

## ОТЗЫВ

### об автореферате кандидатской диссертации С. С. Ильенка «*Геохимия элементов-примесей в углях Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна*»

Представленная к защите диссертация содержит результаты минералого-геохимических исследований обогащенных редкими элементами углей из одного из типичных бурогольных месторождений мезозойского Иркутского угольного бассейна. Объектами исследований послужили углевмещающие породы, внутрипластовые алевроглинистые прослои (тонштейны), угли и угольные золы. В ходе исследований использованы инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), дифрактометрический рентгенофазовый анализ (РДА), термический анализ (ДТА), аналитическая сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). К защите выдвинуты три научных тезиса, оценка которых нами приводится ниже.

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.*

В углях и золах автором выявлены 14 микроэлементов (табл. 2, 3), включая 1 эссенциальный элемент (Zn), 10 элементов-маргиналов (Cr, Co, As, Rb, Sr, Ag, Sb, Cs, Ba, Hf), 2 элемента из умеренных ксенобиотиков (0) и 9 элементов-токсикантов (Ta, Au, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu), средние концентрации которых варьируются в углях в пределах от  $< 0.5$  до 36, в золах от 0.1 до 286 г/т. Сравнение средних концентраций с бурогольными кларками показало, что 70 % выявленных микроэлементов характеризуются избыточными концентрациями, в некоторых случаях превышающими кларки в 2–5 раз (Cr, Co, Ag, Sm, Th, Yb). Обогащение исследованных диссертантом углей Cr, Co и Ag, подтверждает, вероятно, предположение диссертанта о влиянии на геохимические свойства углей вулканизма.

На основании полученных данных автор попытался оценить так называемую латеральную изменчивость содержания микроэлементов в угольном пласте. Полученные данные показывают, что микроэлементы по простиранию пласта распределяются довольно равномерно, на что указывают вычисленные нами коэффициенты вариации, колеблющиеся в пределах 16–88 % с модой в области 45–55 %. Наибольшую однородность в распределении проявляют As, Co, а наименьшую – Rb, Sb. Кроме того, автором установлено, что часть микроэлементов, а именно эссенциальных и маргинальных обнаруживают противоположные тренды возрастания концентраций – Zn, Ba, Rb, Sr, Cs, As с ЮВ на СЗ, а Co, Sb, U, Yb, Lu наоборот с ССЗ на ЮЮВ.

В качестве источников микроэлементов диссертант предполагает углевмещающие мезозойские терригенные породы; гранитоиды докембрийского и рифейского возраста, а также траппы триасового возраста. На все это указывает, по мнению диссертанта, факт

относительного обогащения углей многими микроэлементами именно на контактах с подстилающими и перекрывающими угольные пласты породами, а также на контактах углей и внутрипластовых прослоев терригенного материала – так называемых тонштейнов. Плюс к этому диссертант в качестве фактора обогащения микроэлементами рассматривает «гипергенное окисление углей», осуществившееся в результате «инфильтрации» в угли «сернисто-кислых вод». К числу обогащающих угли таким способом микроэлементов автор относит лантаноиды от цериевых до иттриевых, Sc, Cr, Co, Au, U, Th.

В целом представленный в этой части диссертации материал можно признать научно полезным. В качестве замечаний здесь мы предлагаем следующее.

Во-первых, если исходить из сообщенного автором среднего содержания золы в проанализированных углях в 13 мас. %, то приведенные в табл. 2 данные воспринимаются как странноватые. Причина этого состоит в том, что пересчет концентраций микроэлементов в угле (C1) на их концентрации в золе с учетом ее 13 %-содержания ( $C1/0.13$ ) приводит к другим результатам. Оказывается, что расчетные концентрации большинства микроэлементов в золе уступают экспериментально полученным данным от 7 до 73 %. В двух случаях (Hf, Sr) это достигает 500—1000 %. Лишь в одном случае (Zn) данные расчета и эксперимента совпали. Странно, что этот факт оказался вне внимания диссертанта. Ведь такое несоответствие может свидетельствовать о чем угодно – от неправильной оценки среднего выхода золы, до несопоставимости данных по углям и золе из-за непонятной пока причине. Следует отметить, что выявляющийся по данным диссертанта эффект проявляется и в данных публикаций многих авторов. Это может говорить о действительном существовании какого-то геохимического парадокса.

Во вторых, нам кажется сильно архаичным графический способ сопоставления полученных диссертантом геохимических данных с буроугольными кларками (рис. 1). Уже давно подобные сопоставления осуществляют по вычисленным кларкам концентрации, т. е. отношениям конкретных концентраций к соответствующим кларкам. Преимущество такого способа состоит в численной оценке относительной концентрации, которую можно использовать потом во множестве сравнений и сопоставлений.

В-третьих, очень странное впечатление остается от рассуждений автора о так называемых гипергенных процессах окисления углей. В этой связи можно сообщить следующее. Собственно окисление является не гипергенным, а вполне экзогенным процессом даже в условиях выветривания. Ведь гипергенез – процесс гидролитического разложения минералов на оксиды и анионные остатки, на фоне которого собственно окисление – мало значительный эффект. «Инфильтрационное обогащение углей за счет кислых растворов» – это тоже процесс не гипергенный, а экзогенный. В геохимии такое обогащение трактуется в рамках теории геохимических барьеров. В рассматриваемом случае в качестве такого барьера могут выступать именно угольные пласты. Приведенная на рис. 4 картина обогащения большинством самых разных по химическим свойствам микроэлементов именно «окисленных» углей вполне может оказаться хорошей иллюстрацией упомянутой выше «барьерной» функции углей. Нельзя также не отметить нелепое увязывание с окислительно-кислотной обстановкой сначала «большого количества дисульфидов железа», а затем «обогащения гипергенно-окисленного угля за счет сернисто-кислых вод». Между прочим «сернисто-кислые воды» это воды сульфатные, в непосредственной связи с которыми «дисульфиды» образоваться никак не могут – для образования сульфидов в подобной обстановке надо сначала отобрать у

сульфат-ионов кислород, после чего «сернисто-кислые» воды превратятся в сероводородные.

На наш взгляд в вопросе об условиях накопления углей было бы более уместным использовать в примененном комплексе углепетрографические исследования, которые не только украсили бы работу, но и помогли избежать неточностей подобных термину «окисленный уголь», вероятнее всего речь идет о восстановленных углях. Эти же исследования помогли бы диссертанту в подтверждении выводов об источниках сноса, в частности влияния пирокластики на распределение ряда элементов.

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

Диссертантом проанализированы концентрации микроэлементов в растворимом органическом веществе углей – РОВ (гуминовые кислоты и растворимые в бензоле битумы) и в остаточной после растворения фракции, состоящей из нерастворимого органического вещества и минеральной примеси – ОФР. В этой связи нам не совсем понятен такой малый объем выделения, как битумов, так и гуминовых кислот, наряду с гораздо большей геохимической аналитикой по золам. Увеличение информации о собственно органическом веществе, тем более по отдельным литотипам углей и вмещающих пород, безусловно способствовало бы большей обоснованности полученных данных и тем более их соотношением с данными по золам.

Установлено, что выход гуминовых кислот при растворении варьируется от 47–40 % в обычном угле до 24 % в так называемом окисленном угле. Выход битумов оценивается соответственно в менее 1 % и 1.7 %. Анализу подверглись угли, не контактирующие с прослоями тонштейнов, и контактирующие с последними как сверху, так и снизу. Полученные результаты показали, что последовательности микроэлементов по степени концентрации в РОВ для выше упомянутых локатипов углей несколько отличаются. Для не контактирующего угля она имеет вид  $Ag \gg Nb = Pb > U > Zr = Th > Sc > La > Ce = Nd > Yb$ ; для угля, сверху контактирующего с тонштейном, –  $Au \gg Ag > Eu > Nd > Pd > U > Zr > Th > Sc > La = Ce = Nd > Hf > Yb$ ; для угля, снизу контактирующего с тонштейном, –  $Pb > Nb > U > Ag > Hf > Eu > Zr > Th = Sc > Nd > La = Yb > Ce$ . Обобщение полученных диссертантом данных показывает, что в группу микроэлементов, преимущественно концентрирующихся в РОВ, входят Au, Ag, Eu, Nb, Pb, U. Остальные микроэлементы, судя по представленным анализам, тяготеют в ОФР углей.

Значительный интерес представляют приведенные диссертантом данные аналитической СЭМ, согласно которым в углях выявлены субмикронные фазы циркона, бадделеита ( $ZrO_2$ ), «многокомпонентных алюмосиликатов с Sc, Ti, V, Ni, редкоземельных фосфатов и карбонатов, Fe-Се оксидов. Все эти микрофазы, как было показано диссертантом, сложены микроэлементами, концентрирующимися в ОФР углей. Более сложный случай демонстрируют выявленные самородные и сульфидные фазы Au, Ag, Cu. Согласно результатам экспериментов по экстрагированию, эти элементы преимущественно концентрируются в растворимой фракции ОВ, т. е. в этой части не могут иметь отношение к самородно-металлическим и сульфидным фазам.

Следовательно, в бурых углях, изученных диссертантом имеют место две формы благородных металлов – растворимая металлоорганическая и нерастворимая самородно-сульфидная.

Рассмотренное защищаемое положение можно признать вполне обоснованным. Остается только сожалеть, что в этой части диссертации, как и в предыдущей, диссертант так и не удосужился привести данные рентгенофазового анализа всей минеральной примеси углей, что для такого рода исследований кажется совершенно необходимым. Непонятно также, к чему именно, с какой целью и с каким результатом автор применил термический анализ, анонсированный в вводной части автореферата.

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

В рамках этого тезиса автор обобщает данные о сере и микроминерализациях сидерофильных, халькофидных и некоторых весьма характерных для экзогенной сферы литофильных (Ba, Sr) микроэлементов. В общем приведенная здесь информация тоже представляет научный интерес, но некоторые генетические соображения диссертанта кажутся нам абсурдными.

Во-первых, «самородных соединений» не бывает. Фаза потому и называется самородной, что она состоит из одного металла – железа, меди, золота, алюминия и др. Вот интерметаллиды – это действительно соединения металлов, но только стехиометричные, т. е. характеризующиеся собственной стабильной областью гомогенности. Если соединения металлов не имеют стабильной области гомогенности, то они являются не интерметаллидами, а просто сплавами. Не исключено, что выявленные автором в углях соединения металлов являются именно сплавами, а не интерметаллидами.

Во-вторых, преобладающими формами элементов-халькофилов являются вовсе не «самородно-интерметаллидные», а сульфидные. А самородные формы образуют элементы-сидерофилы. Об этом известно довольно давно, как минимум с первой публикации кажется в 1924 г. геохимической классификации Виктора Морица Гольдшмидта (в эти времена действовал еще один знаменитый немец В. Гольдшмидт, но не геохимик-кристаллохимик, а кристаллограф).

В-третьих, упомянутые диссертантом хемотрофные организмы в действительности называются не «железообразующими», а железобактериями, и именно потому они так называются, что железо не образуют, а всего лишь окисляют, причем окисляют растворенные в воде его двухвалентные ионы. При этом железобактерии получают энергию, жизненно-необходимую для извлечения углерода из  $\text{CO}_2$  и карбонатов. Результатом деятельности таких бактерий являются железистые оксигидроксиды и синтезированные бактериями органические соединения. При накоплении продуктов жизнедеятельности железобактерий и их самих – отмерших образуются, между прочим, болотно-озерные месторождения бурожелезняковых руд. Очевидно, что карбонаты возникнуть «при участии железообразующих бактерий» никак не могут, поскольку карбонаты для таких микроорганизмов – не продукт жизнедеятельности, а, напротив, их

пища. Оставшаяся столь загадочной для диссертанта история образования сульфидов в углях – это иной сценарий, для реализации которого необходимы два других фактора, а именно сульфатные воды и сульфатредуцирующие бактерии. В этом случае бактерии отбирают кислород у сульфат-ионов, восстанавливая (редуцируя) при этом серу. В водных условиях восстановленная сера реагирует с протонами (ионы водорода, всегда присутствующие в природных водных растворах как результат диссоциации воды) с образованием сероводород-ионов. Последние уже реагируют с ионами двухвалентного железа с образованием  $\text{FeS}_2$ . Очевидно, что «железообразующие бактерии» не только не могли поспособствовать образованию сульфидов в углях, а напротив, мешали этому образованию, выводя из среды  $\text{Fe}^{2+}$ -ионы.

К приведенным выше частным замечаниям можно добавить два замечания общего характера.

Первое из таких замечаний состоит в том, что используемый томскими специалистами инструментальный нейтронно-активационный метод определения концентраций микроэлементов очень давно (со середины 1980-х гг. на западе и с 1990-х в России) морально устарел по причине относительно малой чувствительности и невысокой точности. Хорошей иллюстрацией этого как раз и является представленная к защите диссертация. Если бы диссертант использовал современную аналитику, то он выявил бы в своих углях и золах не жалких 13–15 микроэлементов в диапазоне концентраций от единиц до сотен г/т, а, по меньшей мере, 50, представляющих все основные их химические и геобиохимические группы и при этом в диапазоне концентраций от тысяч г/т до первых мг/т (семь порядков). Вряд ли требуется пояснять, о каком приросте геохимической информации могла бы идти речь.

Второе замечание заключается в том, что диссертант совершенно игнорирует статистическую обработку экспериментальных данных и потому даже не догадывается о многих подробностях полученной информации. В настоящее время это выглядит поистине удивительно, поскольку совершенно выпадает из самой элементарной традиции экспериментального естествознания.

Подводя итог краткому обзору выдвинутых к защите научных тезисов С. С. Ильенка, мы считаем возможным, вопреки высказанным выше замечаниям, поддержать соискателя и рекомендовать диссертационному совету Д 999 170.03 положительно оценить представленную к защите диссертацию «Геохимия элементов-примесей в углях Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна», а также присвоить ее автору С. С. Ильенку искомую ученую степень кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых.

Главный научный сотрудник лаборатории  
петрографии Институт геологии Коми НЦ  
УрО РАН им. академика Н. П. Юшкина,  
доктор г.- м. н.,

**Силаев Валерий Иванович**  
silaev@geo.komisc.ru

Научный сотрудник лаборатории геологии  
нефтегазоносных бассейнов Института геологии  
Коми НЦ УрО РАН им. академика Н. П. Юшкина,

кандидат г.- м. н. ....

.....**Котик Ольга Сергеевна**

olya.procko@gmail.com

Научный сотрудник лаборатории петрографии

Института геологии Коми НЦ УрО РАН

им. академика Н. П. Юшкина,

кандидат г.- м. н., .....

.....**Хазов Антон Фёдорович**


akhazov@geo.komisc.ru

Адрес организации: 167982, Сыктывкар, Первомайская, 54

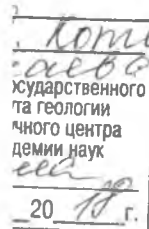
Мы, авторы отзыва даем согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совет, и их дальнейшую обработку.

«21» февраля 2018 г.

Подписи:

  
Котик

к.о.с

  
Котик О.С.  
Института геологии  
и петрографии  
ИГиЛ  
20 18 г.