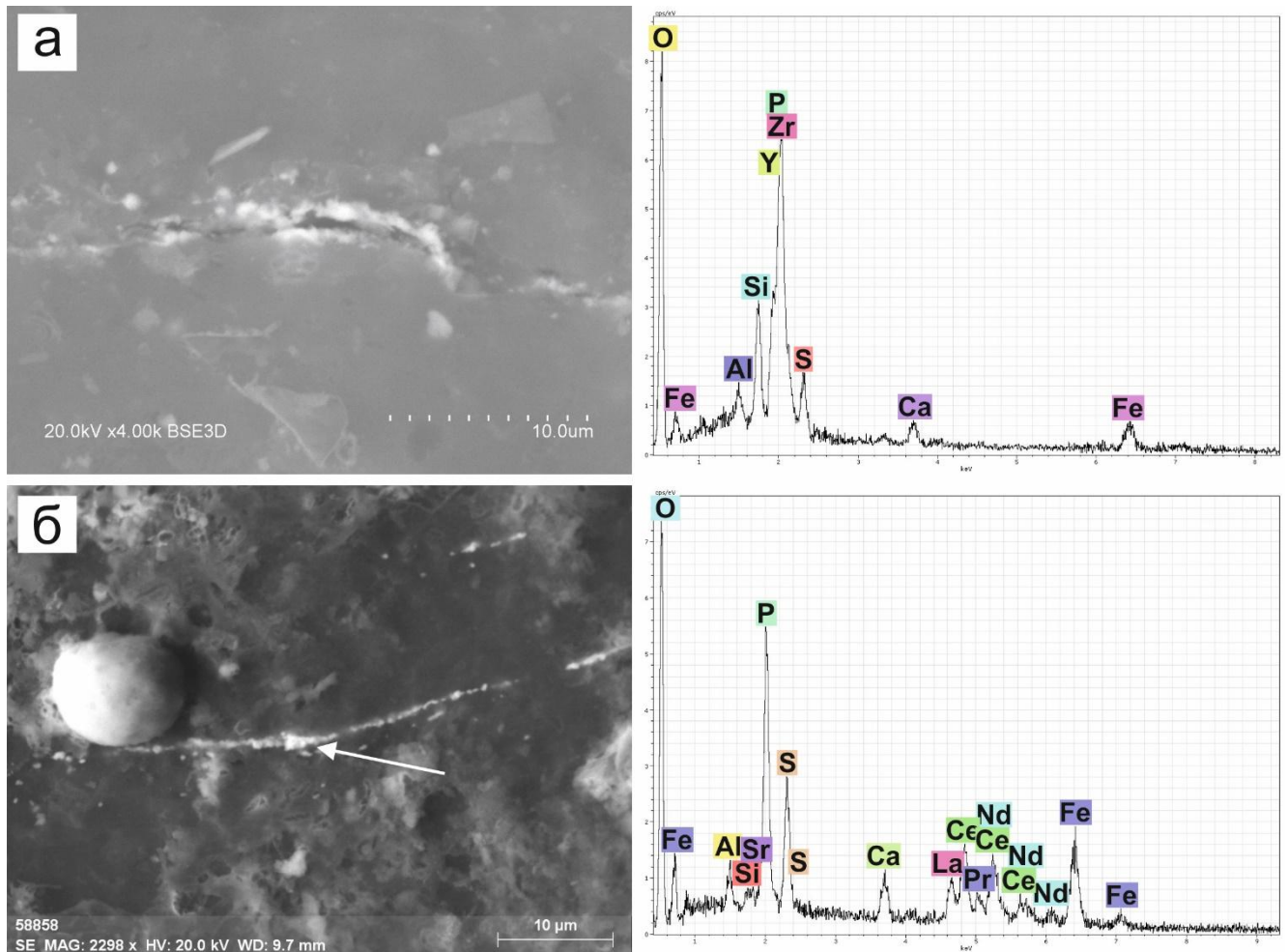


Рисунок 6.10. а – агрегаты Zr-Y фосфата из угля над прослоем, б – прожилок фосфата PЗЭ в угле непосредственно под прослоем

### 6.2.5. Сходство редкометалльного оруденения в пласте XI Кузбасса и в пласте XXX Минусинского бассейна и его связь с пирокластическим материалом

Комплекс методов, используемый при реконструкции состава пеплов, из которых сформировались породные прослои, обнаруженные в пласте XI кемеровской свиты Кузбасса и в пласте XXX изыхской свиты Минусинского бассейна, позволил установить их исходный состав в обоих случаях как пантеллеритовый. Это порода кислого состава, но при этом высокой щелочности. На рисунке 6.11 приведены диаграммы PЗЭ нормированных на хондрит для пород схожего состава. Спектры характеризуются контрастной отрицательной европиевой аномалией и преобладанием группы легких лантаноидов над тяжелыми.

Европиевый минимум ( $Eu/Eu^*$ ) для прослоя-междупластия из Минусинского бассейна составил 0,31, для прослоя из пласта XI Кузнецкого бассейна – 0,18-0,19. Для пантеллеритового туфа из массива Улан-Толгой, европиевый минимум составил 0,04-0,05 (Ярмолюк и др., 2016).

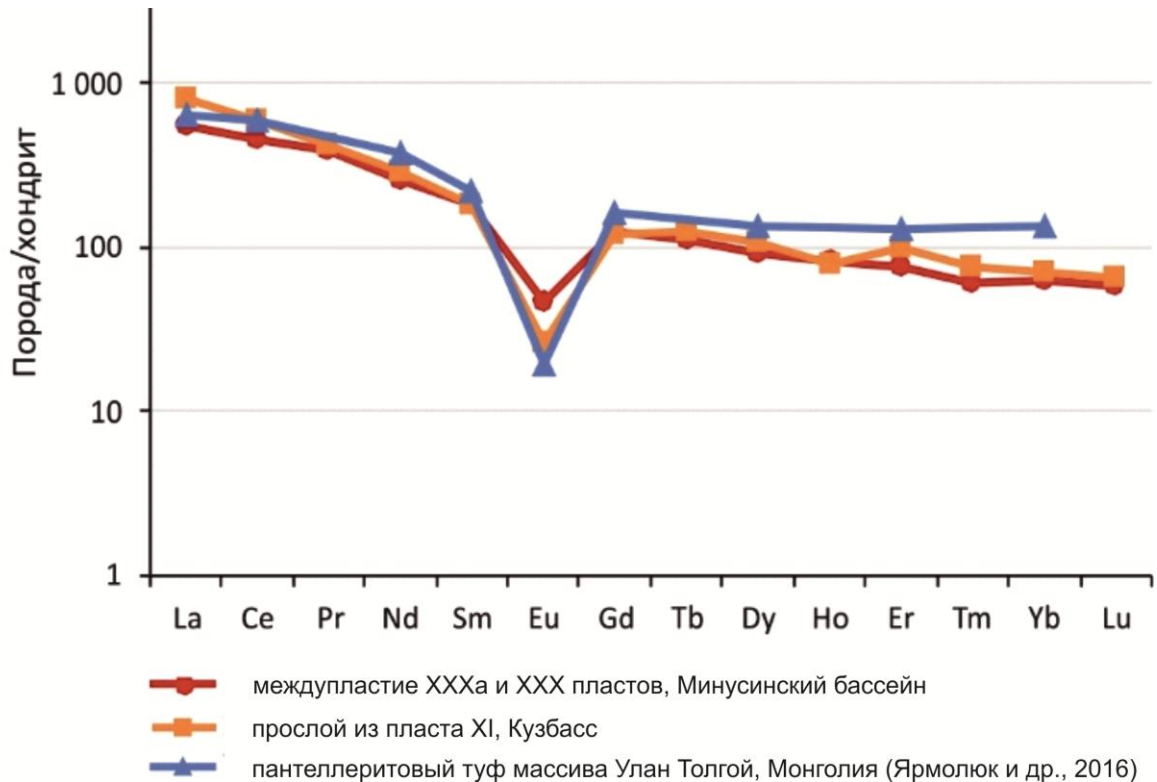


Рисунок 6.11. Спектры распределения РЗЭ в породных прослоях Минусинского бассейна, Кузнецкого бассейна и пантеллерите из массива Улан-Толгой, Монголия. Нормировано на хондрит (McDonough, Sun, 1995)

Также данные породные прослои схожи по другим критериям. Так величина титанового модуля для партинга пласта XI Кузбасса составила – 0,027-0,026, а для прослоя-междупластия из Минусинского бассейна – 0,023. А пантеллериты и пантеллеритовые туфы Монголии имеют  $TiO_2/Al_2O_3$  – 0,029-0,024 (Арбузов и др, 2019). На классификационной диаграмме Винчестера и Флойда породные прослои занимают поля, соответствующие комендитам-пантеллеритам (рис. 6.12), что согласуется с другими критериями.

Особенности химического состава этих внутриугольных породных прослоев, состава минеральных новообразований в прослоях и в углях на контакте с ними позволяют идентифицировать их как аналоги. Их сходство подтверждают и различные геохимические критерии: положение на диаграмме Винчестера и Флойда,  $TiO_2/Al_2O_3$  отношение, особенности распределения лантаноидов. По характеру кривой нормированных РЗЭ прослои практически идентичны.

Полученные данные указывают на масштабное проявление кислого и щелочного вулканизма в период накопления изыхской и кемеровской свит раннепермского времени и расширяют перспективы выявления масштабного Zr-Nb-Hf-Ta-РЗЭ-Ga оруденения на территории Северной Азии.

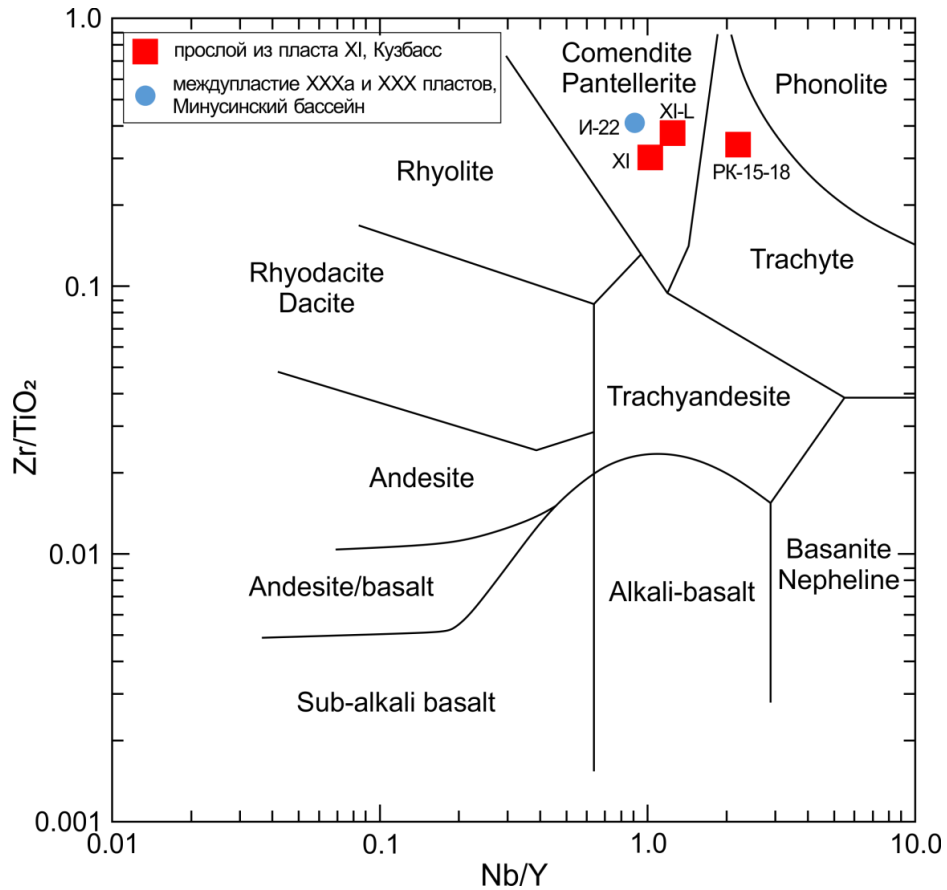


Рисунок 6.12. Положение пирокластических горизонтов на  $Zr/TiO_2-Nb/Y$  диаграмма (Winchester and Floyd, 1977).

И-22 – пирокластический горизонт-междупластие XXX и XXXa пластов Минусинского бассейна, XI-L, XI, PK-15-18 – пирокластический горизонт из пласта XI Кузбасса

**Вывод.** В угле, находящемся в угольном пласте как выше, так и ниже тонштейнов, наблюдаются специфические геохимические ассоциации, обусловленные особенностями состава первичной вулканогенной пирокластике. В угольных пластах Минусинского и Кузнецкого бассейнов, которые характеризуются отчетливо выраженной литофильной редкометалльной специализацией, отмечено наличие пирокластического материала в виде тонштейнов.

Установлено, что различный состав исходного пирокластического материала проявляется не только в особенностях химического и минерального состава образованных из него тонштейнов, но и в формировании в углях на границе с тонштейнам специфических геохимических ассоциаций. С вулканогенной пирокластикой, выявленной в углях Минусинского и Кузнецкого бассейнов связано комплексное Nb, Ta, Zr, Hf, PЗЭ, Ga, U, Th оруденение. Его следы прослеживаются в одновозрастных отложениях в виде породных прослоев.

## ГЛАВА 7. КОРРЕЛЯЦИЯ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ И ИСТОЧНИК ПЕПЛОВОГО МАТЕРИАЛА

### 7.1. Корреляция угольных пластов на основе минералого-геохимических особенностей тонштейнов

На основании отчетливо выраженной литофильной редкометалльной специализации угольных пластов Минусинского и Кузнецкого бассейнов, в которых было диагностировано наличие пирокластического материала в виде тонштейнов, представляется возможным провести корреляцию, как самих угольных пластов, так и отдельных тонштейнов в пределах бассейнов, а также межбассейновую корреляцию.

#### В пределах черногорской свиты

В отложениях Минусинского бассейна Бейского месторождения в верхней части пласта 15 выявлен специфический по составу тонштейн (Ар-25-17), сформированный из пирокластики основного состава (рис. 7.1). В отложениях Минусинского бассейна Черногорского месторождения в припочвенной части пласта Гигант диагностирован схожий по составу и мощности партинг (Ч-29-15).

Оба породных прослоя характеризуются высоким значением титанового модуля – 0,77, что характерно для пирокластики основного состава. На классификационной диаграмме Винчестера и Флойда оба тонштейна занимают поля соответствующие щелочным базальтам. Величина европиевой аномалии для данных пород составляет 0,83 для тонштейна пласта 15 Бейского месторождения и 0,72 для тонштейна пласта Гигант Черногорского месторождения. Данные прослоя характеризуются низкой концентрацией тория (8 г/т), что также характерно для пеплов основного состава и повышенным, по сравнению с другими изученными тонштейнами, содержанием Sc и V. Для тонштейна из пласта 15 Бейского месторождения, содержание скандия составило 18 г/т, а ванадия – 37 г/т. Для партинга из пласта Гигант, Черногорского месторождения Sc – 13 г/т, V – 20 г/т.

В угольном пласте 16а Бейского месторождения Минусинского бассейна установлено два специфических по минералого-геохимическим особенностям тонштейна. Верхний тонштейн (Ар-62-14) имеет мощность 2 см, а расположенный ниже прослой (Ар-68-14) – 0,6 см. Тонштейны разделены углем мощностью 11 см (рис. 7.1).

Угольный пласт Гигант Черногорского месторождения Минусинского бассейна, содержит аналогичную пару тонштейнов. Вышележащий прослой (Ч-45-15) мощностью 1 см и нижележащий тонштейн (Ч-44-15) мощностью 0,5 см, разделяет уголь мощностью 15 см.

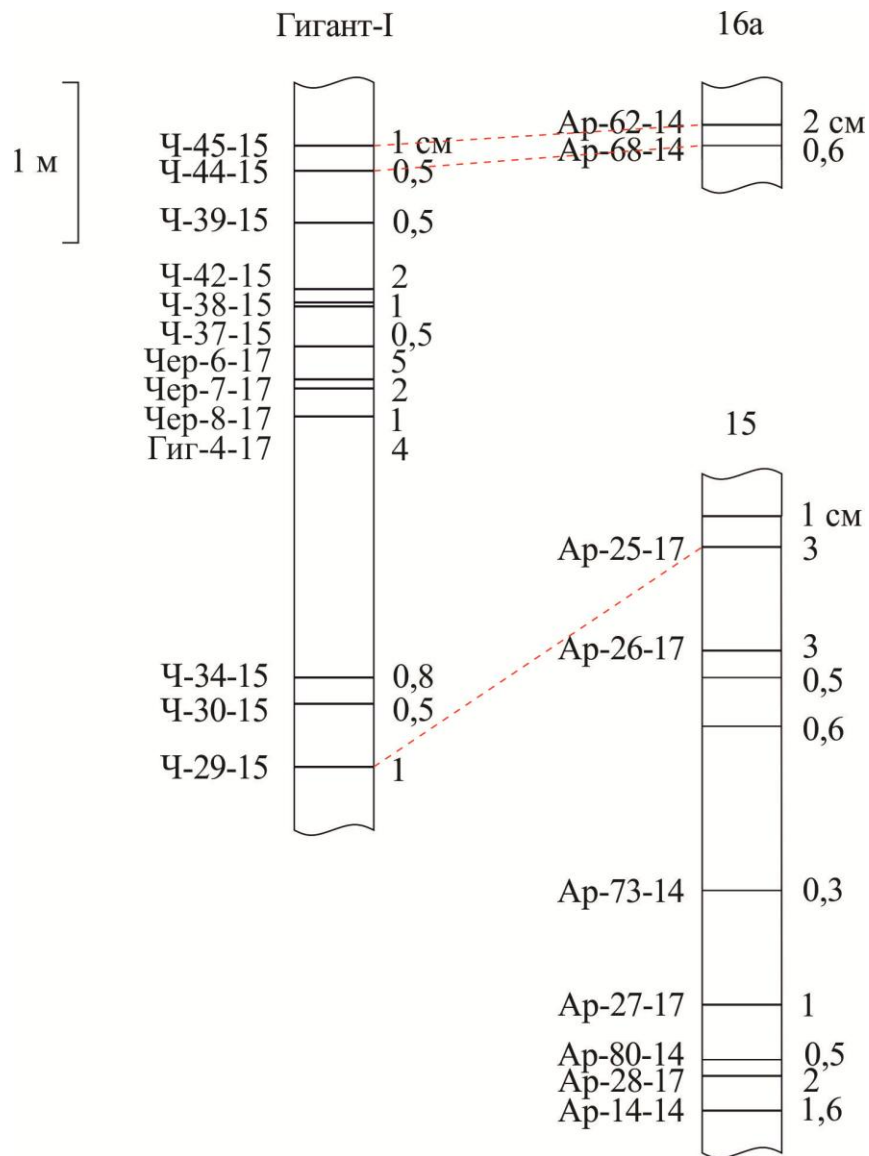


Рисунок 7.1. Схема корреляции тонштейнов в пласте Гигант Черногорского месторождения и пластах 16а и 15 Бейского месторождения Минусинского бассейна

Характерной особенностью для этих парных тонштейнов является то, что верхние прослой (Ар-62-14 и Ч-45-15) содержат в своем составе гояцит и апатит, а также характеризуются высоким содержанием Р, Sr, Ва. Все четыре тонштейна характеризуются низкими значениями титанового модуля (0,006-0,010) и занимают поля риодацитов на диаграмме Nb/Y-Zr/TiO<sub>2</sub>. Величина европиевой аномалии для прослоев изменяется в узком диапазоне 0,55-0,66.

В пласте 18а Бейского месторождения Минусинского бассейна в 145 см ниже кровли пласта диагностирован тонштейн (М-7-18), мощностью 3 см (рис. 7.2). А в пласте Мощный Черногорского месторождения того же бассейна найден его аналог (Чер-1-17). Это тонштейн мощностью 2 см, расположенный в 115 см ниже кровли. Оба этих прослоя характеризуются повышенными значениями титанового модуля: М-7-18 – 0,041 и Чер-1-17 – 0,034. Содержание

тория в данных прослоях составило 18 и 10 г/т соответственно. Значение европиевой аномалии для партингов – 0,62, а спектры распределения РЗЭ имеют общий тренд.

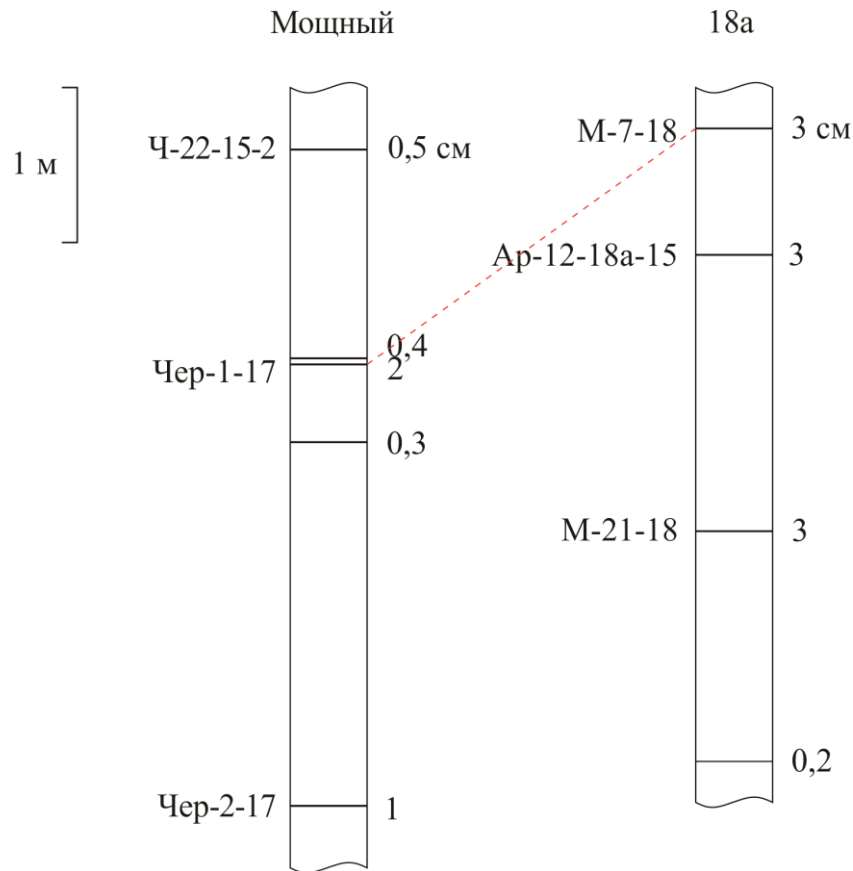


Рисунок 7.2. Схема корреляции тонштейнов в пласте Мощный Черногорского месторождения и 18а Бейского месторождения Минусинского бассейна

В угольном пласте 19в Бейского месторождения Минусинского бассейна диагностированы тонштейны специфические по составу. Прослои образуют две пачки тонштейнов (К-4-18, К-6-18 и К-15-18, К-14-18), их разделяет уголь, мощностью 80 см (рис. 7.3).

В угольном пласте Двухаршинный Черногорского месторождения Минусинского бассейна диагностированы тонштейны схожие по составу. Тонштейны (Дв-12-02 и Дв-17-02), как и их возможные аналоги разделены углем мощностью 30 см.

Наибольшим сходством обладают прослои находящиеся в нижней части указанных пачек. Так для тонштейнов К-14-18 и Дв-17-02 отмечается схожее значение титанового модуля, изменяющееся в диапазоне 0,022-0,028. Концентрация тория в этих прослоях достигает 25 г/т. Также для указанных партингов отмечается высокое накопление фосфора (1,1-2,8 %). Значение европиевой аномалии для обоих тонштейнов составляет 0,50.

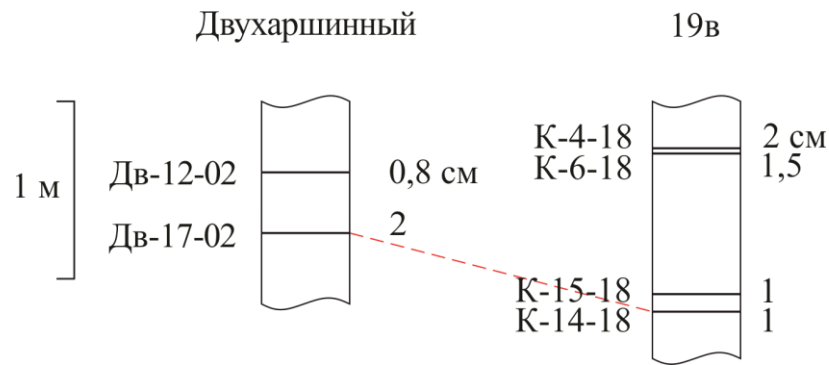


Рисунок 7.3. Схема корреляции тонштейнов в пласте Двухаршинный Черногорского месторождения и 19в Бейского месторождения Минусинского бассейна

Также в каменноугольных отложениях Минусинского бассейна прослеживается закономерность в изменении состава пирокластического материала в углях, на основе которой возможно сопоставить угольные пласты угольных месторождений бассейна. Например, пласт 19 Бейского месторождения и пласты Двухаршинный и Великан Черногорского месторождения находящиеся на одном стратиграфическом уровне, характеризуются наличием тонштейнов сформированных из пирокластике кислого состава щелочного ряда. Такая же закономерность наблюдается для пласта 16 – Бейского месторождения и пласта Гигант – Черногорского месторождения.

Пласт 18 Бейского месторождения и пласт Мощный – Черногорского месторождения характеризуется наличием тонштейнов сформированных из пеплов кислого состава, что также позволяет предположить одновременное формирование угольных пластов.

### **Межбассейновая корреляция**

На основе комплекса критериев идентификации пирокластического материала в углях Кузнецкого и Минусинского бассейнов, удалось установить возможные реперные прослои, которые были сформированы из пепла одного состава.

Так в отложениях Кузнецкого бассейна кемеровской свиты в пласте VI (Томь-Усинский район) был обнаружен тонштейн Кр-10-16. А в отложениях Минусинского бассейна нарылковской свиты в пласте XXIIб (Изыхское месторождение) диагностирован прослой И-34-15 (рис. 7.4).

Оба прослоя обладают общими чертами, такими как низкое значение титанового модуля (0,014), высокая концентрация тория, гафния и РЗЭ. Такие особенности характерны для прослоев сформированных из пирокластике щелочного ряда, что подтверждается диаграммой Винчестера и Флойда.

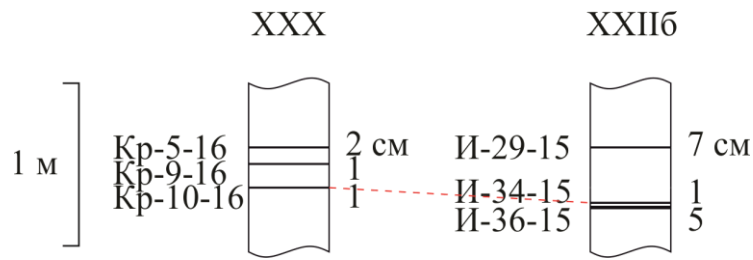


Рисунок 7.4. Схема корреляции тонштейнов в пласте XXX Кузнецкого бассейна и XXIIб Минусинского бассейна

В общем для отложений пермского возраста Кузнецкого и Минусинского бассейнов, прослеживается закономерность в составе пирокластического материала. Это отражается в преобладании тонштейнов сформированных из пирокластике щелочного ряда, а также на геохимических особенностях угольных пластов, вмещающих измененный пепловый материал.

Пермские отложения Кузнецкого и Минусинского бассейнов возможно скоррелировать на основе редкометалльного оруденения сформировавшегося под влиянием пантеллеритовой пирокластике. Таким образом предполагается, что угольный пласт XI кемеровской свиты Кузбасса (Arbuzov et al., 2019) и угольные пласты XXX и XXXa изыхской свиты Минусинского бассейна (Вергунов и др., 2020) формировались одновременно.

## 7.2. Источники пирокластического материала

В Кузнецком бассейне наибольшее количество пирокластического материала отмечено в южной части (Ван, 1967). Однако исследователями было предположено, что количество пирокластического материала возрастает к востоку и юго-востоку бассейна (Ван, 1974). Об этом также свидетельствует возрастание редких элементов-примесей в углях бассейна в восточном направлении (Арбузов и др., 2000). Всё это свидетельствует о влиянии пирокластического материала на формирование геохимического фона палеозойских углей Сибири. Источниками пепла могли служить вулканы, расположенные в структурах обрамления в Кузнецком Алатау, Горной Шории, Западном Саяне и Монголии (Ван, 1973; Адмакин, 1991).

Источник пеплового материала в углях Минусинского бассейна достоверно не установлен. Существует несколько точек зрения на эту проблему. По мнению В.М. Богомазова, в период угленакопления источник вулканических извержений располагался на западе и северо-западе Алтае-Саянской складчатой области (Богомазов, 1961).

Согласно еще одной точке зрения, источник пеплового материала располагался на юге Монголии, в Обь-Иртышской зоне смятия (Объяснительная записка, лист N-46, 2008).



Л.А. Адмакин предполагал, что источник мог находиться на территории современного Западного Саяна (Адмакин, 1991). На основе изучения тонштейнов черногорской свиты Минусинского бассейна он установил, что прослой являются продуктами преобразования вулканического пепла. А каждый отдельный тонштейн характеризует порцию пепла, попавшую в формирующийся палеоторфяник. Следовательно, каждый прослой представляет результат отдельной эксплозии, а их совокупность – последовательность таких извержений.

Как уже обсуждалось ранее вероятный источник редкометалльного оруденения в углях пермского возраста Кузнецкого и Минусинского бассейнов располагался на территории Центральной Монголии и Западной Тувы. На это указывает сходство минерального и химического состава пантеллеритов предполагаемого источника и породных прослоев Кузнецкого и Минусинского бассейнов пантеллеритового состава (табл. 7.1).

Таблица 7.1. Содержание Zr, Hf, Nb, Ta, PЗЭ, Ga, Th и U в породном прослое пласта XI (Кузбасс), прослое-междупластье (Минусинский бассейн) и пантеллерите (Монголия)

Объект	Zr	Hf	Nb	Ta	PЗЭ+Y	Ga	Th	U
Пласт XI (PK-15-18) <sup>1</sup>	1 915	66,4	264	50,5	818	80,6	70,2	13,8
Пласт XI (XI-JI) <sup>1</sup>	1 919	72,8	197	31,3	1 009	61,5	67,1	14,8
Пласт XI, Шахта им. Шевякова <sup>2</sup>	901,7	59,7	210	46,3	865,1	–	69,3	24,6
Пласт XI, Шахта им. Ленина <sup>1</sup>	1 607	43,5	151	41,9	873,0	42,0	61,0	28,0
Пласт XXX (И-22-18) <sup>3</sup>	1 337	41,7	114	9,7	808,0	64,5	30,4	9,4
Пантеллерит, Монголия <sup>4</sup>	3 533	59,5	169	9,8	1 354,4	–	74,0	15,8
Пантеллеритовый туф, Монголия <sup>4</sup>	2 234	59,0	124	8,9	993,5	–	44,7	5,5

Примечание: 1 – (Arbuzov et al., 2019), 2 – (Середин, 2004), 3 – (Вергунов и др, 2020), 4 – (Andreeva, Kovalenko, 2011)

В связи с тем, что в карбоновых и пермских углях Кузнецкого и Минусинского бассейнов диагностировано большое количество породных прослоев сформированных из пирокластического материала различного состава, можно предположить, что основных источников пеплового материала было несколько.

Очевидно, что с приближением к источнику, мощность отложений вулканогенного пирокластического материала будет увеличиваться. На северо-западе Монголии в позднекарбоновых углях месторождения Нурст Хотгор диагностируются тонштейны мощностью до 30 см (Арбузов и др, 2017), что говорит о близком расположении источника вулканогенного материала к этому угольному месторождению, чем к одновозрастным месторождениям Минусинского бассейна (Бейское и Черногорское). Малые мощности выявленных вулканогенных прослоев не исключают участия вулканитов этого региона в формировании тонштейнов карбонового возраста Минусинского бассейна.

**Вывод.** На основе выделенных специфических по составу пирокластических прослоев проведена корреляция угольных пластов Минусинского и Кузнецкого бассейнов.

Исходя из минералого-геохимических особенностей тонштейнов Кузнецкого и Минусинского бассейнов, предположено месторасположение источников пирокластического материала, послужившего для формирования прослоев.

Комплексное Zr-Nb-Hf-Ta-PЗЭ-Ga оруденение в пермских углях Кузнецкого и Минусинского бассейна, связанное с вулканогенной пирокластикой, свидетельствует о возможном проявлении активного кислого и щелочного вулканизма планетарного масштаба в период формирования углей и о возможности выявления подобного оруденения в углях пермского возраста других бассейнов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В угленосных отложениях пластах позднекарбонового и пермского возраста Минусинского и Кузнецкого бассейнов выявлены многочисленные свидетельства вулканической деятельности, выраженные в многочисленных измененных пирокластических прослоях – тонштейнах.

Все изученные тонштейны Кузнецкого и Минусинского бассейнов хорошо диагностируются визуально и характеризуются небольшой мощностью, выдержанной по простиранию. Границы прослоев и вмещающих углей четкие, контрастные, а сами тонштейны выделяются светлой окраской.

Все изученные тонштейны имеют отличительные минералогические и геохимические особенности, которые позволяют идентифицировать их как преобразованную вулканогенную пирокластику. В их составе преобладает каолинит. Менее распространены кварц, кристобалит, тридимит, фосфаты, полевые шпаты и отдельные акцессорные минералы (циркон, монацит, ксенотим). Встречаются сидерит и доломит.

Об апопелловом генезисе тонштейнов свидетельствуют реликтовые структуры и типы псевдоморфных минералов. Однако минеральный состав тонштейнов не позволяет реставрировать исходный состав пеллового материала из-за практически полного преобразования в агрессивной среде торфяного болота. Для идентификации, преобразованной вулканогенной пирокластики в Минусинском и Кузнецком угольных бассейнах был предложен комплекс критериев, включающий в себя титановый модуль ( $TiO_2/Al_2O_3$ ), диаграмму  $Nb/Y-Zr/TiO_2$ , спектры распределения РЗЭ, содержание отдельных редких и радиоактивных элементов, особенности минерального состава. Так как каждый из критериев имеет ограничения при диагностике исходного состава измененной пирокластики, рекомендуется комплексный подход, заключающийся в использовании всего комплекса минералого-геохимических критериев одновременно.

Комплекс методов позволил определить состав исходного пеллового материала, послужившего источником для формирования тонштейнов Минусинского и Кузнецкого угольных бассейнов. Среди изученных тонштейнов преобладают продукты преобразования кислой пирокластики преимущественно риолитового и риодацитового состава. Менее распространены тонштейны – производные пеллов среднего состава, и исключительно редко встречаются тонштейны, образованные из пеллов основного и щелочно-основного состава.

Для тонштейнов образовавшихся из пирокластики кислого состава отличительными особенностями являются: высокая концентрация тория, низкие значения титанового модуля, контрастная отрицательная европиевая аномалия. Партинги, сформированные из пеллов

среднего и основного составов, характеризуются низкими концентрациями тория, повышенными значениями титанового модуля. Графики нормированных на хондрит РЗЭ из этих тонштейнов не имеют отрицательной Eu аномалии. В составе разностей основного состава наблюдается высокая концентрация Sc и V. О присутствии пироклаستيки щелочного ряда свидетельствует высокая концентрация РЗЭ, Y, Zr, Nb, Hf, Ta и Th в составе тонштейнов.

Различный состав исходного пирокластического материала проявляется не только в особенностях химического и минерального состава образованных из него тонштейнов, но и в формировании в углях на границе с тонштейнам специфических геохимических ассоциаций. Так, наиболее значимые концентрации РЗЭ, Zr, Nb, Hf, Ta, Th отмечаются в золе углей вмещающих тонштейны, сформировавшиеся из пироклаستيки кислого состава, а также из разностей щелочного ряда. Эти данные согласуются с отчетливо выраженной литофильной редкометалльной специализацией угольных пластов Кузнецкого и Минусинского бассейнов, в которых было отмечено наличие измененной пироклаستيки.

С вулканогенной пирокластикой, выявленной в углях Минусинского и Кузнецкого бассейнов, связано комплексное Zr, Nb, Ta, РЗЭ, U, Th оруденение. В Минусинском бассейне такое оруденение выявлено в пласте XXX изыхской свиты в пределах Изыхского месторождения, а в Кузнецком бассейне - в пласте XI кемеровской свиты на юге бассейна. Следы редкометалльного оруденения прослеживаются в одновозрастных отложениях в виде породных прослоев. С помощью комплекса методов было установлено, что породные прослои сформировались из пироклаستيки пантеллеритового состава. Данные породные прослои могут служить реперами для межбассейновой корреляции углей.

Полученные данные указывают на масштабное проявление кислого и щелочного вулканизма в период накопления изыхской и кемеровской свит раннепермского времени и расширяют перспективы выявления масштабного Zr-Nb-Hf-Ta-РЗЭ-Ga оруденения на территории Северной Азии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адмакин Л. А. Классификация и номенклатура тонштейнов / Л. А. Адмакин // Литология и полезные ископаемые. – 1995. – № 6. – С. 643-653.
2. Адмакин Л. А. Накопление и постседиментационные преобразования тонштейнов / Л. А. Адмакин // Литология и полезные ископаемые. – 2002. – № 1. – С. 68-76.
3. Адмакин Л. А. Типы тонштейнов в угольных пластах Минусинского бассейна / Л. А. Адмакин // Литология и полезные ископаемые. – 1992. – № 2. – С. 49-56.
4. Адмакин Л. А. Тонштейны – геохронометры древних эруптивных циклов / Л. А. Адмакин // Доклады Академии наук СССР. – 1991. – Т. 320. – № 5. – С. 1194-1197.
5. Адмакин Л. А. Тонштейны Иркутского бассейна / Л. А. Адмакин, А. Г. Портнов // Литология и полезные ископаемые. – 1987. – №3. – С. 88-98.
6. Арбузов С. И. Геохимия редких элементов в углях Сибири / С. И. Арбузов, В. В. Ершов. – Томск : Изд. дом «Д-Принт», 2007. – 468 с. – ISBN 978-5-902514-33-6.
7. Арбузов С. И. Геохимия, минералогия генезис редкометалльно-угольного месторождения в пласте XI на юге Кузнецкого бассейна / С. И. Арбузов, А. В. Вергунов, С. С. Ильенок [и др.] // Геосферные исследования. – 2019. – № 2. – С. 35-61.
8. Арбузов С. И. Минералого-геохимическая идентификация продуктов эксплозивного вулканизма в углях Минусинского бассейна / С.И. Арбузов, С.С. Ильенок, А. В. Вергунов [и др.] // Петрология магматических и метаморфических комплексов. Вып. 9 Материалы IX Всероссийской петрографической конференции с международным участием. – Томск: Изд-во Томского центра научно-технической информации. – 2017. – С. 35–37.
9. Арбузов С. И. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна / С. И. Арбузов, В. В. Ершов., А. А. Поцелуев, Л. П. Рихванов. – Кемерово, 2000. – 248 с. – ISBN 5-7489-0052-1.
10. Арбузов С. И. Редкометалльный потенциал углей Минусинского бассейна / С. И. Арбузов, В. В. Ершов, Л. П. Рихванов [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2003. – 347 с. – ISBN 5-7692-06-34-9.
11. Арбузов С. И. Редкометалльный потенциал углей Северной Азии (Сибирь, Российский Дальний Восток, Монголия) / С. И. Арбузов, В. С. Машенькин, В. И. Рыбалко [и др.] // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – 2014. – № 3, ч. 2. – С. 41-44.
12. Арбузов С. И. Формы нахождения урана и тория в углях и торфах Северной Азии / С. И. Арбузов, С. Г. Маслов, А. В. Волостнов [и др.] // ХТТ. – 2012. – № 1. – С. 55-68.
13. Балашов Ю. А. Геохимия редкоземельных элементов / Ю. А. Балашов. – Москва : Наука, 1976. – 267с.

14. Богомазов В. М. Стратиграфия и условия образования доугленосных и угленосных отложений карбона и перми Минусинского бассейна / В. М. Богомазов // Вопросы геологии угленосных отложений азиатской части СССР. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 79-116.
15. Ван А. В. Вулканизм и угленакопление // Вопросы литологии Сибири. Труды СНИИГГМСа. – Новосибирск, 1973 (а). – Вып. 170. – С. 14-21.
16. Ван А. В. Вулканогенный пепел в угленосных отложениях верхнего палеозоя Средней Сибири // Литология и полезные ископаемые. – 1972. – № 1. – С. 40-51.
17. Ван А. В. О месторасположении источников пеплового материала в угленосных отложениях верхнего палеозоя Кузнецкого бассейна // Труды СНИИГГМСа. – Новосибирск, 1973 (б). – Вып. 170. – С. 111-113.
18. Ван А. В. Роль вулканизма в образовании мезозойско-кайнозойского осадочного чехла Западно-Сибирской плиты // Тр. Западно-Сибирского отделения ВМО, Вып. 1. Магматизм, литология и вопросы рудоносности Сибири. – Новосибирск, 1974. – С. 52-61.
19. Ван А. В. Роль пирокластического материала в угленосных отложениях Кузнецкого бассейна. // Советская геология, 1968. – № 4. – С. 129-137.
20. Ван А. В. Эпигенез и метагенез угленосных отложений Кузнецкого бассейна // Постседиментационные преобразования осадочных пород Сибири. – М.: Наука, 1967. – С. 99-118.
21. Вергунов А. В. Минералогия и геохимия тонштейнов в углях Бейского месторождения Минусинского бассейна / А. В. Вергунов, С. И. Арбузов, В. М. Соболенко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 2. – С. 155–166.
22. Вергунов А. В. Минералогия и геохимия тонштейнов в углях Черногорского месторождения Минусинского бассейна / А. В. Вергунов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 6. – С. 118–129.
23. Вергунов А. В. Минералогия, геохимия и генезис редкометалльного Zr-Nb-Hf-Ta-P3Э-Ga оруденения в пласте XXX Минусинского бассейна / А. В. Вергунов, С. И. Арбузов, В. В. Еремеева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 7. – С. 49-62.
24. Волкова И. Б. Тонштейны в угольных пластах Минусинского бассейна // Угольные бассейны и условия их формирования (Тез. Докладов VI Всесоюзн. Геол. Угольн. Совещ.). – Львов, 1980. – С. 121-122.
25. Геологическое строение СССР и закономерности размещения полезных ископаемых Алтае-Саянской и Забайкало-Вернеамурской регионы. Кн. 1. Ленинград : Недра, 1988. 300 с.

26. Горький Ю.И. Основные закономерности распределения германия в ископаемых углях (на примере Минусинского бассейна) / Горький Ю.И. // Диссертация на соискание ученой степени к. г.-м. н. – Минск. 1972. – 184 с.

27. Государственная геологическая карта РФ. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Алтае-Саянская. Лист N-46 – Абакан. – СПб.: Картфабрика Всероссийского научно-исследовательского геологического института, 2008.

28. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. – Москва : ФГБУ «ВИМС». – 2020. – 494 с.

29. Григорьев Н. А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры / Н. А. Григорьев // Геохимия. – 2003. – № 7. – С. 785-792.

30. Зарицкий П.В. Межугольные каолиновые прослои Донецкого бассейна // Литология и полезные ископаемые, 1977. – №6. – С. 134–139.

31. Зарицкий П.В. Так называемые тонштейны в угольных пластах Донбасса и их генезис // Докл. АН СССР, 1967. – Т. 177. – №2. – С. 422–425.

32. Зотова Е.А. Государственная геологическая карта РФ. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Алтае-Саянская. Лист N-46 – Абакан. Объяснительная записка / под ред. Е.А. Зотовой. – СПб.: Картфабрика Всероссийского научно-исследовательского геологического института, 2008. – 399 с.

33. Инструкция по изучению и оценке попутных твердых полезных ископаемых и компонентов при разведке месторождений угля и горючих сланцев. – М.: Наука, 1987. – 13 с.

34. Карманова Н. Г. Универсальная методика рентгенофлуоресцентного силикатного анализа горных пород на спектрометре FRL-9900XP / Н. Г. Карманова, Н. С. Карманов // VII всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу, г. Новосибирск, 19–23 сентября 2011 г. Тезисы докладов. – Новосибирск : Изд-во СО РАН.– 2011.

35. Кизильштейн Л. Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях / Л. Я. Кизильштейн. – Ростов-на-Дону : Изд. СКНЦ ВШ, 2002. – 296 с.

36. Клер В. Р. Металлогения и геохимия угленосных сланцевых толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения / В. Р. Клер. – Москва : Наука, 1988. – 256 с.

37. Коваленко В. И. Эндогенные редкоземельные и редкометальные рудные формации Монголии / В. И. Коваленко, П. В. Коваль / Совместная советско-монгольская научно-исследовательская геологическая экспедиция. – 1984. – Вып. 38. – С. 50–75.

38. Леонов С. Б. Промышленная добыча золота из золошлаковых отвалов тепловых электростанций / С. Б. Леонов, К. В. Федотов, А. Е. Сенченко // Горный журнал. – 1998. – № 5. – С. 67–68.

39. Луцкихин Г. М. Вулканический пепел в углях Карагандинского бассейна / Г. М. Луцкихин // Вопросы геологии угленосных отложений Азиатской части СССР. – Москва, Ленинград : Изд-во АН СССР. – 1961. – 342 с.

40. Нифантов Б. Ф. Геохимия и оценка ресурсов редкоземельных и радиоактивных элементов в кузнецких углях. Перспективы переработки / Б. Ф. Нифантов, В. П. Потапов, Н. В. Митина. – Кемерово : Институт угля и углехимии СО РАН, 2003. – 100 с.

41. Основные закономерности развития и металлогения областей тектономагматической активизации юга азиатской части СССР. Ленинград : Недра, 1979. – 303 с.

42. Петровская А. Н. К минералогии высокоогнеупорных каолинитов из некоторых угленосных отложений / А. Н. Петровская // Труды ВИМС. Нов. сер. – 1949. – № 2. – С. 73–78.

43. Петрографический кодекс России. Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования. 3-е издание, исправленное и дополненное. – Санкт-Петербург : Изд-во ВСЕГЕИ, 2009. – 200 с.

44. Региональные схемы корреляции магматических и метаморфических комплексов Алтае-Саянской складчатой области (материалы VI Западно-Сибирского петрографического совещания, ноябрь, 1998 г.) – Новосибирск : СНИИГГиМС, 1999. – 260 с.

45. Редичкин Н. А. Методические рекомендации по использованию тонштейнов и туфогенных прослоев при детальной корреляции угольных пластов в Кузнецком бассейне / Н. А. Редичкин, М. Г. Черновьянц, В. Ф. Албул. – Ростов-на-Дону : ВНИГИУголь, 1982. – 121 с.

46. Рихванов Л. П. Геохимические особенности рудных формаций Алтае-Саянской складчатой области / Л. П. Рихванов, С. И. Сарнаев, Г. М. Комарницкий [и др.] // Геология и геохимия урановорудных провинций Сибири. Выпуск 5. Новосибирск: ИГиГ СО РАН СССР. – 1987. – С. 3-39.

47. Рихванов Л. П. Комплексное минералого-геохимическое исследование известных и вновь открываемых месторождений с целью выявления нетрадиционных типов редких, редкоземельных и благородных металлов / Л. П. Рихванов, Е. Г. Вертман, В. В. Ершов [и др.] // Рефераты лучших научных разработок на конкурсе грантов по фундаментальным исследованиям в области геологии. – Москва, 1994. – С. 23-24.

48. Рихванов Л. П. Комплексное эколого-геохимическое исследование углей / Л. П. Рихванов, В. В. Ершов, С. И. Арбузов // Уголь. – 1998. – № 2. – С. 54 – 57.

49. Рихванов Л. П. О вулканизме и рудоносности верхнего силура-нижнего девона центральной части Алтае-Саянской складчатой области / Л. П. Рихванов, С. И. Сарнаев, А. А.



Поцелуев // Палеовулканизм Алтае-Саянской складчатой области и Сибирской платформы. Новосибирск : Наука, Сибирское отделение, 1991. – С. 173-184.

50. Рихванов Л. П. Радиогеохимическая типизация рудно-магматических образований (на примере Алтае-Саянской складчатой области) / Л. П. Рихванов. – Новосибирск : Изд-во СО РАН филиал «ГЕО», 2002. – 550 с.

51. Середин В. В. Металлоносность углей: условия формирования и перспективы освоения / В.В. Середин // Угольная база России. Т. VI (Сводный, заключительный). Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России. – Москва : ООО «Геоинформ-марк», 2004. – 779 с.

52. Середин В. В. Первые данные об аномальных концентрациях ниобия в углях России / В. В. Середин // Доклады академии наук. – 1994. – Т. 335, № 5. – С. 634-636.

53. Сивчиков В. Е. Литодинамическая модель формирования кольчугинской серии Кузбасса / В. Е. Сивчиков, И. В. Будников, В. О. Ярков // Проблемы геодинамики и минерализации южной Сибири. – Томск, 2000. – С. 241–260.

54. Смыслов А. А. Уран и торий в земной коре / А. А. Смыслов. – Ленинград : Недра, 1974. – 231 с.

55. Судыко А. Ф. Определение урана, тория, скандия и некоторых редкоземельных элементов в двадцати четырех стандартных образцах сравнения инструментальным нейтронно-активационным методом / А. Ф. Судыко // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. Материалы V Международной конференции, г. Томск, 13–16 сентября 2016 г. – Томск : STT, 2016. – С. 620–624.

56. Терещенко С. П. О первой находке тонштейна в угленосной толще Львовско-Волынского бассейна / С. П. Терещенко., М. Г. Черновьянц // Геологический журнал. – 1979. – Т. 39, выпуск 1. – С. 104–109.

57. Титаева Н. А. Геохимия природных радиоактивных рядов распада / Н. А. Титаева. – Москва : ГЕОС, 2005. – 226 с.

58. Ткачев Ю. А. Статистическая обработка геохимических данных. Методы и проблемы / Ю. А. Ткачев, Я. Э. Юдович. – Ленинград : Наука, 1975. – 233 с.

59. Угольная база России. Т. 2. Угольные бассейны и месторождения Западной Сибири (Кузнецкий, Горловский, Западно-Сибирский бассейна; месторождения Алтайского края и Республики Алтай). Москва : Геоинформмарк, 2003. – 604 с.

60. Угольная база России. Т. 3. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири. – Москва : ООО «Геоинформцентр», 2002. – 488 с.

61. Черновьянц М. Г. Тонштейны и их использование при изучении угленосных формаций / М. Г. Черновьянц. – Москва : Недра, 1992. – 144 с. ISBN 5-247-02542-3.

62. Чухряева А. П. Пепловые породы Кузбасса. // Геология углей Сибири и Дальнего Востока. – Москва : Наука, 1965. – 176 с.
63. Юдович Я. Э. Неорганическое вещество углей / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 423 с. ISBN 5-7691-1181-X.
64. Юдович Я. Э. Основы литохимии / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис. – Санкт-Петербург: Наука, 2000. – 479 с. ISBN 5-02-024897-5.
65. Юдович Я. Э. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 648 с. ISBN 5-7691-1521-1.
66. Юдович Я. Э. Ценные элементы-примеси в углях / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис. – Екатеринбург : УрО РАН, 2006. – 538 с. ISBN 5-7691-1698-6.
67. Юзвицкий А. З. Закономерности распределения верхнепалеозойских углей Сибирской (Ангарской) угленосной провинции / А. З. Юзвицкий, В. И. Будников, И. В. Будников // Геология и геофизика. – 1991. – № 6. – С. 85-91.
68. Юзвицкий А. З. Уголь // Геология СССР. – Т. XIV. Западная Сибирь. Полезные ископаемые. Кн. 2 / Под. ред. В. А. Кузнецова. – Москва : Недра, 1982. – С. 44-91.
69. Ядренкин В. М. Литология и вещественный состав верхнепалеозойских угленосных отложений Изыхского месторождения // Угленосные отложения Кузнецкой и Тунгусской провинций. Труды СНИИГГиМС. – 1975. – Выпуск 221. – С. 59–67.
70. Ярмолюк В. В. Состав, источники и механизмы формирования редкометалльных гранитоидов позднепалеозойской Восточно-Саянской зоны щелочного магматизма (на примере массива Улан-Толгой) / В. В. Ярмолюк, Д. А. Лыхин, А. М. Козловский [и др.] // Петрология. – 2016. – Т. 24, № 5. – С. 515-536.
71. Adamczyk Z. The importance of tonstein from the coal seam 610 as the correlation horizon in the southwestern part of the upper Silesian Coal Basin / Z. Adamczyk // Kwartalnik Geologiczny. – 1997. Vol. 41. P. 309-314.
72. Addison R. Volcanogenic tonsteins from Tertiary coal measures, East Kalimantan, Indonesia / R. Addison, R. K. Harrison, D. H. Land [et al.] // International Journal of Coal Geology. – 1983. – Vol. 3. P. 1-30.
73. Anggara F. Rare earth element and yttrium content of coal in the Banko coalfield, South Sumatra Basin, Indonesia: Contributions from tonstein layers / F. Anggara, D. H. Amijaya, A. Harijoko [et al.] // International Journal of Coal Geology. – 2018. – Vol. 196. – P. 159-172.
74. Arbuzov S. I. 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. Arbuzov, D.A. Spears, A.V. Vergunov [et al.] // Ore Geology Reviews. – 2019. – Vol. 113. – Article 103073.

75. Arbuzov S. I. Nature of tonsteins in the Azeisk deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia) / S. I. Arbuzov, A. M. Mezhibor, D. A. Spears [et al.] // *International Journal of Coal Geology*. – 2016. – Vol. 153. P. 99-111.
76. Bau M. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater / M. Bau, A. Koschinsky, P. Dulski [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1996. – Vol. 60. P. 1709-1725.
77. Bau M. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium / M. Bau, K. Schmidt, A. Koschinsky [et al.] // *Chemical Geology*. – 2014. – Vol. 381. P. 1-9.
78. Bieg G. Preliminary study of tonsteins of the Pastora formation (stephanian B) of the Ciñera-Matallana coalfield, northwestern Spain / G. Bieg, K. Burger // *International Journal of Coal Geology*. – 1992. – Vol. 21. P. 139-160.
79. Bohor B. F. Tonsteins: Altered Volcanic – Ash Layers in Coal-Bearing Sequences / B. F. Bohor, D. M. Triplehorn. – Colorado: The Geological Society of America, 1993. – 42 p. – DOI <https://doi.org/10.1130/SPE285>.
80. Bouroz A. Correlations des tonsteins d'origine volcanique entre les bassins houillers de Sarre-Lorraine et du Nord-Pas-de-Calais / A. Bouroz // *Comptes Rendus Series D, Academie des Sciences, Paris*. – 1967. – Vol. 264. – P. 2729–2732.
81. Bouroz A. Extension géographique et valeur stratigraphique des tonsteins du bassin houiller du Nord de la France / A. Bouroz, J. Chalard, P. Dolle // *Société Géologique du Nord Annales*. – 1953. – Vol. 73. P. 98-141.
82. Bouroz A. Sur la pluralite d origine des tonsteine / A. Bouroz // *Ann. Soc. Geol. Nord*. – 1962. – Vol. 82. – P. 77-94.
83. Bouroz A. Utilisation des marqueurs d'origine volcanque en stratigraphie Exemples d application dans les gisements houillers / A. Bouroz // *Mem. Bur. rech. geol. et miniers*. – 1972. – Vol. 71. – P. 473–492.
84. Brownfield M. E. Dispersed volcanic ash in feed coal and its influence on coal combustion products / M. E. Brownfield, R. H. Affolter, J. D. Cathcart [et al.] // In: *International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentuck*. – 1999. – Vol.61. pp. 8.
85. Brownfield M. E. 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 [et al.] // *International Journal of Coal Geology*. – 2005a. – Vol. 63. – P. 247-275.

86. Burger K. Kohlentonsteine als Zeitmarkern, ihre Verteilung und ihre Bedeutung für die Exploration und Exploitation von Kohlenlagerstätten / K. Burger // Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft. – 1982. – Vol. 33. № 2. – P. 201-250.

87. Burger K. Kohlentonsteine in Kohlenrevieren der Edre / K. Burger // XX JCC Congr. Int. strat. Geol. die Carbonifere. Madrid, 12 – 17 Sept., 1983. Compt. rend. – 1985. – Vol. 1. – P. 155–174.

88. Burger K. Petrography and geochemistry of tonsteins from the 4th Member of the Upper Triassic Xujiahe formation in southern Sichuan Province, China / K. Burger, Y. Zhou, Y. Ren // International Journal of Coal Geology. – 2002. – Vol. 49. – P. 1-17.

89. Burger K. Zur Nomenklatur und Verbreitung der Kaolin-Kohlentonsteine in Ruhrkarbon / K. Burger, F.-J. Eckhard, G. Stadler // Fortschr. Geol Rheinld. und Vestfl. – 1962. – Vol. 2. – P. 525-540.

90. Burger, K. Pyroclastic kaolin coal–tonsteins of the Upper Carboniferous of Zonguldak and Amasra, Turkey / K. Burger, F.K. Bandelow, G. Bieg // International Journal of Coal Geology. – 2000. – Vol. 45, – P. 39-53.

91. Creech M. Tuffaceous deposition in the Newcastle Coal Measures: challenging existing concepts of peat formation in the Sydney Basin, New SouthWales, Australia. International Journal of Coal Geology. – 2002. – Vol. 51. – P. 185-214.

92. Crowley S.S. The effects of volcanic ash on the maceral and chemical composition of the C coal bed, Emery Coal Field, Utah / S.S. Crowley, R.W. Stanton, T.A. Ryer // Organic Geochemistry. – 1989. – Vol. 14, – P. 315–331.

93. Dai S. A model for Nb–Zr–REE–Ga enrichment in Lopingian altered alkaline volcanic ashes: Key evidence of H–O isotopes / S. Dai, V. P. Nechaev, I. Y. Chekryzhov [et al.] // Lithos. – 2018. – Vol. 302–303. – P. 359-369.

94. Dai S. A new type of Nb (Ta)–Zr(Hf)–REE–Ga polymetallic deposit in the late Permian coal-bearing strata, eastern Yunnan, southwestern China: Possible economic significance and genetic implications / S. Dai, Y. Zhou, M. Zhang [et al.] // International Journal of Coal Geology. – 2010. – Vol. 83. – P. 55-63.

95. Dai S. A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal / S. Dai, I. T. Graham, C. R. Ward // International Journal of Coal Geology. – 2016. – Vol. 159. – P. 82-95.

96. Dai S. Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: A review of their nature and significance / S. Dai, C. R. Ward, I. T. Graham [et al.] // Earth-Science Reviews. – 2017. – Vol. 175. – P. 44-74.

97. Dai S. Chemical and mineralogical compositions of silicic, mafic, and alkali tonsteins in the late Permian coals from the Songzao Coalfield, Chongqing, Southwest China / S. Dai, X. Wang, Y. Zhou [et al.] // Chemical Geology. – 2011. – Vol. 282. – P. 29-44.

98. Dai S. Elements and phosphorus minerals in the middle Jurassic inertinitic coals of the Muli Coalfield on the Tibetan Plateau / S. Dai, J. C. Hower, C. R. Ward [et al.] // *International Journal of Coal Geology*. – 2015. Vol. 144, – P. 23-47.

99. Dai S. Enrichment of U-Re-V-Cr-Se and rare earth elements in the Late Permian coals of the Moxinpo Coalfield, Chongqing, China: genetic implications from geochemical and mineralogical data / S. Dai, P. Xie, S. Jia [et al.] // *Ore Geology Reviews*. – 2017. – Vol. 80. – P. 1-17.

100. Dai S. Origin of minerals and elements in the Late Permian coals, tonsteins, and host rocks of the Xinde Mine, Xuanwei, eastern Yunnan, China / S. Dai, T. Li, V. V. Seredin [et al.] // *International Journal of Coal Geology*. – 2014. – Vol. 121, – P. 53-78.

101. Dai S. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization / S. Dai, D. Ren, C.-L. Chou, // *International Journal of Coal Geology*. – 2012. – Vol. 94. – P. 3-21.

102. Dai S. Metalliferous coal deposits in East Asia (Primorye of Russia and South China): a review of geodynamic controls and styles of mineralization / S. Dai, I. Y. Chekryzhov, V. V. Seredin [et al.] // *Gondwana Research*. – 2016. – Vol. 29. – P. 60-82.

103. Dai S. Origin of minerals and elements in the Late Permian coals, tonsteins, and host rocks of the Xinde Mine, Xuanwei, eastern Yunnan, China / S. Dai, T. Li., V.V. Seredin [et al.] // *International Journal of Coal Geology*. – 2015. – Vol. 121. – P. 53-78.

104. Dai S. Petrology, mineralogy, and geochemistry of the Ge-rich coal from the Wulantuga Ge ore deposit, Inner Mongolia, China: New data and genetic implications / S. Dai, X. Wang, V.V. Seredin [et al.] // *International Journal of Coal Geology*. – 2012. – Vol. 90–91. – P. 72-99. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.10.012>.

105. Dai S. Valuable elements in Chinese coals: a review / S. Dai, X. Yan, C. R. Ward [et al.] // *International Geology Review*. – 2018. – Vol. 60, № 5–6. – P. 590-620. <https://doi.org/10.1080/00206814.2016.1197802>

106. Dewison M. G. Dispersed kaolinite in the Barnsley Seam coal (U.K.): evidence for a volcanic origin / M. G. Dewison // *International Journal of Coal Geology*. – 1989. – Vol. 11. – P. 291-304.

107. Diessel C. F. K. On the petrography of some Australian tonsteins / C. F. K. Diessel // *Max Richter Festschrift. Univ. Clausthal-Zellerfeld*. – 1965. – P. 149-166.

108. Dopita M. Zur Frage der Tonsteine im Oberschlesischer Seinkohlenbecken / M. Dopita., J. Kralik // *6. Intern. Congr. Strat. Geol. Carbonifere*. – 1967. – Vol. 2. – P. 647-661.

109. Drobniak A. Chemical evolution of Miocene wood: example from the Belchatow brown coal deposit, central Poland / A. Drobniak, M. Mastalerz // *International Journal of Coal Geology*. – 2006. – Vol. 66. – P. 157-178.

110. Eden R. A. Tonstein bands in the coalfields of the East Midlands / R. A. Eden, R. W. Elliot, R. E. Elliott [et al.] // *Geological Magazine*. – 1963. – Vol. 100. – P. 47-58.
111. Erkoyuna H. Occurrence and genesis of tonsteins in the Miocene lignite, TunHbilek Basin, Khtahya, western Turkey / H. Erkoyuna, S. Kadira, J. Huggett // *International Journal of Coal Geology*. – 2019. – Vol. 202. – P. 46-68.
112. Eskenazy G. M. Geochemistry of beryllium in Bulgarian coals / G. M. Eskenazy // *International Journal of Coal Geology*. – 2006. – Vol. 66. – P. 305-315.
113. Finkelman R. B. Combustion and Leaching Behavior of Elements in the Argonne Premium Coal Samples / R. B. Finkelman, C. A. Palmer, M. R. Krasnow [et al.] // *Energy & Fuels*. – 1990. – Vol. 4. – P. 755-766
114. Finkelman R. B. Modes of occurrence of environmentally-sensitive trace elements in coal / R. B. Finkelman // *Environmental aspects of trace elements in coal*. – New York: Springer-Verlag. – 1995. – P. 24-44.
115. Finkelman R. B. Modes of occurrence of trace elements in coal / R. B. Finkelman // *U.S. Geol. Surv. Open-File Rep.* – 1981. – № 81-99. – P. 322.
116. Finkelman R. B. Trace and minor elements in coal / R. B. Finkelman // *Organic geochemistry*. – 1993. – Vol. 11. – P. 593-607.
117. Garrels R. M. *Solutions, Minerals and Equilibria* / R.M. Garrels, C.L. Christ. – New York : Harper and Row, 1965. – 450 p.
118. Gluskoter H. J. Trace elements in Coal: Occurrence and Distribution / H. J. Gluskoter, R. R. Ruch, W.G. Miller [et al.]. – Illinois State Geological Survey, 1977. – № 499. – 154 p.
119. Goodarzi F. A preliminary study of mineralogy and geochemistry of four coal samples from northern Iran / F. Goodarzi, H. Sanei, L. D. Stasiuk [et al.] // *International Journal of Coal Geology*. – 2006. – Vol. 65. – P. 35-50.
120. Goodarzi F. Tonsteins in East Kootenay coalfields, south eastern British Columbia / F. Goodarzi, D. A. Grieve, M. Labonte // *Energy Sources* 12. – 1990. – P. 265-295.
121. Greb S. F. Depositional history of the fire clay coal bed (Late Duckmantian), Eastern Kentucky, USA / S. F. Greb, C. F. Eble, J. C. Hower // *International Journal of Coal Geology*. – 1999. – Vol. 40. – P. 255-280.
122. Grevenitz P. Origin, alteration and geochemical correlation of Late Permian airfall tuffs in coal measures, Sydney Basin, Australia / P. Grevenitz, P. Carr, A. Hutton // *International Journal of Coal Geology*. – 2003. – Vol. 55. – P. 27-46.
123. Guerra-Sommer M. Geochronological data from the Faxinal coal succession, southern Paraná Basin, Brazil: a preliminary approach combining radiometric U–Pb dating and palynostratigraphy / M.

Guerra-Sommer, M. Cazzulo-Klepzig, R. Menegat [et al.] // *Journal of South American Earth Sciences*. – 2008b. – Vol. 25. – P. 246-256.

124. Guerra-Sommer M. U–Pb dating of tonstein layers from a coal succession of the southern Paraná Basin (Brazil): a new geochronological approach / M. Guerra-Sommer, M. Cazzulo-Klepzig, M. L. L. Formoso [et al.] // *Gondwana Research*. – 2008a. – Vol. 14. – P. 474-482.

125. Hancox P. J. South Africa's coalfields - a 2014 perspective / P. J. Hancox, A. E. Götz // *International Journal of Coal Geology*. – 2014. – Vol. 132. – P. 170-254.

126. Hill P. A. The vertical distribution of minerals in coal zones A, B, C, D, Hat Creek, British Columbia / P. A. Hill // *International Journal of Coal Geology*. – 1988. – Vol. 10. – P. 141-153.

127. Hoehne K. Grundsätzliche Erkenntnisse über die Tonsteinbildung in Kohlenflözen und neue Tonsteinvorkommen in Ost-USA, Westkanada und Nordmexiko / K. Hoehne // *Geologie*. – 1959. – Vol. 8. – P. 280-302.

128. Hoehne K. Kaolinkristalle und Quarzneubildungen in indischen Steinkohlen / K. Hoehne // *Chemie der Erde*. – 1953b. – Vol. 16. – P. 211-222.

129. Hoehne K. Tonsteine in Kohlenflözen der Oststaaten von Nordamerika und Ostaustralien / K. Hoehne // *Chemie der Erde*. – 1957. – Vol. 19. – P. 111-129.

130. Hoehne K. Vorkommen von Kristalltonstein und Quarzneubildungen in tertiären (?) Steinkohlenflözen von Oaxaca in Mexiko / K. Hoehne // *Chemie der Erde*. – 1953a. – Vol. 16. – P. 202-210.

131. Hoehne K. Zur Ausbildung und Genese der Kohlentonsteine im Ruhrkarbon / K. Hoehne // *Chem. Erde*. – 1954. – Vol. 17. – P. 6-28.

132. Hoehne K., Neue Tonsteinvorkommen im Flozverband des Ruhrkarbons. / K. Hoehne // *Gluckauf*. – 1949. – Vol. 85. – P. 756-757.

133. Hower J. C. Distribution of rare earth elements in eastern Kentucky coals: indicators of multiple modes of enrichment? / J. C. Hower, C. F. Eble, S. Dai [et al.] // *International Journal of Coal Geology*. – 2016. – Vol. 160–161. – P. 73–81.

134. Hower J. C. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky / J. C. Hower, L. F. Ruppert, C. F. Eble // *International Journal of Coal Geology*. – 1999. – Vol. 39. – P. 141-153.

135. Kempe U. The genesis of Zr–Nb–REE mineralisation at Khalzan Buregte (Western Mongolia) reconsidered / U. Kempe, R. Möckel, T. Graupner, J. Kynicky, E. Dombon // *Ore Geology Reviews*. – 2015. Vol. 64. – P. 602–625

136. Ketris M.P. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World average for trace element contents in black shales and coals / M. P. Ketris, Ya. E. Yudovich // *International Journal of Coal Geology*. – 2009. – Vol. 78. – P. 135-148.

137. Kilby W. E. Some chemical and mineralogical characteristics of tonsteins and bentonites in Northeast British Columbia / W. E. Kilby // *British Columbia Ministry of Energy. Mines and Petroleum Resources, Geological Fieldwork.* – 1985. – P. 139-149.

138. Knight J. A. The pyroclastic tonsteins of the Sabero Coalfield, north-western Spain, and their relationship to the stratigraphy and structural geology / J. A. Knight, K. Burger, G. Bieg // *International Journal of Coal Geology* – 2000. – Vol. 44. – P. 187-226.

139. Kokowska-Pawłowska M. Phosphorus minerals in tonstein; coal seam 405 at Sońnica-Makoszowy coal mine, Upper Silesia, southern Poland / M. Kokowska-Pawłowska, J. Nowak // *Acta Geophysica Polonica.* – 2013. – Vol. 63. – P. 271-281.

140. Kramer W. Origin and correlation of tuffs in the Permian Newcastle and Wollombi Coal Measures, NSW, Australia, using chemical fingerprinting / W. Kramer, G. Weatherall, R. Offler // *International Journal of Coal Geology.* – 2001. – Vol. 47, №2. – P. 115-135.

141. Kunk M. J. High-precision  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  age spectrum dating of sanidine from the Middle Pennsylvanian Fire Clay tonstein of the Appalachian basin / M. J. Kunk., C. L. Rice // In: Rice, C.L. (Ed.), *Elements of Pennsylvanian Stratigraphy, Central Appalachian Basin: Geological Society of America Special Paper.* – 1994. – Vol. 294. – P. 105–113.

142. Kutzner R. Coal petrography in the Ruhr hard coal industry / R. Kutzner // *International Journal of Coal Geology.* – 1987. – Vol. 9. – P. 45-75.

143. Lambrecht L. Un tonstein d'âge tertiaire dans le bassin charbonnier de Cali (Columbie, Amérique du Sud) / L. Lambrecht, J. Scheere // *Paris, Académie des Sciences Comptes Rendus.* – 1965. – Vol. 260. – P. 5310-5312.

144. Li B. Geological controls on enrichment of Mn, Nb (Ta), Zr (Hf), and REY within the Early Permian coals of the Jimunai Depression, Xinjiang Province, NW China / B. Li, X. Zhuang, X. Querol // *International Journal of Coal Geology.* – 2019. – Vol. 215. – Article 103298.

145. Lin M. Perspective of comprehensive exploitation of the valuable elements of Chinese coal / M. Lin, G. Bai, P. Duan // *Energy Explor. Exploit.* – 2013. – Vol. 31, № 4. – P 623-627. <https://doi.org/10.1260/0144-5987.31.4.623>.

146. Loughnan F. C. Flint clays, tonsteins and the kaolinite clayrock facies / F. C. Loughnan // *Clay Miner.* – 1978. – Vol. 13. – P. 387-400.

147. Loughnan F. C. Kaolinite claystones associated with the Wongawilli seam in the southern part of the Sydney Basin / F. C. Loughnan // *Journal of Australian.* – 19716. – Vol. 18, № 3. – P. 293-302.

148. Loughnan F. C. Laterites and flint clays in the Early Permian of the Sydney basin, Australia, and their palaeoclimatic implications. / F. C. Loughnan // *Journal of Sedimentary Petrology.* – 1975. – Vol. 45, № 3. – P. 591-598.



149. Loughnan F. C. Refractory flint clays of the Sydney Basin / F. C. Loughnan // *Journal of Australian Ceramics Society*. – 1971a. – Vol. 7, № 2. – P. 34-43.
150. Lyons P. C. Euramerican tonsteins: overview, magmatic origin, and depositional-tectonic implications / P. C. Lyons, D. A. Spears, W. F. Outerbridge // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* – 1994. – Vol. 106. – P. 113-134.
151. Mardon S. M. Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: examples from a Kentucky power plant / S. M. Mardon, J. C. Hower // *International Journal of Coal Geology*. – 2004. – Vol. 59. – P. 153-169.
152. Martinec P. Upper carboniferous coal tonsteins and related pyroclastic rocks in the Upper Silesian Coal Basin (Czech Republic) / P. Martinec, M. Dopita // *Prace-Panstwowego Instytutu Geologicznego*. – 1997. – Vol. 157 (PART 2). – P. 279-280.
153. Masek J. Producte des obercarbonischen Vulkanismus im Mittelbohmischen Kohlenbecken and des Entstehungsproblem der sog. Tonsteine / J. Masek // *Neues Jahrb. Geol. und Palaontol. Mondtsh.* – 1966. – Vol. 7. – P. 369-381.
154. McDonough W. F. The composition of the Earth / W. F. McDonough, S. Sun // *Chemical Geology*. – 1995. – Vol. 120. – P. 223-253.
155. Meriaux E. Les tonsteins de la veine de charbon No. 10 (Balmer) a Sparwood Ridge dans le bassin de Fernie (Colombie Britannique) / E. Meriaux // *Geological Survey of Canada Report of Activities*. – 1972. – Vol. 72-1, part B. – P. 11-22.
156. Prado J. G. Consideration sur quelques particularités genetiques des premiers tonstein découverts dans le bassin houiller des Asturies (Espagne) / J. G. Prado // *Congres International de Stratigraphie et de Geologie du Carbonifère, Paris and Grenoble, 1963, Comptes Rendus*. – 1964. – Part 2. – P. 693-704.
157. Price N. B. Mineralogy and chemistry of tonsteins from Carboniferous sequences in Great Britain / N.B. Price, P. M. D. Duff // *Sedimentology*. – 1969. – Vol. 13. – P. 45–69.
158. Qin S. J. Coal deposits as promising alternative sources for gallium / S. J. Qin, Y. Z. Sun, Y. H. Li [et al.] // *Earth-Science Reviews*. – Vol. 150. – P. 95-101. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.07.010>.
159. Rao P. D. Nature and distribution of phosphorus minerals in Cook Inlet coals, Alaska / P. D. Rao, D. E. Walsh // *International Journal of Coal Geology*. – 1997. – Vol. 33. – P. 19-42.
160. Rodgers G. S. The occurrence and genesis of a persistent parting in a coal bed of the Lance Formation / G. S Rodgers // *American Journal of Science*. – 1914. – Vol. 37. – P. 299-304.
161. Rozelle P. L. A study on removal of rare earth elements from U.S. coal byproducts by ion exchange / P. L. Rozelle, A. B. Khadilkar, N. Pulati [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions E*. – 2016. – Vol. 3. – P. 6-17.

162. Ruppert L. F. Differentiation of volcanic ash-fall and water-borne detrital layers in the Eocene Senakin coal bed, Tanjung Formation, Indonesia / L. F. Ruppert, T. A. Moore // *Organic Geochemistry*. – 1993. – Vol. 20. – P. 233-247.
163. Schaller A. Petrographie, Chemismus und Fazies der Tonsteine des Saargebietes / A. Schaller, K. Hoehne // *Geologie*. – 1956. – Vol. 5. – P. 695-755.
164. Scheere J. Nouvelle Contribution a l'etude des Tonstein du Terrain houllier Beige Bruxelles / J. Scheere // *Association pour l'Etude de Paleontologie et Stratigraphie*. – 1956. – Vol. 26. – P. 1-52.
165. Schmitz-Dumont W. Die Saarbrucker Tonsteine / W. Schmitz-Dumont ; *Tonindustrie-Zeitung*. – Wilhelmshaven : 1894. – Vol. 18. – 714 p.
166. Schuller A. Zur Nomenklatur und Genese der Tonsteine / A. Schuller // *Jahrb, Mineral*. 1951. № 5. S. 7–109. sequences. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* 285 (44 pp.).
167. Seredin V. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium / V. Seredin, S. Dai // *International Journal of Coal Geology*. – 2012. – Vol. 94. – P. 67-93. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.11.001>.
168. Seredin V. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies / V. Seredin, S. Dai, Y. Sun, [et al.] // *Applied Geochemistry*. – 2013. – Vol. 31. – P. 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.01.009>.
169. Seredin V. Metalliferous coals: a review of the main genetic and geochemical types / V. Seredin, R. Finkelman // *International Journal of Coal Geology*. – 2008. – Vol. 76. – P. 253-289. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.016>.
170. Seredin V. V. From coal science to metal production and environmental protection: A new story of success / V. V. Seredin // *International Journal of Coal Geology*. – 2012. – Vol. 90–91. – P. 1-3. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.11.006>.
171. Siddaiah N. S. Discovery of volcanic ash bed from the basal Subathu Formation (Late Palaeocene-Middle Eocene) near Kalka, Solan District (Himachal Pradesh), Northwest Sub-Himalaya, India / N. S. Siddaiah, K. Kumar // *Current Science*. – Vol. 92. – P. 118-125.
172. Spears D. A. A geochemical and mineralogical investigation of some British and other European tonsteins / D. A. Spears, R. Kanaris-Sotiriou // *Sedimentology*. – 1979. – Vol. 26. – P. 407-425.
173. Spears D. A. A geochemical and mineralogical update on two major tonsteins in the UK Carboniferous Coal Measures / D. A. Spears, S. I. Arbutov // *International Journal of Coal Geology*. – 2019. – Vol. 210. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.05.006>.
174. Spears D. A. Kaolinite and mixed-layer illite-smectite in Lower Cretaceous bentonites from the Peace River coal field, British Columbia / D. A. Spears, P. M. Duff // *Canadian Journal of Earth Sciences*. – 1984. – Vol. 21. – P. 465-476.

175. Spears D. A. The mineralogy of the Stafford tonstein / D.A. Spears // *Proceedings of the Yorkshire Geological Society*. – 1971. – Vol. 38. – P. 497–516.
176. Spears D. A. The origin of tonsteins, an overview, and links with seatearths, fireclays and fragmental clay rocks / D.A. Spears // *International Journal of Coal Geology*. – 2012. – Vol. 94. – P. 22-31. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.09.008>.
177. Spears D. A. The West Waterberg tonstein, South Africa / D. A. Spears, P. M. Duff, P. M. Caine // *International Journal of Coal Geology*. – 1988. – Vol. 9. – P. 221-233.
178. Stach E. Vulkanische Aschenregen über dem Steinkohlenmoor / E. Stach // *Gluckauf*. – 1950. – Vol. 86. – P. 1-50.
179. Stutzer O. Vulkanische Aschen als Leitlagen in Kohlenflozen / O. Stutzer // *Zeitschrift für Praktische Geologie*. – 1931. – Vol. 10. – P. 145-148.
180. Taylor S. R. The continental crust: its composition and evolution / S. R. Taylor, S. M. McLennan. – Oxford: Blackwell Scientific, 1985. – 312 p.
181. Thompson L. N. 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 [et al.] // *Chemical Geology*. – 2021. – Vol. 568. – DOI: 10.1016/j.chemgeo.2021.120131.
182. Triplehorn D. Applications of tonsteins to coal geology: some examples from western United States / D. Triplehorn // *International Journal of Coal Geology*. – 1990. – Vol. 16. – P. 157-160.
183. Triplehorn D. M. Altered volcanic ash partings in the C coal, Ferron Sandstone Member of the Mancos Shale, Emery County, Utah / D. M. Triplehorn, B. F Bohor // *United States Geological Survey Open-File Report 81-775*, 1981. – 43 p.
184. Van der Flier-Keller E. Rare earth elements in western Canadian coals / E. Van der Flier-Keller // *Energy Sources*. – 1993. – Vol. 15. – P. 623-638.
185. Wang P. Geochemistry of trace elements in coals from the Yueliangtian Mine, Western Guizhou, China: abundances, modes of occurrence, and potential industrial utilization / P. Wang, X. Yan, W. Guo [et al.] // *Energy Fuel*. – 2016. – Vol. 30. – P. 10268-10281.
186. Ward C. R. Analysis and significance of mineral matter in coal seams / C. R. Ward // *International Journal of Coal Geology*. – 2002. – Vol. 50. – P. 135–168.
187. Ward C. R. Analysis, origin and significance of mineral matter in coal: an updated review / C. R. Ward // *International Journal of Coal Geology*. – 2016. – Vol. 165. – P. 1-27.
188. Ward C. R. Occurrence of phosphorus minerals in Australian coal seams / C. R. Ward, J. F. Corcoran, J. D. Saxby [et al.] // *International Journal of Coal Geology*. – 1996. – Vol. 30. – P. 185–210.
189. Williamson I. A. Tonsteins: A possible aid to coal field correlation / Williamson I. A. // *Mining Magazine*. – 1961. – Vol. 104. – P. 9-14.

190. Wilson A. A. The Rowhurst tonstein, North Staffordshire, and the occurrence of crandallite / A. A. Wilson, G. A Sergeant, B. R. Young [et al.] // *Proceedings of the Yorkshire Geological Society*. – 1966. – Vol. 35. – P. 421-427.
191. Winchester J. A. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements / J. A. Winchester, P. A. Floyd // *Chemical Geology*. – 1977. – Vol. 20. – P. 325-343.
192. Yarmolyuk V.V. Composition, sources, and mechanisms of origin of rare-metal granitoids in the late Paleozoic Eastern Sayan zone of alkaline magmatism: a case study of the Ulaan Tolgoi massif / V.V. Yarmolyuk, A.M. Kozlovsky, A.V. Nikiforov [et al.] // *Petrology*. – 2016. – Vol. 24, № 5. – P. 477-496.
193. Zhao L. Mineralogy of the volcanic influenced Great Northern coal seam in the Sydney Basin, Australia / L. Zhao, C. R. Ward, D. French [et al.] // *International Journal of Coal Geology*. – 2012. – Vol. 94. – P. 94-110.
194. Zhou Y. Characteristics of zircons from volcanic ash-derived tonsteins in Late Permian coal fields of eastern Yunnan, China / Y. Zhou, Y. Ren, D. Tang [et al.] // *International Journal of Coal Geology*. – 1994. – Vol. 25. – P. 243–264.
195. Zhou Y. Origin and distribution of tonsteins in late Permian coal seams of southwestern China / Y. Zhou, Y. Ren, B. F. Bohor // *International Journal of Coal Geology*. – 1982. – Vol. 2. – P. 49-77.
196. Zhou Y. Trace element geochemistry of altered volcanic ash layers (tonsteins) in Late Permian coal-bearing formations of eastern Yunnan and western Guizhou Province, China / Y. Zhou, B. F. Bohor, Y. Ren // *International Journal of Coal Geology*. – 2000. – Vol. 44. – P. 305-324.
197. Zielinski R. A. Element mobility during alteration of silicic ash to kaolinite-a study of tonstein / R. A. Zielinski // *Sedimentology*. – 1985. – Vol. 32. – P. 567-579.
198. Zou J. Anomaly and geochemistry of rare earth elements and yttrium in the late Permian coal from the Moxinpo mine, Chongqing, southwestern China / J. Zou, D. Liu, H. Tian [et al.] // *International Journal of Coal Science & Technology*. – 2014. – Vol. 1. – P. 23-30.