

ОТЗЫВ

официального оппонента
на диссертационную работу ИЛЬЕНКА Сергея Сергеевича
«Геохимия элементов-примесей в углях Азейского месторождения Иркутского
угольного бассейна»,
представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-
минералогических наук по специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические
методы поисков полезных ископаемых

Диссертационная работа Ильенка Сергея Сергеевича посвящена выявлению геохимической специализации углей Азейского месторождения и выяснению форм нахождения элементов-примесей в углях, золах и породных прослоях.

Актуальность работы обусловлена давно назревшей потребностью перехода с уровня измерения концентраций микроэлементов в валовых пробах пород на уровень диагностики их конкретных химических форм (включая минеральные и микроминеральные фазы). Измерения абсолютных концентраций примесных элементов в углях (различных марок, степени изменения, депозиционных обстановок), в отдельных фракциях углей, золах и углевмещающих породах ведется давно и достаточно систематически. Обширные базы геохимических данных в настоящее время созданы для угольных месторождений США, России, КНР, Польши и других стран. Однако поведение микроэлементов в различных технологических процессах (обогащения углей, их переработки, очистки, извлечения полезных сопутствующих компонентов, сжигания, складирования и/или промышленной утилизации золошлаковых отходов) определяет не только (и часто не столько) абсолютные их концентрации, сколько формы нахождения. Этот фактор жестко лимитирует технологические возможности и экономическую целесообразность извлечения полезных компонентов, определяет реальные экологические риски, возникающие при сжигании «элементно нагруженных» углей. Он же в значительной мере задает контур зоны распространения элементов-токсикантов и тип среды (атмосфера, воды, грунты), в которой они будут мигрировать или, напротив, накапливаться, а также их степень их биологической агрессивности (токсичность). Иными словами, формы нахождения микроэлементов в углях являются определяющими для всех важнейших аспектов их использования и переработки. Список литературы, приведенный диссертантом, дает наглядное представление о том, какое количество специалистов, научных коллективов и объектов вовлечены сегодня в расшифровку эволюции форм миграции/поступления и фиксации примесных элементов в угленосных толщах. Таким образом, тема данной диссертации, ее задачи и методические подходы к их решению глубоко продуманы, а актуальность проблематики исследования исключительно высока.

Объект исследования – угли и углевмещающие породы Азейского месторождения – оказался выбран очень удачно. Среди его важных особенностей – низкие содержания сульфидной серы в углях, которые существенным образом повлияли на минералогию халькофильных элементов, обеспечив широкое распространение и разнообразие самородных и интерметаллических фаз. Это позволило автору наряду геохимической получить значительный объем принципиально новой минералогической информации, в частности, обнаружить десятки минералов и минералоидов, концентрирующих микроэлементы в качестве фазообразующих либо примесных. Одновременно этот же объект оказался весьма благоприятным для решения задач иного уровня – анализа геохимических особенности разнообразных депонирующих сред (пород) и реконструкции источников поступления вещества в бассейн седиментации.

Цель и задачи работы четко сформулированы и последовательно раскрыты в тексте диссертации. (1) Определены содержания химических элементов в углях, золе и неугольных прослоях Азейского месторождения. (2) Выявлены закономерности распределения отдельных элементов-примесей в разрезе пласта, изучены особенности элементного состава рядового угля и углей на контакте с тонштейнами. (3) Изучены формы нахождения элементов-примесей в углях, золе углей и неугольных прослоях. Выявлены различия в формах нахождения элементов в рядовом угле, угле из зоны окисления угольного пласта и угле на контакте с тонштейнами. (4) Изучены факторы, влияющие на накопление ценных элементов в углях, установлена природа аномалий редких металлов в углях месторождения. (5) Оценены перспективы комплексного использования этих углей.

Работа базируется на богатом **фактическом материале**. Изучены 205 проб угля и углевмещающих пород. Различными методами были проанализированы как валовые пробы, так и индивидуальные фракции угля, проведено его озоление, из нескольких образцов были экстрагированы битумы. Автором лично были получены и проанализированы более 1000 ЕДС спектров.

Для решения поставленных задач был использован **комплекс методов исследований**:

- инструментальный нейтронно-активационный анализ всей совокупности проб; для части из них были выполнены параллельные определения состава методом ICP-MS и методом РФА СИ;
- рентгенофазовый анализ состава тонштейнов и зол;
- дифференциальный термический анализ пород;
- сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), анализ микроминерального состава углей и зол.

Следует подчеркнуть, что все исследования методом СЭМ (120 образцов) были выполнены лично автором, который выступал также и в роли аналитика.

Широкий набор взаимодополняющих методов анализа вещества и контроль результатов в разных лабораториях с применением независимых методов, обеспечил надежность и достоверность полученных результатов. Это также и свидетельствует о высокой квалификации и эрудиции автора.

Научная новизна работы несомненна. С.С. Ильенком выявлено обогащение углей Азейского месторождения рядом редких элементов-примесей (REE, Sc, Zr, Hf, Ta, Th). Доказана важная роль пирокластического материала, как источника REE, Th, Zr, Hf. Установлено, что угли из зоны окисления характеризуются аномально высокими концентрациями REE, Sc, Cr, Co, Au, а припочвенные угли обогащены HREE, Sc, Co, Sb, Ta, Hf, Ba. Автор не отмечает, как новые, построенные им многочисленные профили распределения микроэлементов (Sb, REE, Au, Sc, Hf, Ba, Ta, As) в разрезах пластов. Вместе с тем эти результаты, несомненно, являются таковыми.

Впервые в малосернистых углях (~0.5%) углях Азейского месторождения выявлена самородная и интерметаллическая минерализация элементов-халькофилов, доминирующая над сульфидной.

Впервые в углях обнаружен метеоритный минерал – пангит (?) ((Ti,Al,Sc,Mg,Zr,Ca)_{1.8}O₃, ромб.).

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

Установлено, что угли Азейского месторождения на контакте с тонштейном характеризуются специфической и более богатой минерализацией (например, здесь растет частота встречаемости бадделеита и монацита).

Практическая значимость данного исследования определяется возможностью использования его результатов для решения прикладных задач, связанных с освоением

ресурсного потенциала района. В рассматриваемой работе исследования, фундаментальные по своей значимости для геохимии и минералогии углей, имеют прямые прикладные следствия. Их можно напрямую использовать как в сфере совершенствования методик изучения углей, так и как базу для обоснованных заключений о целесообразности извлечения полезных компонентов или оценки потенциального микроэлементного прессинга, вызванного переработкой и сжиганием углей конкретных участков месторождений.

Апробация работы. Основное содержание и научные положения 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 и материалах конференций, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Scopus и Web Of Science. Результаты исследований были доложены на 9 российских и международных конференциях.

Содержание работы в целом не вызывает сомнений. Диссертация изложена на 207 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, и списка литературы из 215 наименований; содержит 74 рисунков и 29 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы исследований. Определены цель и задачи диссертации, показаны основные результаты, представлена научная новизна и практическая значимость, обозначен личный вклад автора и апробация работы. Во введении сформулированы защищаемые положения, раскрытые в следующих пяти главах. Введение организовано достаточно удачно и не вызывает нареканий.

В первой главе представлен краткий обзор истории исследования форм нахождения элементов-примесей в углях. Диссертант рассматривает историю развития микроминералогии углей в связи с развитием новых техник анализа кристаллических соединений и ростом доступности соответствующего оборудования. Прямые методы диагностики индивидуальных микрофаз противопоставляются косвенным (в частности, методам селективного выщелачивания и иной сепарации с выделением объемных фракций и их последующим валовым анализом). По сути, в первой главе автор в неявном виде формулирует один из главных принципов своих исследований, которого будет последовательно придерживаться, анализируя угли Азейского месторождения – **прямое детектирование минеральных фаз.**

Результативность различных методических подходов к диагностике кристаллических микрофаз оценивается им по числу и кристаллохимическому разнообразию выявленных соединений. Наиболее эффективным признается подход, развиваемый Р.Б. Финкельманом (R.B. Finkelman) В.В. Серединым и основанный на изучении большого количества исходных проб и специально подготовленных препаратов (фрагменты, сколы, шлифовки, зольная фракция и пр.) методами высокого разрешения. Диссертант в своей работе осознанно делает метод СЭМ базовым, и этот подход целиком себя оправдывает.

Глава содержательна, хорошо структурирована, использованные литературные источники достаточно полно характеризуют проблему. *Единственным пожеланием-нареканием к этой главе (равно как и к следующим) является отсутствие кратко сформулированных итогов.*

Вторая глава содержит сведения о методике пробоотбора, пробоподготовки и аналитических методах исследования. Здесь хотелось бы особенно подчеркнуть исключительную добротность первичного материала и методическую грамотность пробоотбора, которые обеспечили достоверность фактов и надежность основанных на них выводов. Дополнительно отмечу как методологически важные обстоятельства – использование крупнообъемных исходных геохимических проб (0.5-1.5 кг) и унификацию условий пробоподготовки и анализа, а также межлабораторный контроль результатов.

Автором выполнен анализ корректности и эффективности использования различных аналитических методик для пробоподготовки и определения конкретных химических элементов в углях, их фракциях и золах. Выбор методов, использованных при изучении геохимии углей Азейского месторождения, был сделан с учетом выявленных особенностей отдельных аналитических техник.

В главе 2 подробно охарактеризованы все этапы подготовки образцов и выбор рабочих параметров при анализе микроминералов методом СЭМ. В частности, обоснована необходимость работы на свежих сколах угля. Этот подход более трудоемок и требует значительно больших временных затрат, нежели анализ полированных препаратов, однако гарантирует обнаружение фазы *in situ*, позволяет фиксировать ее морфологию (что является важным диагностическим параметром), а также минимизирует риск загрязнений. Все это в сумме существенно повышает достоверность диагностики. Работа со свежими порошками углей, выполненная (что следует отметить особо) по методике автора (Ильенок, 2013), также представляется перспективной, поскольку в этом случае вскрываются микросростки и резко возрастает площадь анализируемой поверхности. Эффективен и авторский прием последовательного снятия двух энергетических спектров – (1) самого минерала, (2) – матрицы с последующим (качественным) учетом вклада матрицы в спектр минерала.

В целом методическая глава является ключевой и одной из лучших в работе С.С. Ильенка. *В качестве пожелания, – следовало бы полнее использовать возможности рентгеновского анализа для диагностики кристаллических соединений. Число проанализированных этим методом проб (9 шт.), что явно недостаточно. Как минимум, при анализе фазового состава зол, этот метод незаменим.*

Третья глава содержит краткий геологический очерк и характеристику металлогенической специализации Иркутского бассейна и Азейского месторождения, что позволяет получить общие представления об этих объектах. В главе также приведены технологические характеристики углей. *Излишним лаконизмом страдает раздел «Источники привноса вещества» (с. 46-47). Геохимические особенности разнообразных породных комплексов из областей сноса периода формирования Иркутского бассейна охарактеризованы скупо. Выводов о геохимической специализации региона по существу не сделано.*

В четвертой главе дана геохимическая характеристика углей Азейского месторождения; рассмотрена их латеральная изменчивость и влияние пород области сноса на формирование участков с аномальными концентрациями элементов-примесей. Глава содержит большой оригинальный материал и дает представление о тенденциях накопления и особенностях распределения десятков элементов как по латерали, так и в разрезе угольного пласта, выбранного для детального анализа. Автор приходит к обоснованному заключению о влиянии нескольких факторов на особенности аккумуляции микроэлементов в угленосной толще Азейского месторождения. Им последовательно было рассмотрено влияние пород области сноса, состава среды водной седиментации, процессов гипегенного окисления углей и, отчасти, биоты на процессы накопления или миграции микроэлементов. Как один из важнейших источников, обусловивших аккумуляцию в угленосной толще REE, Y, Zr, Hf, U, Th, Ta, Sn, Ga, Cu, Pb, Se, Hg, Sb, Te, названы продукты субсинхронного с угленакоплением кислого вулканизма. Этот вывод в дальнейшем был убедительно подтвержден и минералогическими данными.

Вместе с тем приходится с сожалением отмечать, что восприятие этого богатого материала затрудняет форма его изложения. Сопоставление концентраций микроэлементов, обнаруженных в различных породах (фракциях) и участках месторождения было бы гораздо нагляднее при использовании графиков с нормировками (например, на соответствующие кларки в углях).

При расчете средних величин не указывается количество проб (замеров), по которым производилось усреднение. Нет информации о дисперсии (или стандартном отклонении) (например, Табл. 4.2., стр. 52; Табл. 4.3., стр. 54; Табл. 4.4., стр. 57). Не приведены представительные анализы различных групп изученных материалов. Поэтому сложно судить, о представительности приведенных в работе средних характеристик, и делать обоснованные выводы об их промышленной значимости. На каком количестве проб базируются графики латеральной изменчивости концентраций микроэлементов (Рис. 4.7., стр. 61) также неясно.

Не приведены петрохимические анализы зол углей Азейского месторождения и не обсуждаются особенности их фазового состава. В отсутствие этой информации (либо ссылок на работы, где есть такие данные) рассуждения о преимущественном вкладе терригенной компоненты в зольность азейских углей остаются без доказательств. Далее автор пытается сопоставить с вариациями терригенного компонента еще и содержания редких земель (стр. 66). Вывод о том, что не терригенная компонента, а самостоятельные фосфатные фазы главным образом концентрируют REE в углях Азейского месторождения позднее подтверждается прямыми минералогическими данными. Однако геохимический ребус так и остается нерешенным.

Рассуждения о корреляционных взаимосвязях отдельных групп редкоземельных элементов с зольностью и друг с другом содержат противоречивые утверждения и недостаточно ясно сформулированы (стр. 67). Использование стандартных спектров распределения REE, нормированных на средний состав постархейского сланца (PAAS (Тейлор, Мак-Леннан, 1988), было бы наиболее эффективным для обоснованных выводов об источниках поступления REE в бассейн седиментации. Автор знаком с этим подходом и даже рассматривает его, называя его почему-то подходом Середина (стр. 74-75), но не применяет. Нормировка на средний состав верхней коры без использования логарифмического масштаба вертикальной оси существенно усложняет как восприятие, так и возможность интерпретации спектров REE.

Таблицы коэффициентов корреляции 4.4. и 4.5. (стр. 68-69) озаглавлены некорректно и не содержат важной информации о численности выборки и величине доверительного интервала, для которого корреляции признаны значимыми.

В пятой главе рассматриваются формы нахождения элементов-примесей в углях, золе углей, и неугольных прослоях. С учетом размеров микроминеральных объектов (микронны – сотни нм) и рассеянной формы их нахождения в углях перед автором стояла крайне сложная задача. Диагностика минеральных фаз-концентраторов микроэлементов, главным образом, опиралась на данные прямого метода сканирующей электронной микроскопии. Однако, для ряда элементов (например, Au, Sc, значительные доли которых связаны с органическим веществом) потребовалось привлечение дополнительных методов – извлечение отдельных фракций угля и определение микроэлементов в них.

Специфика малосернистых углей Азейского месторождения определила преобладание в их составе интерметаллических соединений халькофильных элементов (вместо более обычных сульфидов). Диссертант уделил значительное внимание морфологии обнаруженных частиц и особенностям матрицы, в которой они располагаются, что повышает достоверность сделанных им генетических выводов. Работа по диагностике интерметаллидов является, на мой взгляд, минералогическим исследованием экстра-класса и украшением этой диссертации. Диссертанту удалось добиться получения снимков хорошего качества с объектов размером до 5 мкм, определить набор главных элементов, а в ряде случаев и их содержания в микрофазах. Наряду с Au-Cu-Ag сплавами впервые обнаружен интерметаллид Au₇Ni, самородный W и W-Co сплав, самородный Zn, природные аналоги латуни различных составов, а также сложные Sn-Cu-Ni-Zn, Cu-Sn-Co, Cu-Sn-Zn-Fe интерметаллиды.

Надо сказать, что мельчайшие частицы интерметаллидов (часто самого причудливого состава) не редкость, например, в битуминозных осадках и продуктах их изменения. Однако доказать их первичность в осадке и отсутствие заражения обычно бывает крайне сложно. Смею надеяться, что опубликование исследований С.С. Ильенка изменит скептическое отношение многих минералогов к таким находкам и будет способствовать «легализации» статуса этих природных соединений среди признанных минералов.

Закономерным представляется обнаружение в углях минералов, до сих пор считавшихся исключительно космогенными. В данном случае – это редчайшие минералы скандия. Б.В. Чесноков (1991; 1997) первым обратил внимание на удивительное сходство минералогии метеоритов и восстановительных зон горелых угольных терриконов. Фазы, стабильные в широком поле температур, но требующие для своего появления восстановительных условий, имеют шансы быть обнаруженными и в углях. Надо думать, что анализ микроминералов углей будет постоянно расширять этот список.

Убедителен приведенный материал, характеризующий рекоземельную минерализацию (в частности, фторкарбонаты и фосфаты Се и La). Характерная форма частиц и наличие железистого цемента позволяет согласиться с мнением автора об их вероятной биогенной (бактериальной?) природе.

В целом диссертантом обнаружено и диагностировано свыше 80 минеральных форм элементов-примесей и по существу создан «минералогический портрет» углей Азейского месторождения.

Тем не менее, к материалам, изложенным в 5 главе, есть ряд частных замечаний.

(стр. 113) Для рабочих параметров съемки, размеров и морфологии анализируемых поверхностей не следует приводить значения концентраций с точность до сотых мас.%. Такая точность в данном случае недостижима. Корректно будет ограничиться целыми процентами).

(стр. 127) – «...зерна циркона неправильной формы (кристаллическая структура не просматривается)». Вероятно, имелось в виду отсутствие огранки?

(стр. 128). Как доказывается аутигенное происхождение цирконов в углях? Чем они отличаются от цирконов магматогенных источников (или продуктов их переотложения)?

(стр. 130) Отсутствие окатанности в конкретном рассматриваемом случае, действительно, может свидетельствовать в пользу пирокластического источника циркона. Но не только его. Из своего опыта работы с микроминералами осадков могу сказать, что циркон выдерживает транспортировку на расстояния в десятки-сотни км без значительного истирания ребер (например, морские осадки майкопской толщи (Керчь, Тамань), угли Гусиноозерского месторождения, Бурятия). Износ определяется в значительной мере размерами кристаллов (чем мельче индивиды, тем меньше износ) и твердостью (истирающей способностью) основной массы материала, с которой транспортируется циркон. Как правило, циркон сильно окатан лишь в рециклированных осадках. Призматический же габитус цирконов настолько универсален, что связывать его с определенным типом пород вряд ли правомерно.

(стр. 133, 152) «Дендрические» следует заменить на дендритные (или дендритовые).

(стр. 133-135) В отсутствии данных о физико-химических параметрах торфяных вод сложно обоснованно рассуждать о химическом травлении циркона. Этот минерал, относится к категории ультраустойчивых и растворяется (в ряде случаев с образованием бадделеита в качестве продукта реакции) только при высоких РТ-параметрах в присутствии высоких концентраций крайне агрессивных неорганических травителей (см. Коваленко, Рыженко, Геохимия, 2009, № 4, с. 428-436). Находки

корродированных кристаллов циркона в углях вряд ли правомочно трактовать как травление *in situ*, уголь в данном случае мог быть лишь депонирующей средой. Автор обосновывает присутствие в углях наряду с минеральными еще и органически-связанных форм Zr. Возможно ли их участие в образовании бадделейта? Достаточно высокой растворимостью также обладают гидроксиды Zr ($10^{-3} - 10^{-7}$ M), возможно, стоит рассматривать и эти соединения.

(стр. 137) Неверно записана формула пирохлора ($Ca_2Nd_2O_7$).

Заключение суммирует основные результаты и выводы по диссертационной работе, содержательно и четко сформулировано.

Защищаемые положения отражают суть работы. Они надежно обоснованы результатами проведенных автором оригинальных исследований, а также анализом литературных данных. Диссертация Ильенка С.С. соответствует формуле специальности 25.00.09 по следующим пунктам: п. 1. Разработка принципов и методов оценки количества и состояния химических элементов и изотопов в природных объектах; п. 4 Изучение состояния и форм нахождения химических элементов во всех типах природного вещества; п. 5 Изучение закономерностей распределения химических элементов и изотопов в природных процессах; п. 6 Изучение закономерностей концентрирования химических элементов в геологических процессах; п. 8 Выявление, изучение и геологическая интерпретация ассоциаций химических элементов, характерных для продуктов геологических процессов (горных пород, рудных месторождений).

Считаю, что работа «Геохимия элементов-примесей в углях Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна», соответствует всем критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор, Ильенок Сергей Сергеевич, заслуживает присуждения искомой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Отзыв составила:

Сокол Элина Владимировна – ведущий научный сотрудник лаб. 440 Федерального государственного бюджетного учреждения науки (ФГБУН) Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева (ИГМ СО РАН), доктор геолого-минералогических наук; адрес: 630090 Новосибирск, пр. академика Колтуяга, д. 3, ИГМ СО РАН; тел. +7(383)330-21-49; e-mail: sokol@igm.nsc.ru

Я, Сокол Элина Владимировна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой Диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

14.02.2018

