

ИЛЬЕНОК СЕРГЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

**ГЕОХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В УГЛЯХ АЗЕЙСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ИРКУТСКОГО УГОЛЬНОГО БАСЕЙНА**

Специальность 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков
месторождение полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Томск-2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ) на кафедре геоэкологии и геохимии

Научный руководитель: **Арбузов Сергей Иванович**
доктор геолого-минералогических наук,
профессор

Официальные оппоненты: **Сокол Элина Владимировна**
доктор геолого-минералогических наук,
Институт геологии и минералогии им. В.С.
Соболева Сибирского отделения Российской
академии наук, главный научный сотрудник

Богомоллов Александр Христофорович
Кандидат геолого-минералогических наук,
Московский государственный университет им.
М.В. Ломоносова, доцент, заместитель
заведующего кафедрой геологии и геохимии
горючих ископаемых

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение «Всероссийский научно-
исследовательский геологический институт
имени А.П. Карпинского, г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится 6 марта 2018 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 999.170.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30 (корпус 20, аудитория 504).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 53а и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/2799/worklist>

Автореферат разослан «____» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

К. Г.-М. Н.

О.Е. Лепокурова

Актуальность работы. В настоящее время в мировой практике угольные месторождения все чаще рассматриваются не только как топливно-энергетическое сырьё, но и в качестве перспективного источника большой группы редких элементов и благородных металлов (Seredin, Shpirt, 1995; Seredin, 1996; Середин, 2004, 2012; Hower, 1999; Arbuzov, 2006; Zhuang, 2006; Dai et al., 2006, 2008, 2010a, 2010b, 2012, 2016; Арбузов, Ершов, 2007; Eskenazy, Stefanova, 2007; Qi et al., 2007; Wang, 2008, 2009; Du et al., 2009; Eskenazy, 2009; Сорокин и др., 2009; Sun et al., 2010; и др.). В многочисленных публикациях показано, что отходы использования углей также могут содержать высокие, в отдельных случаях промышленно значимые концентрации элементов-примесей (Юровский, 1968; Леонов и др., 1988; Середин, 2006; Юдович, 2006, Dai et al, 2010 и др.). Угли считаются главным источником Ge (крупнейшее в России – Павловское месторождение, участок «Спецугли»). В Китае в промышленных масштабах из углей извлекается германий и литий. Предпринимаются попытки извлечения из углей и их отходов отдельных химических элементов (U, Au, Al, Ga, Sc). Однако эффективность методик по извлечению не высока. Одной из главных причин этого является недостаток информации о формах нахождения элементов в углях и продуктах их сжигания.

Азейское угольное месторождение Иркутского угольного бассейна имеет запасы более 100 млн. тонн и разрабатывается с 1987 г. по настоящее время. Уголь в объёме 1,55 млн. тонн ежегодно поставляется на предприятия ТЭЦ, где продукты его сжигания накапливаются в отвалах. В ряде работ показано, что угли и промышленные золы углей Азейского месторождения обогащены некоторыми редкими элементами (Крюкова и др., 1988, 2000, 2001; Ценные и токсичные, 1996; Арбузов, 2007, и т.д.). В других работах упоминается наличие в углях породных прослоев (Мешалкин и др., 1982; Адмакин, Портнов, 1987), определенных как тонштейны. Известно, что в ряде случаев тонштейны являются источником высоких концентраций редких элементов-примесей в углях (Zelenski, 1985; Crowley, 1989; Hower, 1999; Dai, 2003b, 2010; 2012, 2016; Arbuzov et al., 2016).

Таким образом, представляет практический интерес определение геохимической специализации углей Азейского месторождения, выяснение форм нахождения элементов-примесей в его углях, золах и породных прослоях с подробной характеристикой минеральных разновидностей элементов.

Цель работы:

Изучить геохимические особенности и формы нахождения элементов-примесей в углях, золах углей и неугольных прослоях угольных пластов Азейского месторождения.

Задачи:

1. Определить содержание химических элементов в углях, золе угля и неугольных прослоях Азейского месторождения

2. Выявить закономерности распределения отдельных элементов-примесей в разрезе пласта, изучить особенности элементного состава рядового угля и углей на контакте с тонштейнами

3. Изучить формы нахождения элементов-примесей в углях, золе углей и неугольных прослоях. Выявить различия в формах нахождения элементов в рядовом угле, угле из зоны окисления угольного пласта и угле на контакте с тонштейнами.

4. Изучить факторы, влияющие на накопление ценных элементов в углях, оценить природу аномалий редких металлов в углях месторождения.

5. Оценить перспективы комплексного использования углей месторождения.

Объектом исследования являются угли и углевмещающие породы Азейского месторождения Иркутского бассейна.

Предмет исследования – элементный и микроминеральный состав.

Фактический материал и методы исследования. В основу работы положены результаты исследования 205 проб угля и углевмещающих пород, отобранных сотрудниками кафедры геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета при непосредственном участии автора работы.

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

Несколько образцов были отобраны для экстрагирования битумов и гуминовых кислот. Извлечение гуминовых веществ из бурых углей выполнено в соответствии с ГОСТ 9517-94, а битумов – по ГОСТ 10969-91 (исполнитель – С.Г. Маслов).

Основной методикой определения элементного состава являлся инструментальный нейтронно-активационный анализ, выполненный в ядерно-геохимической лаборатории кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ (аналитик – А.Ф. Судыко). Элементный состав фракций группового состава угля определялся методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в ООО «Химико-аналитический центр «Плазма»» (директор – Н.В. Федюнина). Для части проб выполнено параллельное определение состава масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) в аналитическом центре Дальневосточного геологического института, г. Владивосток (аналитик – Е.В. Еловский).

Несколько проб угля проанализировано методом РФА в лаборатории рентгеноспектральных методов анализа института Геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск) (аналитик В.А. Бобров).

Фазовый состав тонштейнов определялся методом рентгеновской дифрактометрии на приборе D2 phaser в МИНОЦ «Урановая геология» НИ ТПУ (аналитик – Ильенок С.С.) и в лаборатории седиментологии Томского научно-исследовательского и проектного института нефти и газа на рентгеновском дифрактометре RIGAKU ULTIMA IV с реализацией съемки

рентгенограмм в геометрии Брега-Брентано (исполнитель М.В. Шалдыбин). Съёмка дифрактограмм проводилась при следующих параметрах: анод – Cu (медь), напряжение рентгеновской трубки – 40 кВ, ток – 30 мА, мощность – 1.2 кВт, скорость съёмки 1°/мин, шаг 0.02°, углы съёмки 2 Θ от 5° до 70°. Для улучшения качества рентгенофазового анализа и идентификации минералов с низким содержанием применялись специальные методы обработки проб (Moore, Reynolds, 1997).

Дифференциальный термический анализ выполнен на приборе SDT Q600 V20.9 Build 20 в Научно-аналитическом центре Национального исследовательского Томского политехнического университета (НИ ТПУ) (исполнитель Т.П. Морозова). Образец нагревался от 20 до 1200°C, с шагом в 10°C в минуту и воздушным потоком 100 мл•мин⁻¹. Масса исходного образца 40 г.

Микроминеральный состав изучался на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-3400N с энерго-дисперсионным спектрометром Bruker X@Flash 4010/5010 для проведения рентгеноспектрального анализа в МИНОЦ «Урановая геология» при кафедре геоэкологии и геохимии НИ ТПУ (аналитик – Ильенок С.С.).

Таблица 1. Изученность углей Азейского месторождения

№ п/п	Метод анализа и типы проб	Количество проб, шт.
1	Определение зольности (A ^d) и влажности (W _a) проб, уголь	205
2	Экстрагирование битумов и гуминовых кислот, уголь	7
3	Инструментальный нейтронно-активационный анализ, уголь, зола угля, неугольные прослои, вмещающие породы	291
4	Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, уголь, зола угля, неугольные прослои	18
5	Рентгенофазовый анализ, зола угля, неугольные прослои	9
6	Электронная микроскопия, уголь, зола угля, неугольные прослои	120

Защищаемые отложения:

1. Угли Азейского месторождения обогащены большой группой редких элементов-примесей (REE, Sc, Zr, Hf, Ta, Th). Накопление аномальных концентраций элементов-примесей обусловлено особенностями состава пород обрамления бассейна седиментации, участием в углеобразовании продуктов субсинхронного вулканизма и влиянием наложенных процессов гипергенного окисления углей.

2. Основной формой нахождения РЗЭ, Zr, Hf, Ta и Th является микроминеральная форма. Главной формой РЗЭ и тория являются фторкарбонаты и фосфаты. Основной формой Zr и Hf являются силикаты и оксиды. Sc, Au и Ag сконцентрированы преимущественно в органическом веществе в форме комплексных гуматов.

3. Спецификой минерального состава углей Азейского месторождения является наличие самородных и интерметаллических соединений, свидетельствующих о сильно восстановительных условиях при

низкой активности серы. Такие формы нахождения являются преобладающими у элементов-халькофилов.

Научная новизна

Выявлено обогащение углей Азейского месторождения рядом редких элементов-примесей (REE, Sc, Zr, Hf, Ta, Th), важную роль в котором играет пирокластический материал, как источник редкоземельных элементов, тория, тантала, циркония и гафния. Установлено, что угли из зоны окисления характеризуются аномально высокими концентрациями редких элементов-примесей (REE, Sc, Cr, Co, Au), припочвенные угли обогащены HREE, Sc, Co, Sb, Ta, Hf, Ba.

Впервые выявлено наличие самородной и интерметаллической минерализации в изученных углях. Установлено, что в малосернистых углях (~0.5%) с низким содержанием сульфидной серы преобладают самородные формы элементов-халькофилов.

Обнаружено свыше 80 минеральных форм элементов-примесей, в том числе монацит, бастнезит, циркон, бадделеит, самородные и интерметаллические соединения и т.д.

Определено, что угли Азейского месторождения на контакте с тонштейном характеризуются минерализацией не свойственной для углей месторождения в целом (бадделеит, монацит). Среди найденных минеральных фаз есть уникальные, схожие по составу с пангитом ($(\text{Ti}^{4+}, \text{Sc}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Zr}, \text{Ca})_{1.8}\text{O}_3$), не описанные в литературе применительно к углям.

Впервые выявлена самостоятельная минеральная форма урана в углях с околотарканскими содержаниями элемента.

Установлено, что уголь Азейского месторождения на контакте с тонштейнами характеризуется повышенным выходом элементов в минеральные фазы по сравнению с углем, не контактирующим с породными прослоями.

Практическая значимость. Знание геохимических особенностей, химического и минерального состава углей Азейского месторождения позволит оценить их редкометалльный потенциал, а также спрогнозировать возможные негативные последствия при сжигании углей.

Новые знания о формах нахождения ценных элементов-примесей в углях и золе угля позволят разработать эффективные методы извлечения редких элементов и усовершенствовать способы обогащения угля. Результатом этого станет снижение уровня загрязнения окружающей среды.

Личный вклад автора состоял в изучении и геохимическом опробовании Азейского месторождения, в обработке и подготовке проб для аналитических исследований, составлении базы данных элементного состава углей, статистической обработке результатов и построении графиков, выполнении рентгенофазового анализа, электронно-микроскопического изучения всех образцов и участии в лабораторном определении зольности и влажности проб угля.

Автор провёл анализ полученных результатов, выполнил их интерпретацию и сформулировал итоги исследований в виде защищаемых положений.

Достоверность защищаемых положений обусловлена представительным количеством проб для статистических расчётов, применением высокочувствительных аналитических методов элементного анализа (ИНАА, ICP-MS), выполненного в аккредитованных лабораториях, а также применением современных методик прямого анализа минеральных форм нахождения элементов (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия).

Апробация работы и публикации. Результаты работы по теме диссертации докладывались на Международных и Всероссийских научно-практических конференциях: «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2008-2014 г.), «Самородное золото» (г. Москва, 29 – 31 марта 2010 г.), «Ртуть в биосфере» (г. Москва, 7-9 сентября 2010 г.), «Современные проблемы геологии и металлогении Центральной Азии» (г. Керулен, 15 октября 2010 г.), «Минералогия Урала-2011» (г. Москва, 22-27 августа, 2011г.), «Диагностика вулканогенных продуктов в осадочных толщах» (г. Сыктывкар, 20-22 марта 2012 г.), «Развитие минерально-сырьевой базы Сибири» (г. Томск, 24-27 сентября 2013 г.), «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» (г. Томск, 2013, 2016 г.), «Геология и минерагения Северной Евразии» (г. Новосибирск, 3-5 октября 2017г).

Основное содержание и научные положения по диссертации изложены в 21 статье и тезисах докладов, в том числе 6 статей опубликованы в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, и 5 статей – в журналах, цитируемых базами данных Scopus и Web of Science.

Работа выполнялась в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (ГК № П1409), гранта РФФИ «Изучение форм нахождения редких элементов в углях, золе углей и породных прослоях Иркутского угольного бассейна» 2016-2017 гг. (16-35-00472, мол_а), гранта РФФИ «Минералогическая идентификация продуктов взрывного вулканизма в углях карбон-пермского возраста Минусинского и Кузнецкого угольных бассейнов» (16-05-00405, а) 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_а) 2016-2017 гг.

Структура и объем работы. Диссертация объемом 207 страниц состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы из 214 источников. Работа содержит 73 рисунков и 30 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы и проведенных исследований. Определены цель и задачи диссертации, показаны основные

результаты, представлена научная новизна и практическая значимость, обозначен личный вклад автора и апробация работы.

В первой главе представлен краткий обзор истории исследования форм нахождения элементов в углях. **Вторая глава** содержит сведения о методике пробоотбора, пробоподготовки и аналитических методах исследования. **В третьей главе** дается краткая геологическая и геохимическая характеристика Азейского месторождения. **В четвертой главе** дается геохимическая характеристика углей, и рассматриваются условия обогащения углей элементами-примесями. **В пятой главе** рассматриваются минеральные формы элементов-примесей в углях, золе углей, и неугольных прослоях. **В заключении** перечислены основные результаты и выводы по диссертационной работе.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность научному руководителю, доктору геолого-минералогических наук, профессору кафедры ГЭГХ ТПУ С. И. Арбузову за научное сопровождение, методическую помощь на всем протяжении выполнения работы и за содействие в полевых работах.

Автор благодарен В.В. Ершову за помощь в выборе научного направления и помощь в освоении методик расчётов.

Автор благодарит кандидата геолого-минералогических наук А.В. Волостнова за содействие в полевых работах, участие в освоение нового оборудования, ценные советы и научные консультации.

За ценные советы и консультации автор благодарит Л.П. Рихванова, В.А. Домаренко, Б.Р. Соктоева.

Автор благодарит аналитиков: с.н.с. А.Ф. Судыко, Л.В. Богутскую, к.т.н. С.Г. Маслова, Н.В. Федюнину.

Характеристика объекта исследований

Азейское месторождение располагается на северо-западе Иркутского угольного бассейна. Месторождение приурочено к эрозионно-тектонической депрессии в палеозойских отложениях чехла Сибирской платформы. Возраст углей юрский. В черемховской свите выделяется два выдержанных пласта (II и I). Основной - пласт II, запасы угля которого составляют 77,5% запасов всего месторождения. Этот пласт распространен повсеместно. Его мощность составляет в среднем ~6 м. Пласт I имеет среднюю мощность ~3 м.

Угли месторождения – гумусовые, по степени метаморфизма зрелые бурые, марки ЗБ. Средняя зольность ~13%. Угли относятся к малосернистым (Угольная база, 2002), содержание серы составляет ~0,5 %.

По состоянию на 01.01.2010 г. запасы балансовые составляли (в млн т): по "Азейскому" разрезу – 109 (<http://www.kvsu.ru>). В 2013 году добыча угля составила 1,55 млн. тонн (<https://www.eurosib.ru>).

ОБОСНОВАНИЕ ЗАЩИЩАЕМЫХ ПОЛОЖЕНИЙ

1. Угли Азейского месторождения обогащены большой группой редких элементов-примесей (REE, Sc, Zr, Hf, Ta, Th). Накопление аномальных концентраций элементов-примесей обусловлено особенностями состава пород обрамления бассейна седиментации, участием в углеобразовании продуктов субсинхронного вулканизма и влиянием наложенных процессов гипергенного окисления углей.

Проведенные ранее исследования (Угольная база, 2002) показали довольно высокие концентрации элементов-примесей в золе углей Азейского месторождения. Так, содержания В, Мо, Zr, Nb, Y и La в золе превышают среднее содержание в золе углей мира от 2 до 8 раз.

Наши исследования показали, что угли месторождения характеризуются повышенными содержаниями группы литофильных редких элементов (Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu, Th, Hf, Ta) относительно среднего содержания в бурых углях мира (Ketris, Yudovich, 2009) (Рисунок 1).

В углях месторождения наблюдаются аномальные содержания редкоземельных элементов сопоставимые с минимальными содержаниями, определяющими возможную промышленную значимость (Ценные и токсичные..., 1996). Анализ средних содержаний элементов-примесей в золе угля показал, что концентрации Sc и Yb превышают минимальные промышленно-значимые концентрации более чем в 2 раза (Таблица 2). По аномальным значениям коэффициенты концентрации (Кк) достигают 15,8 раз (по иттербию).

На данный момент запасы углей Азейского месторождения составляют ~100 млн. т. Получается, что при средней зольности углей месторождения ~13%, в золе углей ресурсы скандия составляют 1911 т. Ресурсы иттербия в золе – 444,6 т.

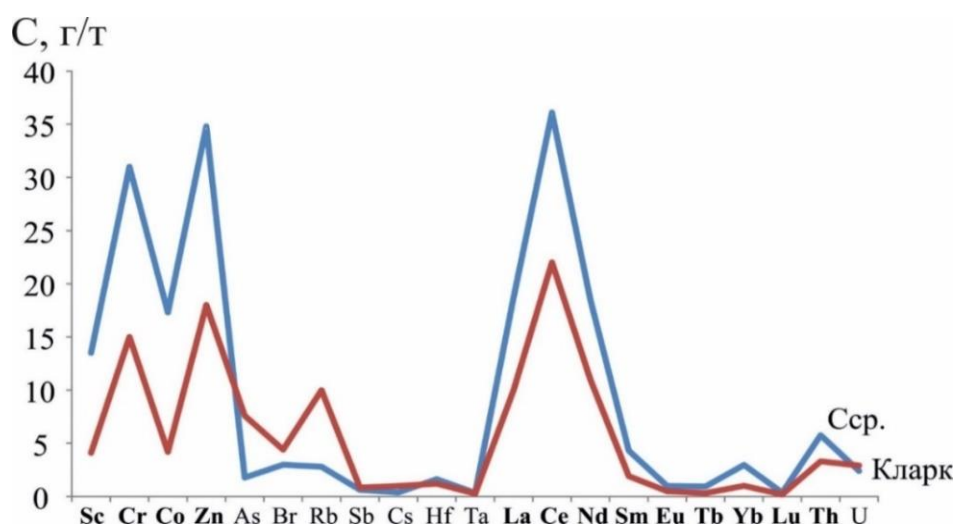


Рисунок 1. Сравнение среднего содержания элементов в буром угле Азейского месторождения с кларком.

Ср. – среднее содержание элементов в угле; Кларк – среднее содержание элементов в бурых углях мира (Ketris, Yudovich, 2009).

Таблица 2. Среднее содержание элементов в углях и золах углей в сравнении с кларком, а также оценка возможной промышленной значимости, г/т

Элемент	Среднее		Макс знач. в золе угля	Кларк ¹		Мин. возможно промышл значимое ²	
	в угле	в золе угля		для углей	для зола угля	для угля.	для зола угля
Sc	13,5	147	489	4,1	23	10	50
Cr	31	280	1937	15	82	-	7000
Co	17,3	208	703	4,2	26	20	100
Zn	34,8	268	1344	18	110	400	2000
As	1,8	23,1	147	7,6	48	-	-
Rb	2,8	22,9	150	10	48	-	175
Sr	3,18	269	1043	120	7400	400	2000
Ag	<0.5	0,1	3,1	0.09	0.59	1	5
Sb	0,63	8,9	63,6	0,84	5,0	30	150
Cs	0,37	3	17,5	0,98	5,2	-	150
Ba	1,6	590	9296	1,2	900	5	-
Hf	0,34	15,5	164	0,26	7.5	-	25
Ta	0,34	3,3	27,9	0.26	1.4	-	5,0
Au	0.003	0.04	0,15	0.003	0,020	0,02	0,1
La	18,7	180	752	10	61	150	750
Ce	36,1	286	1162	22	120	-	-
Nd	18,5	166	625	11	58	-	-
Sm	4,3	36,2	98	1,9	11	-	-
Eu	0,98	10,8	32,3	0,5	2,3	-	-
Tb	0,94	10,8	31,4	0,32	2,0	-	-
Yb	3,0	34,2	119	1	5,5	1,5	7,5
Lu	0,36	4,7	14,2	0,19	1,10	-	-
Th	5,8	55,6	360	3,3	19	-	-
U	2,4	25,6	134	2,9	16	-	-

1 – кларк для бурых углей (Ketris, Yudovich, 2009); «-» - данные отсутствуют. 2 – Минимальные содержания малых элементов, определяющие возможную промышленную значимость товарных энергетических углей и продуктов обогащения как источников рудного сырья (Ценные и токсичные, 1996)

Оценка латеральной изменчивости концентраций элементов позволяет выявить влияние пород области сноса, субсинхронного вулканизма, либо гипергенного окисления на отдельные участки месторождения.

Латеральная изменчивость содержания элементов-примесей в пределах Азейского разреза оценивалась по пласту II, который доступен для пробоотбора на многих участках на протяжении более 4 км. Расстояние между сечениями варьирует от 580 м до 800 м (Рисунок 2). Средние содержания элементов-примесей в углях в четырех вертикальных сечениях приводятся в таблице 3.

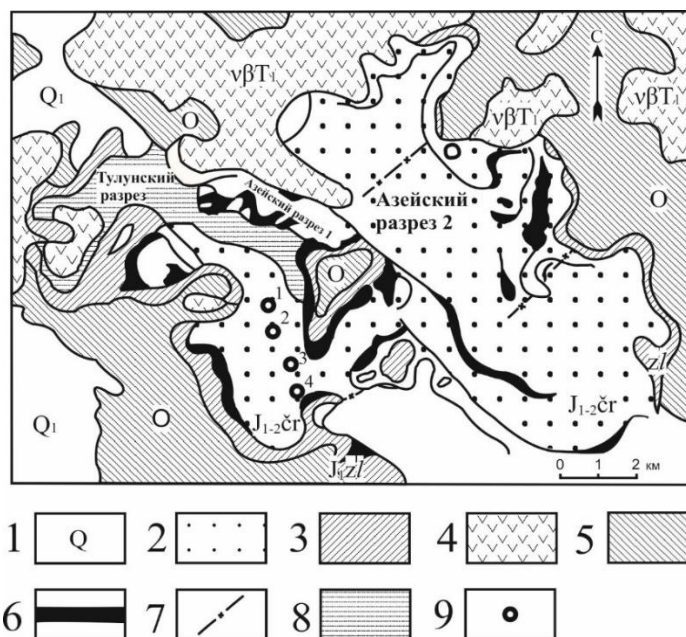


Рисунок 2. Схема отбора проб на территории Азейского месторождения: 1 – четвертичные отложения; 2 – черемховская свита; 3 – заларинская свита; 4 – трапы; 5 – ордовикские отложения; 6 – выходы угольных пластов; 7 – границы областей; 8 – отработанные участки; 9 – сечение опробования.

Таблица 3. Среднее содержание элементов-примесей в сечениях пласта II Азейского месторождения (уголь), г/т

Сечение	I	II	III	IV
Sc	11	8,19	19,9	13,2
Cr	30	23,8	36,2	16,8
Co	13,3	16,2	16,8	19,2
Zn	52,2	32,2	28,8	13,3
As	3,3	3,38	1,5	<1
Br	2,45	4,63	2,07	3,83
Rb	4,64	3,22	0,62	<0.6
Sb	0,52	0,43	0,49	1,67
Hf	2,07	1,54	1,94	1,01
Ta	0,51	0,21	0,39	0,29
La	23,4	16,5	23,3	11,4
Ce	46,6	34,1	42,6	23
Nd	20,2	15,8	24,7	11,9
Eu	1,01	0,84	1,33	0,65
Sm	5,02	4,04	5,09	3,87
Tb	0,94	0,77	1,15	1,05
Yb	2,77	2,24	3,38	4,41
Lu	0,15	0,22	0,33	0,93
U	3,38	1,77	2,41	3,04
Th	9,55	5,12	6,58	3,14

Выделено 3 группы латерального распределения элементов в направлении с юга на север.

Первая группа характеризуется (преимущественно) постепенным повышением концентраций элементов в направлении от ССЗ к ЮЮВ. В эту группу входят тяжелые редкоземельные элементы (Lu, Yb), а также Sb, Co и U.

Вторая группа элементов демонстрирует постепенное увеличение концентраций от ЮЮВ к ССЗ. В эту группу входят литофилы (Ba, Rb, Sr, Cs), а также сульфобилы (As, Zn). Стоит отметить, что мышьяк относится как к литофилам, так и к сульфобилам.

Третья группа объединяет в себе литофилы: легкие (La, Ce, Nd) и средние (Eu, Sm) редкоземельные элементы, а также Th, Ta, Hf, Cr и Sc. Для этой группы наблюдается комплексный характер обогащения, обусловленный влиянием разных источников.

Факторы, влияющие на накопление аномальных концентраций в углях

Анализ распределения элементов-примесей в разрезе пласта показал, что в накоплении их аномальных концентраций не малую роль играет ***состав пород области сноса***. Так, скандием обогащены угли на интервалах более 1.5 м, не контактирующие с породными прослоями и вмещающими породами. Концентрация скандия в золах этих углей превышает кларк для золы бурых углей мира в ~6,5 раз. Такой характер обогащения указывает на то, что аккумуляция скандия происходила еще в период торфонакопления за счет терригенного или аквагенного привноса. Схожее обогащение больших интервалов угля наблюдается у REE, Hf, Zn и Co.

Возможными источниками сноса материала могли быть гранитоиды рифея и карелия Протеросаяна, а также коры выветривания, развитые по ним. Согласно (Арбузов, Левицкий, 1996; Арбузов и др, 2012) эти коры выветривания могли бы быть источником накопления РЗЭ, Y, U, Th, Ta и Sn в углях.

Трапы триасового возраста, состоящие из долеритов и габбро-долеритов, и развитые по ним коры выветривания располагаются как на территории Ангара-Ленского плато, так и вблизи Азейского месторождения. Они могли быть источником скандия в углях месторождения.

Продукты субсинхронного вулканизма. В углях Азейского месторождения выявлено наличие тонштейнов (Адмакин, Портонов, 1991). Установлено, что исходным веществом были туфы риолитового состава (Арбузов и др., 2012; Arbutov et al, 2016). Тонштейны месторождения обогащены рядом элементов (REE, Y, Zr, Hf, U, Th, Ta, Sn, Ga, Cu, Pb, Se, Hg, Sb, and Te) относительно других пород черемховской свиты.

Эти прослои играют важную роль в накоплении аномальных концентраций редких элементов-примесей в углях (REE, Zr, Hf, Au, Sc и Ta). Примером такого обогащения является распределение гафния в разрезе пласта (Рисунок 3). Концентрация гафния в зонах, прилегающих к

тонштейнам, превышает кларк для золы бурых углей в ~21 раз (Кетрис, Юдович, 2009).

На то, что именно тонштейны являются источником REE, Zr, Hf, Au, Sc и Ta в углях указывают следующие факты:

1. Элементы, которыми обогащены контакты с тонштейнами содержатся и в самом тонштейне в высоких концентрациях.

2. Другие зоны, такие как припочвенный и прикровельный уголь, либо уголь, не контактирующий с породными прослоями, обогащаются этим набором элементов в значительно меньшей степени, либо вовсе не обогащаются.

3. Зоны на контакте с тонштейном характеризуются особой минерализацией, не типичной для остальных углей месторождения (бадделейт, монацит), что говорит об особых условиях формирования этой минерализации на контакте с тонштейном.

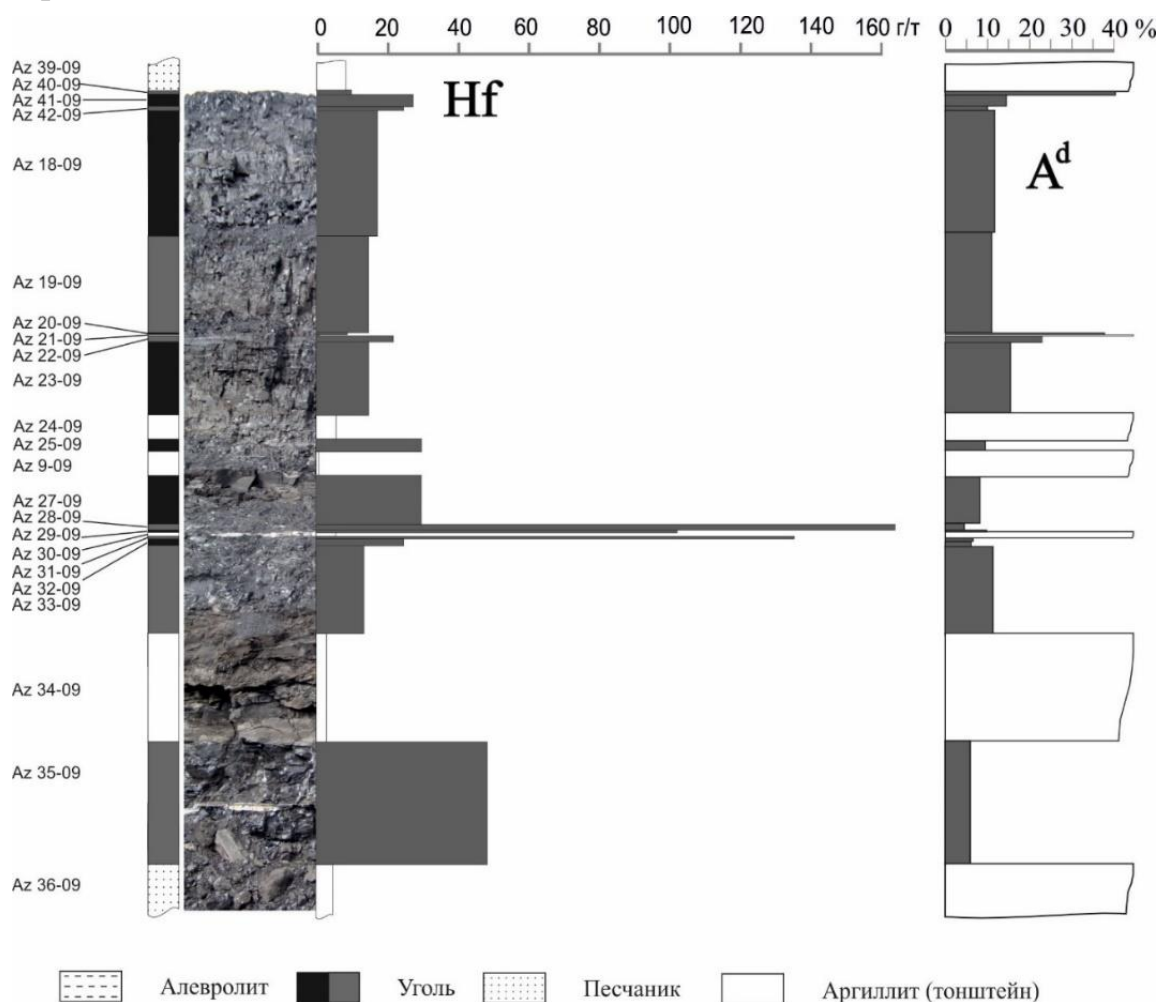


Рисунок 3. Распределение гафния в разрезе пласта по золе угля

В отложениях юрского возраста установлены вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы – туффы и туффиты кислого состава, туфопесчаники и туфоалевролиты (Мешалкин, 1982). Пирокластические породы в виде линз, прослоев и маломощных горизонтов установлены в низах черемховской свиты. Суммарная мощность прослоев не превышает 3 –

5 м. Обилие кислой пирокластики в юрских отложениях позволяет предполагать наряду с тонштейнами наличие рассеянной пирокластики в качестве источника ряда редких элементов-примесей в углях.

Гипергенные процессы окисления. В верхней части пласта II, на контакте с кровлей, наблюдается гипергенное окисление углей. Окисленный уголь существенно обогащен рядом элементов (REE, Sc, Cr, Co, Au) в сравнении с соседним не окисленным углем (Рисунок 4). При этом зольность этого угля составляет всего 9,9%. По всей видимости, имело место инфильтрационное обогащение углей за счет кислых растворов. На обогащение кислыми водами указывает то, что в углях, при средней сернистости $\sim 0,5\%$, наблюдается большое количество дисульфидов железа, а также идет значительное обогащение легкими редкоземельными элементами (до 2,5 кг/т в золе) (Рисунок 5). Известно, что легкие редкоземельные элементы становятся подвижными в кислых водах, а сера (SO_4) в растворах понижает pH. Таким образом, можно предположить обогащение гипергенно-окисленного угля за счет сернисто-кислых вод.

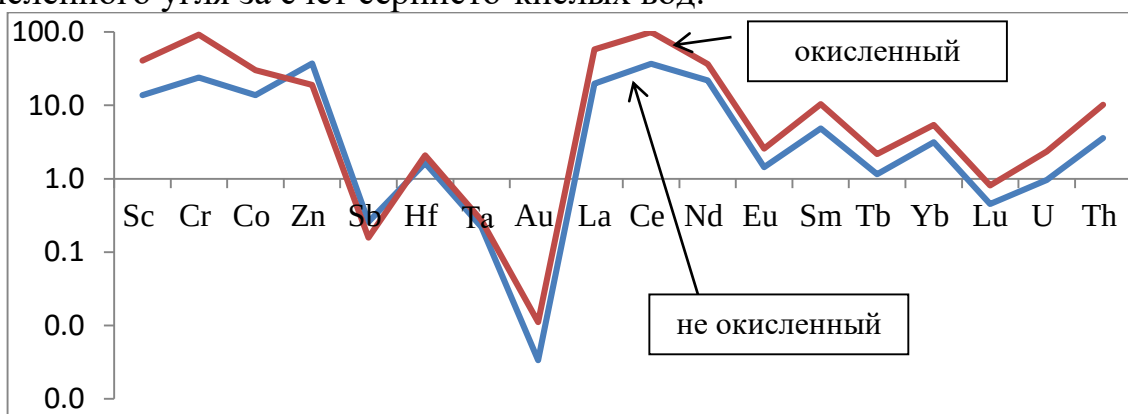


Рисунок 4. Сопоставление средних содержаний элементов в окисленном угле с соседним неокисленным углем, г/т

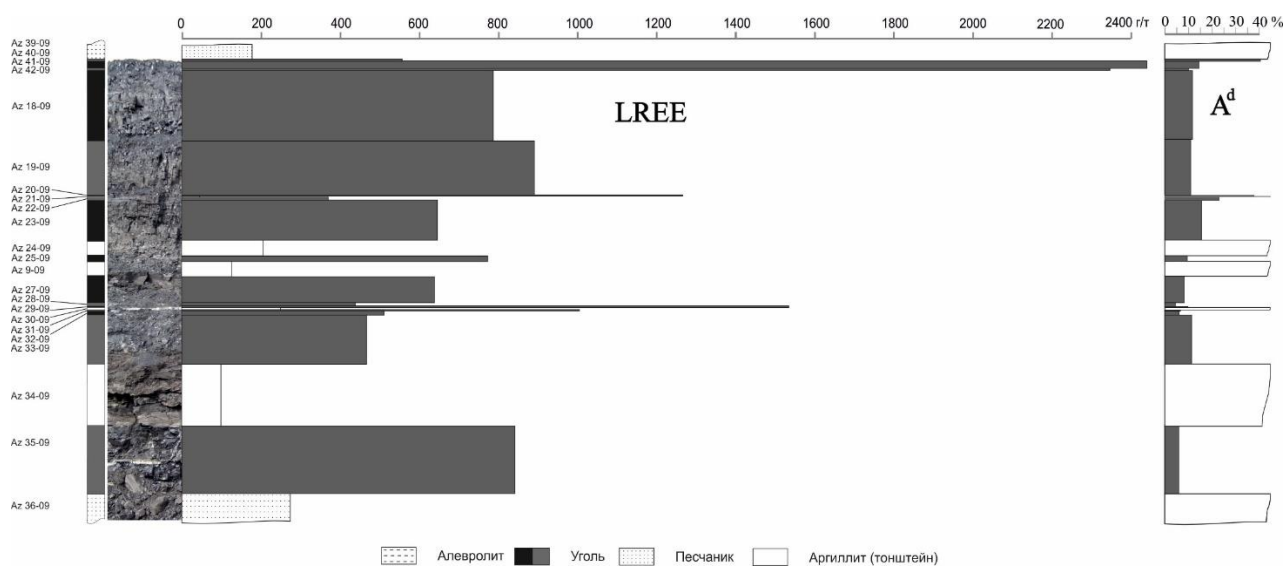


Рисунок 5. Распределение суммы легких редкоземельных элементов в разрезе пласта.

2. Основной формой нахождения РЗЭ, Zr, Hf, Ta и Th является микроминеральная форма. Главной формой РЗЭ и тория являются фторкарбонаты и фосфаты. Основной формой Zr и Hf являются силикаты и оксиды. Sc, Au и Ag сконцентрированы преимущественно в органическом веществе в форме комплексных гуматов.

С целью оценить роли органического и минерального вещества в накоплении элементов-примесей была произведена последовательная экстракция битумов и гуминовых кислот из 4х проб угля, характеризующихся повышенными содержаниями редких элементов. Считается, что элементы, связанные с гуминовыми кислотами, имеют органическую форму, а элементы, выходящие в остаточную фракцию угля, имеют преимущественно минеральную форму. Для анализа были отобраны две пробы угля из зон на контакте с тонштейном, одна проба угля, находящегося на удалении от породных прослоев и проба окисленного угля.

Результаты экстракции получились следующие: выход гуминовых кислот составляют от 40,1 до 46,6%. Исключением является уголь зоны окисления, в котором доля гуминовых кислот 23,6%. Выход битумов не превышает 1%, за исключением окисленного угля, в котором 1.7% битумов уходит в бензольную вытяжку.

В угле, не контактирующем с породными прослоями, в минеральном веществе накапливаются редкоземельные элементы, скандий и гафний (Рисунок 6). В углях, находящихся на контакте с тонштейном наблюдается схожая картина обогащения, однако минеральная доля всех элементов возрастает (Рисунок 7). Исключениями являются золото и свинец.

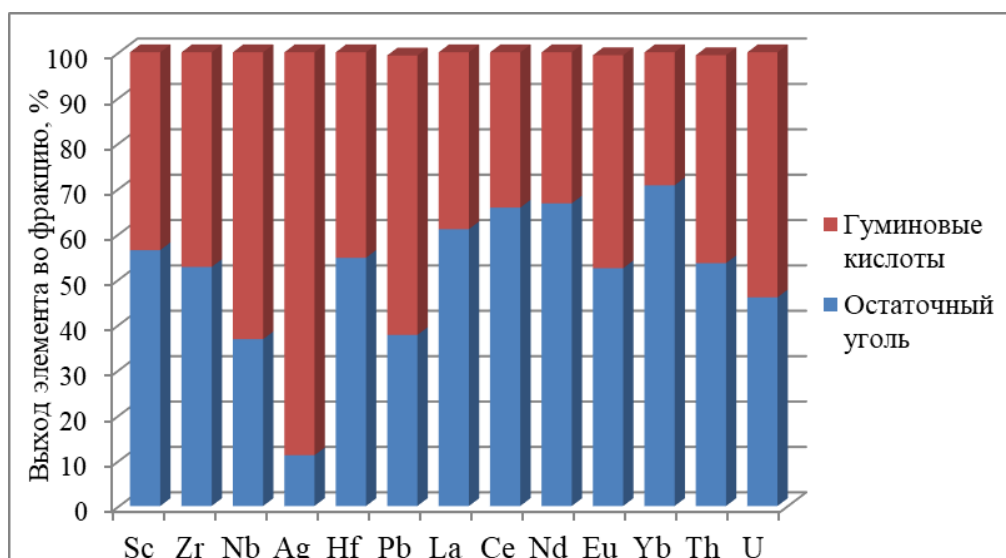


Рисунок 6. Выход элементов во фракции группового состава бурого угля, не контактирующего с породными прослоями

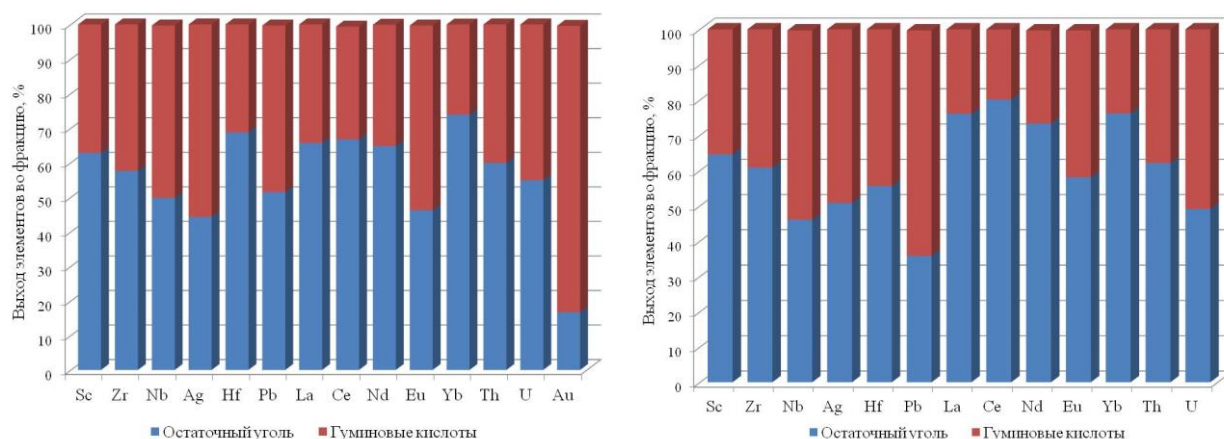


Рисунок 7. Выход элементов во фракции группового состава бурого угля, контактирующего с тонштейном (слева – перекрывающий уголь; справа – подстилающий уголь)

Благородные металлы. Методом сканирующей электронной микроскопии золото и серебро были обнаружены в форме: Au, Au (Cu), Au (Ni), Au-S, Au-Cu-Ag, Ag, Ag-S, Ag-Cu-S. Форма частиц чашуйчатая, размеры достигают 5 мкм (Рисунок 8). Выявлены частицы в углях на контакте с тонштейнами и в гипергенно окисленном угле.

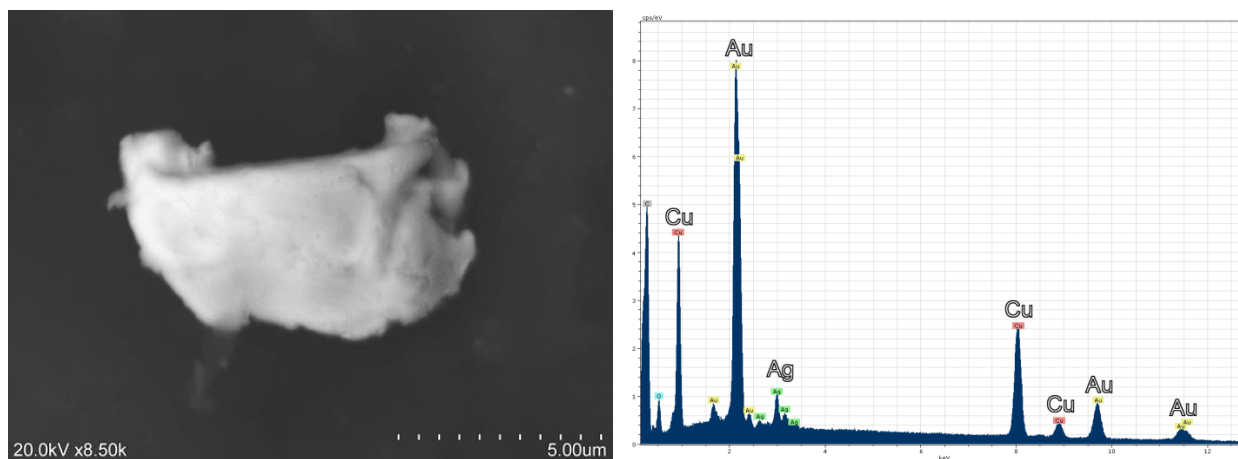


Рисунок 8. Частица Au-Cu-Ag состава в угле Азейского месторождения.

Скандий. Единственная частица Sc-содержащего минерала выявлена в угле, перекрывающем тонштейн. Состав частицы: Si-Al-Na-Ca-Zr-Sc-Ti-V-Fe-O (~2 % Sc), размер ~4 мкм (Рисунок 9).

Отсутствие минеральных форм скандия при высоких концентрациях элемента в углях может указывать на его сложную Me-органическую форму (комплексные гуматы). Таким образом объясняется высокий выход элемента во фракцию остаточного угля (56-65%), так как комплексные гуматы не растворимы в NaOH.

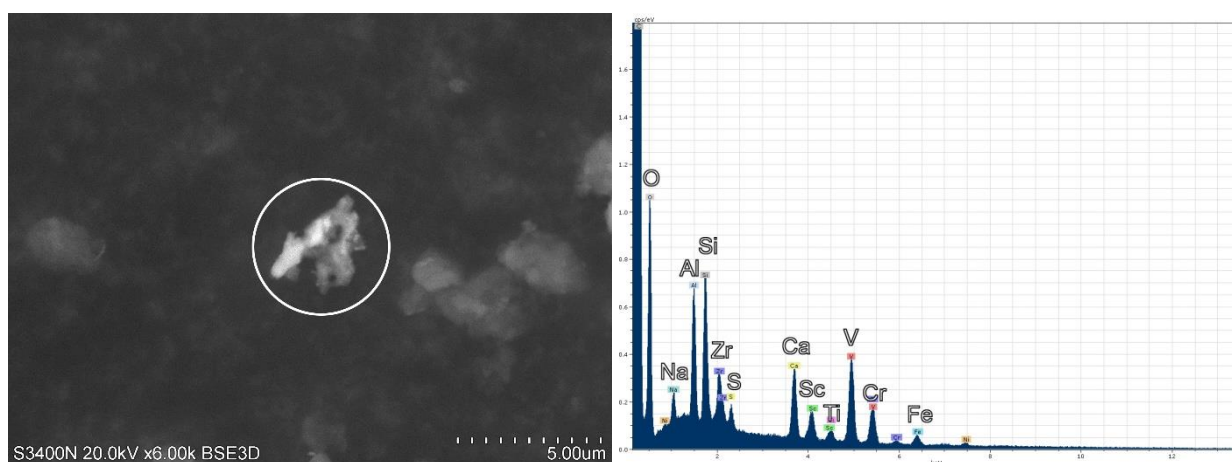


Рисунок 9. Частица сложного состава в пыли угля Азейского месторождения

Минеральные формы *циркония и гафния* представлены цирконом, бадделеитом, сложными многокомпонентными алюмосиликатами (Si-Al-Na-Zr-S-Ca-Sc-Ti-V-Fe-O, Si-Fe-Ti-Zr-V-Ni-Al-O). Примесь циркония выявлена во всех урановых минералах.

Цирконы выявлены во всех изученных углях, а также в тонштейне (Рисунок 10). Находки в углях – единичные, в тонштейне цирконы находятся часто. В гипергенно-окисленных углях цирконы и бадделеит встречаются часто. Кристаллы циркона короткопризматические, содержат примесь гафния до 2%.

Бадделеитами оказались в значительной степени обогащены угли на контакте с тонштейнами и гипергенно окисленные угли. В бадделеитах содержится примесь гафния до 3%. Многочисленные находки бадделеитов вполне объясняют гафниевые аномалии на контакте с тонштейном и в зоне окисления. Форма кристаллов длиннопризматическая, шестоватая, реже призматическая и волокнистая. Встречаются полые зерна.

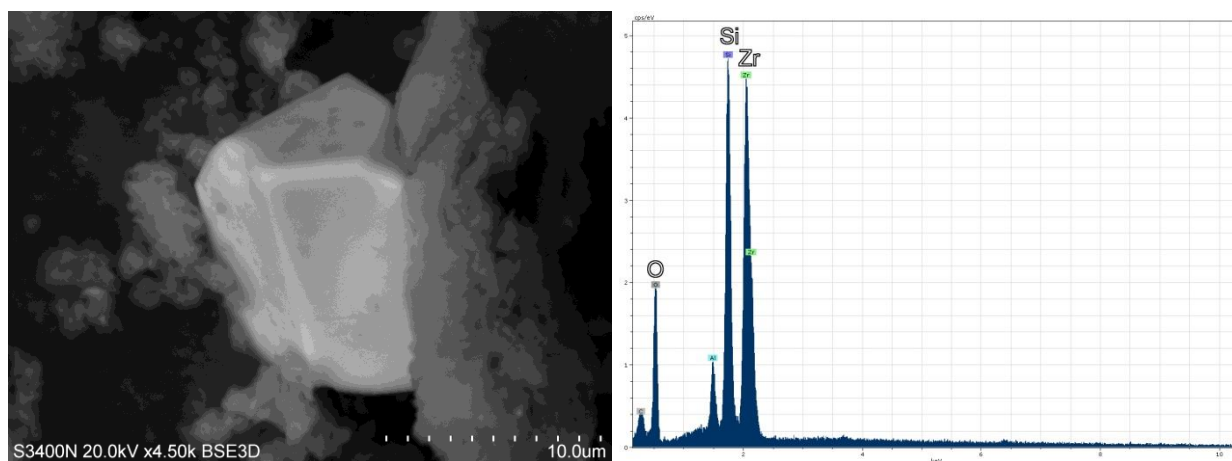


Рисунок 10. Призматический кристалл циркона из золы угля Азейского месторождения

Редкоземельные элементы представлены фосфатами (монацит, чералит?), фтор-карбонатами (бастнезит?), Al-Si-Fe-Ca-Ce-La-O, соединениями церия и железа (Ce-Fe-Cl-O, Ce-Fe-O), и оксидами (карбонатами?) Се.

Редкоземельные минералы фторкарбонатного состава, диагностированные по составу как бастнезит $[(\text{Ce}, \text{La})(\text{CO}_3)\text{F}]$ и паризит $[\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_3]$ являются самой распространенной формой лёгких лантаноидов в бурых углях Азейского месторождения (Рисунок 11). Наличие фтор-карбонатов является специфической особенностью углей Азейского месторождения, поскольку в углях других месторождений Иркутского бассейна эти минералы обнаружены не были. Глобулярные включения фтор карбонатов размером от 1 до 9 мкм выявлены во всех изученных пробах. Все частицы имеют извилистую, петельчатую поверхность. Во всех минералах присутствует примеси Fe до 20%. Не исключено участие микроорганизмов в образовании таких выделений, например, железообразующих бактерий (хемолитотрофов). Известно, что такие бактерии способны накапливать лантаноиды в концентрациях, превышающих в миллионы раз концентрации этих элементов в почвах и водах (Anderson and Pederson, 2003). Эти бактерии могут существовать и в болотах, заболоченных почвах с нейтральной и слабощелочной реакцией среды. Таким образом, одним из механизмов формирования REE-содержащих железистых сферических частиц в углях могут быть железообразующие бактерии.

Фосфатами редких земель значительно обогащены угли на контакте с тонштейнами, а также гипергенно окисленные угли. Размеры частиц могут достигать первых микрон, но в основном размер не превышает 1 мкм. В золе угля была выявлена частица La-монацита размером 5 мкм. Примесь тория от 1 до 5,8 % диагностируется во всех фосфатах.

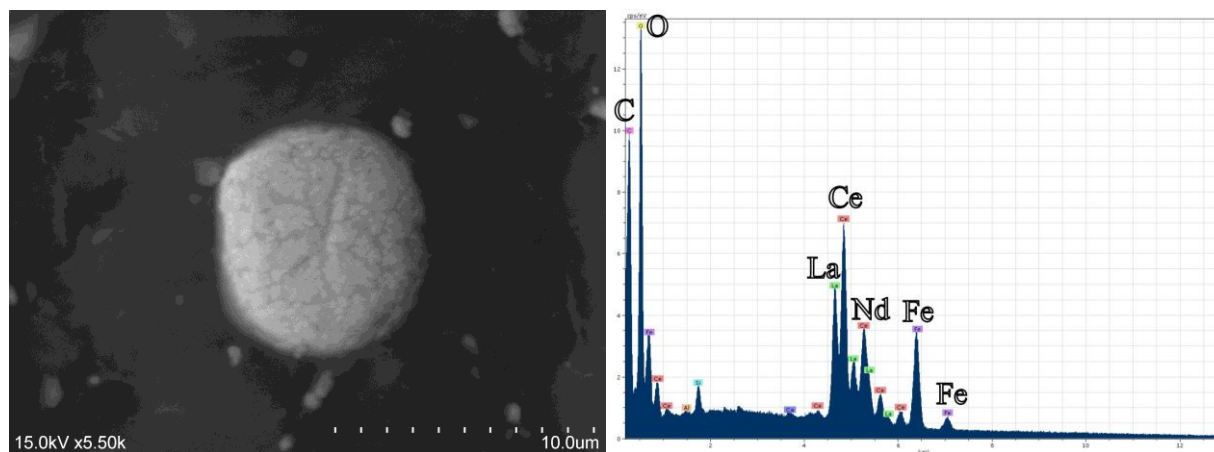


Рисунок 11. Фтор-карбонаты редких земель в угле Азейского месторождения: сверху - сферическое включение бастнезита с малой примесью Fe; снизу - сферическое включение бастнезита с высокой примесью Fe.

Зола угля состоит, главным образом, из пленковидных образований алюмосиликатного состава. В этих алюмосиликатных образованиях были выявлены пленковидные агрегаты, а также скопления наночастиц оксида Ce размером менее 50 нм (Рисунок 12б). Алюмосиликатные пленки являются продуктом разрушения органического вещества угля при озолении. Таким образом, оксиды церия в алюмосиликатных пленках могут быть примером перехода органической формы церия в минеральную при озолении. В

алюмосиликатных пленках встречаются и корковидные, пленковидные включения фосфатов редких земель (Рисунок 12а).

Угли Азейского месторождения обогащены большой группой самородных и интерметаллических форм элементов-халькофилов. Для образования таких форм необходимы сильные восстановительные условия, но в таком случае наиболее вероятно образование сульфидов. В углях Азейского месторождения сульфиды представлены только редкими находками дисульфидов железа (марказитом/пиритом?) и единичными находками других сульфидов.

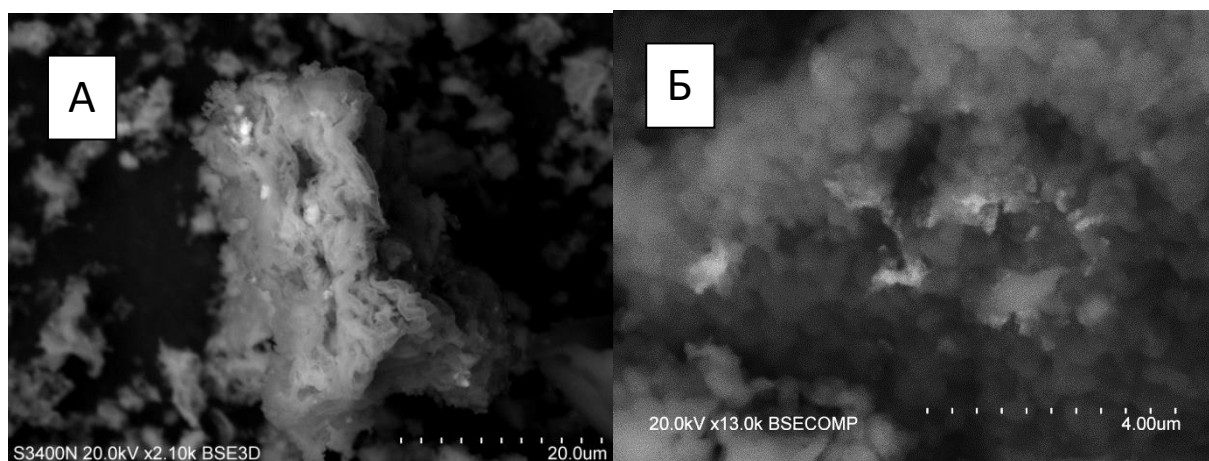


Рисунок 12. Снимок в обратно-рассеянных электронах. А – корковидные и пленковидные агрегаты (светлые) фосфатов редких земель в золе угля. Б – Наночастицы и наноагрегаты оксида Се (светлые) в золе остаточного угля.

3. Спецификой минерального состава углей Азейского месторождения является наличие самородных и интерметаллических соединений, свидетельствующих о сильных восстановительных условиях при низкой активности серы. Такие формы нахождения являются преобладающими у элементов-халькофилов.

Серосодержащие минералы в углях и золах углей Азейского месторождения представлены главным образом редкими находками сульфатов стронция и бария, а также дисульфидами железа.

С целью выявить все возможные формы серы были проанализированы битумы, гуминовые кислоты и остаточные угли. В золе битумов окисленного угля выявлены пленковидные, натечные образования гипса. Это говорит в пользу того, что в битумах сера находилась в органической форме, при озолении образовав сульфаты. Помимо гипса обнаружены пленковидные образования Al-Ca-S-O состава. Порядка 70% всей золы битумов составляют сульфаты Ca и Al-Ca. Сера в золе битумов также присутствует в рассеянной форме, в каждой минеральной фазе фиксируется 0,4-0,9% примесь серы. Загрязнение серой в процессе вытяжки битумов исключено, поскольку единственным применяемым реагентом был – бензол (C₆H₆).

По результатам 5 измерений в разных точках получается, что в гуминовых кислотах угля, не находящегося на контакте с прослоями, содержится ~0,33 % серы. В гуминовых кислотах угля, контактирующего с тонштейнами, доля серы несколько возрастает – 0.39%. Состав гуминовых

кислот окисленного угля не определялся, однако в золе гуминовых кислот в отдельных участках матрицы детектируется примесь серы ~2%, но не повсеместно.

В остаточной фракции окисленного угля сера обнаружена в составе дисульфидов железа. Дисульфиды железа в остаточном угле встречаются довольно часто. Примесь серы 0,3-0,7% фиксируется как в матрице, так и в минералах. В золе остаточного угля (окисленного) в матрице детектируется примесь серы от 1,4 до 5,3%. Определенная доля серы, вероятно, может быть продуктом разрушения сульфидов при озолении.

Окисленный уголь является не типичным для Азейского месторождения. Исходя из обилия минеральных находок дисульфидов железа, очевидно, что содержание серы в нём значительно выше, чем 0,5%.

Одной из причин отсутствия сульфидов в углях Азейского месторождения может быть наличие железобактерий в стадию формирования торфяника. Эти бактерии окисляют Fe (II) до Fe (III). После окисления сульфидов железа сера может переходить в H₂S (Перельман, 1972), который в газообразном виде поднимается до ближайшего непроницаемого горизонта. Далее сероводород может вступать в соединения со стронцием и барием на контакте с тонштейнами и кровлей (водоупорами), так как там могут формироваться специфические окислительные обстановки. Находки сульфатов стронция и бария на контактах с тонштейном и кровлей зафиксированы. В самом тонштейне задокументированы сферические и скорлуповидные частицы оксидов урана, которые могли образоваться согласно модели Коченова и др. (1977) при восстановлении урана на сероводородных пузырьках. Кроме того, ранее уже была выдвинута гипотеза об участии железобактерий в формировании фтор-карбонатов.

Заключение

1. Угли Азейского месторождения обогащены группой редких элементов (REE, Th, Hf, Sc, Ta). Зола углей характеризуется концентрациями Sc и Yb превышающими минимальные содержания, определяющие возможную промышленную значимость, более чем в 2 раза. Зола углей Азейского месторождения могут считаться пригодными для промышленного извлечения Sc и Yb. Ресурсы скандия в золе составляют 1911 т. Ресурсы иттербия в золе – 444,6 т. В ряде проб наблюдается аномальные содержания Au, Y, REE, Cu, Nb, Ta, Zr.

2. На территории Азейского месторождения наблюдается 2 типа пространственного распределения элементов, демонстрирующих постепенное обогащение элементами-примесями в определенном направлении и один тип распределения, демонстрирующий комплексное обогащение углей из различных источников. Первая группа (Sb, Co, Lu, Yb, U) характеризуется постепенным повышением содержания элементов в направлении от ССЗ к ЮЮВ. Вторая группа элементов (Ba, Rb, Sr, Cs, As, Zn), наоборот, демонстрирует постепенное повышение концентраций от

ЮЮВ к ССЗ. Третья группа, характеризующаяся комплексным обогащением из разных источников, включает в себя La, Ce, Nd, Eu, Sm, Hf, Th, Ta, Cr и Sc.

3. Аномальные содержания элементов-примесей в углях приурочены к контактам с вмещающими породами и породными прослоями (тонштейнами), а также к зонам гипергенного окисления. Так, угли на контакте с тонштейнами обогащены REE, Zr, Hf, Sc и Th, природно-окисленные угли – REE, Sc, Cr, Co, Au, угли из припочвенных зон угольного пласта обогащены HREE, Sc, Co, Sb, Ta, Hf, Ba.

4. Большая группа элементов-примесей в углях Азейского месторождения (Zr, Hf, REE, Th, Ba, Sr, Nb) находятся главным образом в минеральной форме и в составе комплексных нерастворимых гуматов (Sc). Уран, при околосларковых содержаниях в углях Азейского месторождения, демонстрирует равную склонность, как к органической, так и к минеральной формам. Благородные металлы (Au, Ag) находятся главным образом в органической форме.

5. В угле, находящемся на контакте с тонштейном, элементы-примеси больше тяготеют к остаточному углю (минеральная форма), исключением являются Ag и Mo. В угле, находящемся в отдалении от породных прослоев доля элементов, связанная с гуминовыми кислотами (органическая форма), возрастает (Ag, Bi, U, Cu, Pb, Sb, As, Y, Mo).

6. Специфической чертой углей Азейского месторождения является то, что самой распространенной минеральной формой лантаноидов в углях являются фтор-карбонаты (бастнезит, паризит?), в единичных случаях встречаются фосфаты. В углях, находящихся на контактах с тонштейнами доминирует фосфатная форма (монацит, чералит?).

7. Зоны на контакте с тонштейнами характеризуются не только значительно большим, в сравнении с остальными углями месторождения, количеством находок минеральных фаз, но и набором минеральных форм, не типичных для углей месторождения. К нетипичным минералам относятся: комплексное многокомпонентное соединение Si-Al-Na-Ca-Zr-Sc-Ti-V-Fe-O состава, целестин, Sr-барит, бадделеит, добреит, монацит. Кроме того, в самом тонштейне были выявлены сферические скорлуповидные образования U-O состава, клаусталит, Ce-Fe-O.

8. Окисленный уголь богат набором минеральных фаз, не типичных для углей месторождения: дисульфидами железа, Sr-баритом, бадделеитом, цирконом. Также выявлены редкие находки добреита, La-монацита, кальциевого алюмосиликата редких земель.

9. Угли месторождения обогащены рядом самородных и интерметаллических форм элементов-халькофилов. Исключением является гипергенно-окисленный уголь, в котором было обнаружено большое количество дисульфидов железа.

Список основных публикаций по теме диссертации
Статьи в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК

1. **Ильенок, С.С.** Самородные элементы в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна / С.С. Ильенок // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – № – С. 65-71.
2. **Ильенок, С.С.** Минеральные формы редких элементов в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна / С.С. Ильенок, С.И. Арбузов // Известия Томского политехнического университета. – 2016. – Т. 327. – № 2. – С. 6-20.
3. Арбузов, С.И. Формы нахождения урана в углях и торфах Северной Азии / С.И. Арбузов, **С.С. Ильенок**, А.В. Волостнов, С.Г. Маслов, В.С. Архипов // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 1. – С. 109-115.
4. Арбузов, С.И. Природа тонштейнов Азейского месторождений Иркутского угольного бассейна. / С.И. Арбузов, А.В. Волостнов, **С.С. Ильенок**, В.И. Рыбалко // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 1. – С. 89-97.
5. Арбузов, С.И. Формы нахождения скандия в углях и торфах / С.И. Арбузов, С.Г. Маслов, **С.С. Ильенок** // Химия твердого топлива. – 2015. – № 3. – С. 39-54.
6. Арбузов, С.И. Редкоземельные элементы в позднепалеозойских углях Северной Азии (Сибирь, Северный Китай, Монголия, Казахстан) / С.И. Арбузов, **С.С. Ильенок**, В.С. Машенькин, Ю. Сунь, Ц. Жао, М.Г. Блохин, В.В. Иванов, Н.В. Зарубина // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 8. – С. 74-88.

Статьи в журналах, индексируемых базой данных Scopus

1. Arbuzov, S.I. Geochemistry of radioactive elements (U, Th) in coal and peat of northern Asia (Siberia, Russian Far East, Kazakhstan, and Mongolia) / S.I. Arbuzov, A.V. Volostnov, L.P. Rikhvanov, A.M. Mezhibor, **S.S. Ilenok** // International Journal of Coal Geology. – 2011. – Vol. 86. – № 4. – pp. 318–328.
2. Arbuzov, S.I. Modes of occurrence of uranium and thorium in coals and peats of Northern Asia / S.I. Arbuzov, S.G. Maslov, A.V. Volostnov, **S.S. Ilenok**, V.S. Arkhipov // Solid Fuel Chemistry. – 2012. – Vol. 46. – № 1. – pp. 52-66.
3. Arbuzov, S.I. Scandium (Sc) geochemistry of coals (Siberia, Russian Far East, Mongolia, Kazakhstan, and Iran) / S.I. Arbuzov, A.V. Volostnov, A.M. Mezhibor, V.I. Rybalko, **S.S. Ilenok** // International Journal of Coal Geology. – 2014. – Vol. 125. – pp. 22-35.
4. Arbuzov, S.I. Modes of Occurrence of Scandium in Coals and Peats (A Review) / S.I. Arbuzov, S.G. Maslov, **S.S. Ilenok** // Solid Fuel Chemistry. – 2015. – Vol. 49. – № 3. – pp. 167-182.
5. 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, **S.S. Ilenok**, M.V. Shaldybin, E.V. Belaya // International Journal of Coal Geology. – 2016. – Vol. 152. – pp. 99-111.