Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

ИЛЬЕНОК СЕРГЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

ГЕОХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В УГЛЯХ АЗЕЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ИРКУТСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

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

Томск – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……..….4

ГЛАВА 1. ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В УГЛЯХ ……..….13

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В УГЛЯХ…….….19

2.1 Опробование угленосных отложений……19

2.2 Аналитические методы определения элементов-примесей в углях……21

2.3 Методика обработки информации……..27

2.4 Методы изучения форм нахождения элементов-примесей……..27

2.4.1 Разделение бурого угля на фракции группового состава…..……...28

2.4.2 Сканирующая электронная микроскопия……..……29

2.4.3 Энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия……..……33

2.4.4 Рентгенофазовый анализ…….……35

2.5 Оценка влияния фактора отбора и подготовки проб на достоверность результатов…….…..35

ГЛАВА 3. ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК И МЕТАЛЛОГЕНИЯ ИРКУТСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА…….……37

3.1 Азейское буроугольное месторождение…….…….45

ГЛАВА 4. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕЙ АЗЕЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ…….…..50

4.1 Оценка содержаний элементов-примесей…….….50

4.2 Латеральная изменчивость содержаний элементов-примесей……..…56

4.3 Вертикальная изменчивость содержаний элементов-примесей в колонке пласта…….…62

4.4Факторы, влияющие на накопление элементов-примесей в углях Азейского месторождения……103

4.4.1 Роль продуктов субсинхронного вулканизма……..103

4.4.2 Роль состава пород области сноса……105

4.4.3 Роль гипергенных процессов окисления……..107

ГЛАВА 5. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В УГЛЯХ, ЗОЛАХ УГЛЕЙ И НЕУГОЛЬНЫХ ПРОСЛОЯХ……109

5.1 Формы нахождения элементов-примесей……109

5.1.1 Благородные металлы (Au, Ag)……110

5.1.2 Скандий……115

5.1.3 Стронций и барий……...121

5.1.4 Цирконий и гафний……123

5.1.5 Тантал и ниобий……136

5.1.6 Лантаноиды (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Lu, Yb)……139

5.1.7 Радиоактивные элементы (U, Th)……151

5.1.8 Вольфрам и кобальт……..157

5.1.9 Элементы-халькофилы (Sb, Sn, Cu, Ni, Zn, Bi, Se, As?) и S …….158

Сера……158

Мышьяк……..165

Висмут……166

Селен и свинец……..168

Сурьма……171

Олово, Медь, Никель, Цинк……172

ЗАКЛЮЧЕНИЕ……186

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ……188

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ……189

ВВЕДЕНИЕ

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 источников Ge (крупнейшее в России – Павловское месторождение, участок «Спецугли»). С середины прошлого столетия предпринимаются попытки извлечения из углей и их отходов отдельных химических элементов (U, Ge, 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 100 млн. тонн и разрабатывается с 1987 г. по настоящее время. Уголь в объёме 1,55 млн. тонн ежегодно поставляется на промышленные предприятия, 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.

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 минеральный 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 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 съемки 1°/мин, шаг 0.02°, углы съемки 2Θ 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°С, с шагом в 10 ^{0}С 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 (Wa) 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 положения:

1. Угли Азейского месторождения обогащены большой группой редких элементов-примесей (РЗЭ, 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 в углях Азейского месторождения является микроминеральная форма. Главной формой РЗЭ и тория являются фторкарбонаты и фосфаты, Zr и Hf – 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 превалирующими 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, 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 абсолютно уникальные, схожие по составу с пангитом (?), не описанные в литературе применительно к углям.

Впервые выявлена самостоятельная минеральная форма урана в углях с околокларковыми 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 и 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 их золе 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 геохимическом исследовании Азейского месторождения, сборе и подготовке проб для аналитических работ, составлении базы данных элементного состава углей, статистической обработке результатов и построении графиков, выполнении дифрактометрии, электронно-микроскопического изучения всех образцов и участии в лабораторном определении зольности и влажности проб угля.

Автор провёл анализ полученных результатов, сделал 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 и материалах конференций, 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 «Минералого-геохимическая идентификация продуктов эксплозивного 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, списка сокращений и условных обозначений, и списка литературы из 215 источников. Работа содержит 74 рисунков и 29 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-примесей в углях. **Вторая глава** содержит сведения о методике пробоотбора, пробопоготовки и аналитических методах исследования. **В третьей главе** дается краткая геологическая и геохимическая характеристика Иркутского бассейна и Азейского месторождения. **В четвертой главе** дана геохимическая характеристика углей и рассматриваются условия обогащения углей элементами-примесями. **В пятой главе** рассматриваются формы нахождения элементов-примесей в углях, золе углей, и неугольных прослоях. **В заключении** изложены 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 кандидату геолого-минералогических наук В.В. Ершову за помощь в выборе научного направления, всестороннюю поддержку на ранних этапах исследований 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 искренне благодарен Л.П. Рихванову, В.А. Домаренко, Б.Р. Соктоеву.

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

ГЛАВА 1. ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В УГЛЯХ

Одним из первых вопрос о формах нахождения элементов рассмотрел Владимир Иванович Вернадский. В своей работе (Очерки геохимии, 1934) В.И. Вернадский рассматривает формы нахождения элементов, как группы систем равновесия. В свою очередь, каждая из систем равновесий обуславливается различной формой миграции в земной коре (движением атомов при образовании их соединений, переносом жидкостями, газами, твердыми телами, живыми организмами).

В.И. Вернадский выделил четыре формы нахождения элементов: 1) молекулы и их соединения в минералах, горных породах, жидкостях и газообразных земных массах; 2) нахождение химических элементов в живых организмах; автономные проявления живого вещества; 3) нахождение элементов в кремнеалюминиевых магмах; 4) состояние рассеяния химических элементов, но предполагал, что их может быть значительно больше.

В период с 1839 по 1914 гг. различными учеными были обнаружены первые минеральные формы элементов-примесей в углях. В этот период была опубликована информация о 25 элементах-примесях (Юдович, 2002). Главным образом это были элементы-сульфофилы, образующие макроскопические минеральные включения в углях, потому их было сравнительно легко обнаружить. Главным методом выявления таких образований в тот период была оптическая микроскопия.

В 1914 году исследования и публикации по угольной тематике приостановились из-за начала первой мировой войны. Послевоенный период также характеризуется отсутствием научной активности, исходя из отсутствия публикаций.

Период с 1930 по 1935 годов был главным образом геохимическим. В.М. Гольдшмидт публикует данные по геохимии большого перечня элементов в углях и продуктах их сжигания (Goldschmidt, 1930-1935). Вероятно, он одним из первых

применил рентгеноспектроскопический метод анализа для определения состава углей и продуктов их сжигания.

В 1936 году Зильберминцем было опубликовано несколько работ по геохимии ванадия, германия, никеля и бериллия в углях нескольких угольных бассейнов бывшего СССР (Зильберминц, 1936, 1936а).

С 1939 года изучение углей и публикация работ приостановились, поскольку началась вторая мировая война. Спустя несколько лет после войны в связи с начавшейся гонкой ядерного вооружения активно проводился поиск урановых месторождений. Исследовались и угольные месторождения, как потенциальный источник урана и германия.

В послевоенное время угли продолжали изучаться главным образом эмиссионным-спектральным методом. Была обнаружена неоднородность в распределении элементов, как в разрезе пласта, так и по латерали.

В 1955 году публикуется методика деминерализации углей (Radmacher, Mohrhauer, 1955 г.), которая позднее была усовершенствована и применена Р.Б. Финкельманом (1981 г.) при подготовке диссертации и написании монографии по формам нахождения элементов в углях. Суть методики заключается в ступенчатой обработке бурого угля ацетатом аммония, HCl, HF и HNO_3 кислотами, которые последовательно растворяют определенную группу минералов.

Новый уровень изучения минеральных форм нахождения элементов в углях начался в 1960-х с появлением электронной микроскопии. Высокая стоимость и громоздкость приборов препятствовали их широкому распространению, поэтому информацию о формах нахождения элементов продолжали получать, в основном, по косвенным расчётам, оперируя только содержаниями. Таким образом, главными по-прежнему оставались методики разделение углей на фракции по размерности и плотности, деминерализация (селективное выщелачивание), разделение на фракции группового состава бурого угля, XAFS (XANES) спектроскопия и не анализировались минеральные формы прямыми методами (Swaine, 1964; Гордон, 1968; Менковский, 1968; Борисова, 1974; Gluskoter, 1977; Filby, 1977; Vassilev,

1994; Поваренных, 1995; Кузьмин, 1999; и т.д.). Однако и современные публикации довольно часто содержат информацию о формах нахождения элементов-примесей, основанную только на статистических расчётах (Dai, 2003a, 2010; Schatzel and Stewart, 2003; Zhuang et al., 2003; Pentari et al., 2004; Suarez-Ruiz, 2006; Shaver et al, 2006; Eskenazy, 2007, 2009, 2010; Song et al, 2007; Zhuang, 2007; Gürdal, 2008; Wang, 2008; Huggins, 2009; Du, 2009; Lewińska-Preis, 2009; Spears, 2009; Sun, 2010; Zhou, 2010; и т.д.), то есть в работах отсутствуют какие-либо фактические данные о формах нахождения, которые могут быть получены рентгеноструктурным методом анализа, электронно-микроскопическим, или любым другим методом прямого детектирования минеральной фазы, или других форм нахождения элементов.

Одним из первопроходцев в изучении микроминеральных форм элементов является Р.Б. Финкельман (1981 г.), давший оценку форм нахождения элементов в углях бассейнов Америки, применивший методику деминерализации угля (Radmacher, Mohrhauer, 1955) для определения минеральных фаз, в которых концентрируются элементы, и усовершенствовавший её. Кроме того, для электронно-микроскопического изучения углей Р.Б. Финкельманом было приготовлено и проанализировано несколько видов образцов: измельченный уголь, полированный образец угля и низкотемпературная зола угля (<200^{o}C). Также, автором был проведен рентгеноструктурный анализ тех же образцов. Несомненно, его работа является одной из самых крупных даже на данный момент.

В. В. Середин, начиная с 1995 года, опубликовал ряд работ, посвященных редкоземельным минералам, а также самородным элементам и интерметаллическим соединениям в углях. Работы В.В. Середина являются самым большим вкладом в вопрос изучения самородных форм нахождения элементов в углях, так как до него самородные элементы упоминались лишь вскользь, и работ, посвященных именно им, не было. Также стоит отметить, что в работах В.В. Середина электронная микроскопия является основной методикой изучения, и его ранние статьи написаны исключительно на основании этой методики, за счет чего

они являются очень наглядными, если говорить об изучении микроминерального состава углей.

В.В. Серединым при изучении кайнозойских угленосных депрессий восточной части России на СЭМ были найдены самородные металлы (Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Pd, Ag, Cd, Sn, Ta, W, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi) и неметаллы (S, As, Se, Sb), и природные сплавы металлов (Fe-Cr-Ni, Ni-Cu, Ni-Sn, Zn-Cu, Sn-Cu, Sn-Pb, Sn-Pb-Bi, Au-Ag, Ag-Hg, Au-Hg, Au-Cu, Pt-Fe, Pt-Pd) и металлов с неметаллами (Pb-Se, Pb-Sb) (Seredin, Shpirt, 1995; Seredin, 1997, 2004). Размеры включений достигали нескольких миллиметров. Несколько работ автора было посвящено редкоземельным элементами (Seredin, 1996; Seredin, Dai, 2012, 2013), в них также приводятся множество нетипичных минеральных форм нахождения: фосфаты легких редких земель; фосфаты тяжелых редких земель; минералы группы крандаллита с легкими редкими землями; F-Cl-содержащие минералы лёгких редкоземельных элементов; самородные формы (Gd, Dy); соединения (Sm-Fe-Co, Sm-Ca-Co, Dy-Fe, Y-Ni, и т.д.). В наиболее крупных F- и Cl-содержащих минералах лёгких редкоземельных элементов Серединым детектировалась примесь Fe до 35%. Автором было опубликовано несколько работ совместно с китайскими учеными (Seredin, Dai, 2012, 2013; Dai et al., 2014). Коллегами, в соавторстве с В.В. Серединым, работы продолжают публиковаться и по сей день (Dai et al, 2015, 2016).

Самородным элементам, главным образом благородным металлам, посвящено несколько работ А.П. Сорокина с соавторами (Сорокин А.П., и др., 2009, 2010), изучавших бурые угли Ерковецкого месторождения. Авторами обнаружены в углях самородные Au, Ag, Fe и Te.

Современное состояние изучения форм нахождения элементов в углях. В настоящий момент практически все научно-образовательные и исследовательские учреждения оборудованы растровыми электронными микроскопами, позволяющими изучать микроминеральный состав углей. Существует ряд публикаций о формах нахождения элементов-примесей в углях, подкрепленных

данными электронной микроскопии (Senior, 2000; Li, 2001; Zhang, 2002; Середин 2004; Diehl et al, 2004; Dai, 2005b; Qi, 2007; Kalkreuth, 2006; Yossifova, 2007; Dai, 2008, 2010, 2012, 2016; Belkin, 2010; Silva, 2011; Wang, 2009; Zhu, 2012; Лаврик и Литвинова, 2015). Также начинают появляться работы, содержащие данные рентгеноструктурного анализа угля и золы уноса (Vassilev, 2005; Zhuang, 2007 и т.д.).

В последние годы подавляющее большинство работ, посвященных формам нахождения элементов в углях, приходится на китайских ученых, которые не касаются вопроса самородных элементов, и публикуют главным образом статьи о геохимии углей. В основном авторами затрагиваются вопросы геохимии редких и редкоземельных элементов в углях (Zhou, 2000, 2010; Li, 2001; Zhang, 2002; Zhuang 2003, 2006, 2007; Dai et al., 2003b, 2008, 2010, 2012, 2014, 2016; Qi, 2007a, 2007b; Song et al., 2007; Liu, 2007; Wang, 2008, 2009; Silva, 2011; Sun et al., 2010; Silva, 2011; Zhu, 2012;). В том числе ими публикуются статьи о вкладе тонштейнов в обогащение углей элементами-примесями. В ряде случаев соавторами в публикациях китайских ученых выступают ведущие мировые ученые в области угольной геохимии. Пожалуй, наиболее ярким представителем этих ученых может считаться Шифенг Дай (Shifeng Dai), тесно работавший с В.В. Серединым. Главным направлением исследований Ш. Дая являются угли Китая, их геохимия, в том числе и формы нахождения элементов.

Я.Э. Юдовичем и М.П. Кетрис (2002, 2005, 2006 гг.) сделан всеобъемлющий, на момент выхода книг, обзор по формам нахождения ценных и токсичных элементов в углях.

На всем протяжении изучения углей публиковались работы, описывающие находки минералов, которые ранее не считались характерными для углей, либо имеющие уникальный состав, не описанный ранее. Одним из последних примеров является минерал пангит, считающийся космогенным (Ma et al., 2012). Минерал схожего состава был обнаружен в угле Азейского месторождения Иркутского бассейна (Ильенок, Арбузов 2016). Несмотря на то, что минерал не был

проанализирован методом рентгеноструктурного анализа, состав его является уникальным и не похож ни на один из минералов, зарегистрированных в международной минералогической базе.

История изучения тонштейнов. С 1980-х начинают появляться работы, посвященные не только самим углям, но и межугольным прослоям (тонштейнам) (Zhou, 1982, 1994, 2000; Zelenski, 1985; Hill, 1988; Crowley, 1989; Bieg and Burger, 1992; Hower, 1999; Burger, 2002; и т.д.). Выясняется, что в ряде случаев тонштейны являются источником редких, редкоземельных и радиоактивных элементов (Zelenski, 1985; Crowley, 1989; Hower, 1999; Dai et al, 2003b, 2010; 2012, 2016; Arbuzov, 2016). Также тонштейны предлагают рассматривать как маркеры, позволяющие оценивать возраст пород на большой протяженности. В работах Matos и др. (2000, 2001) и Guerra-Sommer и др. (2008) приводятся результаты определения возраста тонштейнов по цирконам радиометрическим методом. Появляются работы, посвященные еще не преобразованным или частично преобразованным в тонштейны туфам (Kramer, 2001; Grevenitz et al., 2003).

*История изучения углей Иркутского бассейна и Азейского месторождения***.** Первая работа, посвященная углям Иркутского угольного бассейна опубликована в 1988 г. В.Н. Крюковой с соавторами (Крюковой и др., 1988), то есть через год после начала эксплуатации. Позднее геологическая характеристика и геохимическая специализация углей Иркутского бассейна рассмотрена в серии статей (Ценные и токсичные, 1996; Крюкова и др., 2000, 2001; Угольная база, 2002), и в монографии С.И. Арбузова и В.В. Ершова (2007 г.).

В более поздних публикациях приводится анализ форм нахождения элементов в углях Азейского месторождения – самородных металлов (Ильенок, 2013) и редких элементов (Ильенок, Арбузов, 2016). Также существует ряд статей, в которых рассмотрена геохимия отдельных элементов в различных угольных бассейнах и месторождениях России, Казахстана, Монголии, Ирана и Китая (Arbuzov et al., 2014; Арбузов и др., 2011, 2014, 2015).

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В УГЛЯХ

Оценка редкометалльного потенциала угольных бассейнов и месторождений представляет собой комплексную проблему, требующую решения множества разнообразных задач. Среди них – достоверная информация о содержаниях редких металлов в углях, изменчивость их содержаний, как в разрезе пласта, так и по латерали. Изучение форм нахождения редких металлов в углях и как следствие – определение источников и механизмов поступления элементов в угольный пласт.

В основу выполненных исследований были положены рекомендации, изложенные в инструкции по изучению и оценке попутных твердых полезных ископаемых и компонентов при разведке месторождений угля и горючих сланцев (1987) и в других инструктивных материалах и документах, а также многолетний опыт работы коллектива кафедры геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета по комплексному геохимическому исследованию эндогенных и экзогенных геологических образований (Рихванов, 1994; Арбузов и др., 2000, 2003, 2007, 2008 и др.).

В процессе работы были опробованы и изучены угли и углевмещающие породы Азейского месторождения (Иркутский угольный бассейн).

2.1 Опробование угленосных отложений

Основные задачи опробования – получение представительного материала для достоверной оценки содержания элементов в угольных пластах и углевмещающих породах.

Опробование углей проводилось бороздовым методом. Опробование углей и углевмещающих пород осуществлялось вкрест простирания угольных пластов по направлению от кровли к почве. Сечение борозды выдерживалось 0,05 х 0,03 м. Интервал опробования варьировал от 0,5 до 2 м. При детальном изучении изменчивости распределения элементов, особенно в контактовых зонах, размер секции уменьшался вплоть до 2 см.

Главным продуктивным пластом Азейского месторождения является пласт II, на примере одного из его сечений показана детализация опробования (Рисунок 2.1).

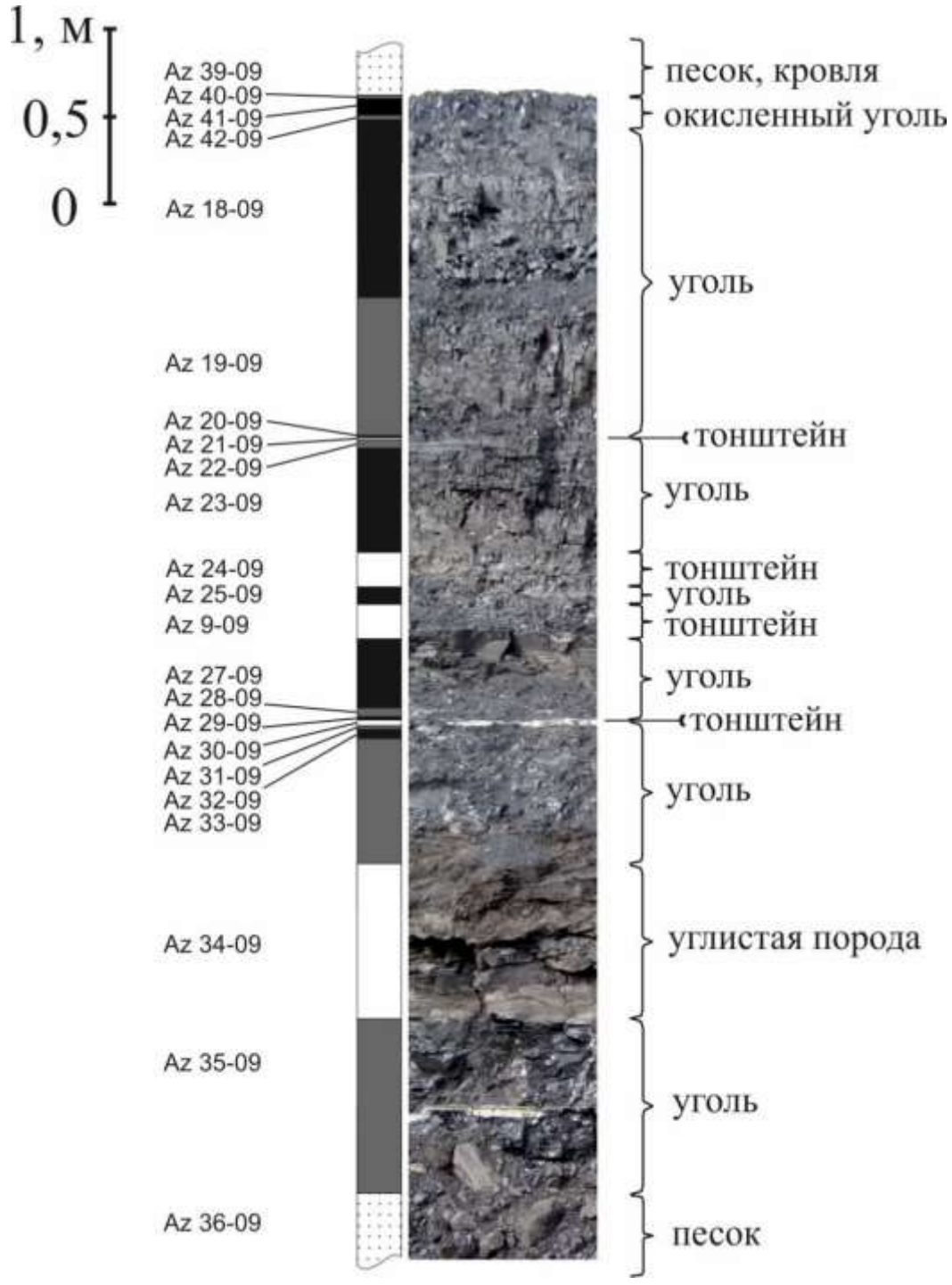


Рисунок 2.1. Схема опробования пласта II Азейского месторождения с участками детализации.

Вес исходной геохимической пробы составлял 0,5 – 1,5 кг.

Подготовка проб для аналитических исследований во всех случаях осуществлялась по стандартной методике (Инструкция…, 1987; Ткачев, Шеин, 1987), включающей сушку в естественных условиях, дробление, квартование и истирание до 200 меш (74 мкм) с соблюдением всех необходимых мер, исключающих их техногенное загрязнение. Часть пробы (после сушки) уходила на создание аншлифов, шлифов и озоление.

Подготовленные пробы перемешивались, квартовались, делились пополам. Половина пробы оставлялась в качестве дубликата на кафедре ГЭГХ ТПУ, другая половина отсылалась на комплекс аналитических исследований. Всего изучено более 300 проб углей и углевмещающих пород.

Часть пробы угля или углистой породы предварительно озолялась в соответствии с ГОСТ 11022-95 с определением зольности и влажности в научно-исследовательской лаборатории по комплексному использованию горючих ископаемых ТПУ (исполнитель С.Г. Маслов).

2.2 Аналитические методы определения редких элементов в углях

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

Поскольку значительная доля угля представлена органической составляющей, заниматься поиском и оценкой редких элементов довольно сложно. Для этого применяются различные методы концентрирования редких элементов и извлечения минерального вещества. Наиболее распространен метод лабораторного озоления пробы при температуре 800±15° С (Инструкция…, 1987). Однако при таком способе пробоподготовки происходит потеря многих элементов, в некоторых случаях весьма значительная. Даже при низкотемпературном озолении (550° С) теряется до 95 % Se, 30 % U, 75 % Hg, 30 % Sr, 20 % Sb, почти весь Br (Finkelman et al, 1990, и др.), вероятно, значительное количество Au, элементов группы платины, As и др. (Бок, 1984 и др.). Использование же методов

низкотемпературного окисления пробы в кислородной плазме (Коробецкий, Шпирт, 1988) неэффективно из-за их высокой трудоемкости и низкой производительности. Кроме того, при окислении угля в кислородной плазме потери Br достигают 100 %, Hg - 90 %, Sb - 50 % (Егоров и др., 1979).

В связи с этими обстоятельствами для анализа углей рекомендуется применение прецизионных ядерно-физических методов, не требующих предварительного концентрирования элементов (Кизильштейн, 2002 и др.). Наиболее перспективно использование количественных методов анализа с низким пределом обнаружения элементов, таких как нейтронно-активационный, рентгено-флуоресцентный, гамма-спектрометрический, масс-спектрометрическим и др. (Методические основы..., 1979).

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; Клер и др., 1988; Рихванов и др., 1998; Арбузов и др., 2000; 2003, 2007; Кизильштейн, 2002 и др.).

Для количественного определение редких элементов и других элементов-примесей в углях и углевмещающих породах применялись современные ядерно-физические методы анализа. В качестве основного метода использовался многоэлементный инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), выполненный в ядерно-геохимической лаборатории кафедры геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета (аналитики А.Ф. Судыко и Л.В. Богуцкая). Лаборатория создана в 1984г. и функционирует на базе единственного в Сибири исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т НИИ Ядерной Физики при ТПУ.

Нейтронно-активационный анализ

Все пробы угля, фракций угля после извлечения битумов и гуминовых кислот, а также золы фракций были проанализированы методом инструментального нейтронно-активационного анализа (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.518623 от 10.10.2011 г.; НСАМ ВИМС № 410-ЯФ), аналитики Судыко Александр Федорович, Богутская Лариса Васильевна. Проанализирована 291 проба.

Метод инструментального нейтронно-активационного анализа обладает рядом существенных 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.). Отсутствие химической подготовки пробы исключает погрешности за счет привноса или удаления элементов вместе с реактивами. Дробление и истирание проб необходимо лишь для стандартизации процесса взвешивания и упаковки проб перед облучением. Так как аналитический сигнал снимается с ядер химических элементов, то физическое и химическое состояние пробы не влияет на результат анализа. Влияние изменения состава матрицы пробы определяется лишь интерферирующими и нейтронопоглощающими элементами. А поэтому методы нейтронно-активационного анализа с успехом применяются с одними и теми же стандартными образцами сравнения (СОС) как для угля, так и для золы угля и углевмещающих пород. Это позволяет одним методом в различных пробах определять в широком диапазоне (от n x 10 % до n x 10^{-9} %) содержания химических элементов. Причем, следует отметить, что углерод и органические соединения в пробе способствуют улучшению параметров анализа – повышают точность и снижают пределы обнаружения, что подтверждается проведенными методическими работами по разработке нейтронно-активационного анализа углей (Судыко, 2016).

Плотность потока тепловых нейтронов в канале облучения составляла $2*10^{13}$ нейтр./(см^2*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 2.1.

Таблица 2.1 Пределы определения содержаний элементов в углях, их золах и углистых породах методом ИНАА.

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

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Поскольку методика ИНАА не позволяет получить полный спектр интересующих нас элементов, в качестве дополнительного анализа было принято решение использовать масс-спектрометрию.

Элементный состав фракций группового состава угля определялся методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной в ООО «Химико-аналитический центр «Плазма»» (аттестат аккредитации № РОСС.RU.0001.516895 от 25.03.2014 г.; НСАМ № 480-Х), аналитик Федюнина Нина Викторовна. Проанализировано 12 образцов. Несколько проб угля и золы угля было проанализировано в ДВГИ ДВО РАН, аналитик Зарубина Наталья Александровна. Изучено 6 проб.

Данная методика анализа является весьма точной и требует для анализа малое количество вещества. ICP-MS определяется более 50 элементов таблицы Менделеева. По этим причинам ICP-MS является одним из самых распространенных методов определения элементного состава. Пределы обнаружения элементов методом ICP-MS приводятся в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Пределы обнаружения элементов-примесей методом ICP-MS

Элемент	ПО, мкг/г	Элемент	ПО, мкг/г
Li	0,01	La	0,02
Be	0,02	Ce	0,01
Sc	0,1	Pr	0,006
V	0,6	Nd	0,008
Cr	0,5	Sm	0,003
Co	0,06	Eu	0,006
Ni	0,4	Gd	0,005
Cu	0,3	Tb	0,003
Zn	0,7	Dy	0,006
Ga	0,1	Ho	0,005
As	0,08	Er	0,006
Se	0,3	Tm	0,003
Rb	0,1	Yb	0,007
Sr	0,09	Lu	0,007
Y	0,01	Hf	0,03
Zr	0,08	Ta	0,01
Nb	0,02	W	0,02
Mo	0,03	Hg	0,005
Ag	0,03	Tl	0,001
Cd	0,04	Pb	0,06
Sn*	0,2	Bi	0,003
Sb	0,02	Th	0,005
Cs	0,01	U	0,001
Ba	0,06		

Сопоставление результатов ИНАА и ICP-MS

Межлабораторный контроль выполнен для всех применяемых методов анализа состава. Анализ данных показал, что методики дают сопоставимые результаты, особенно это хорошо видно на примере редких и радиоактивных элементов (Таблица 2.3).

Таблица 2.3 Сопоставление результатов ИНАА и ICP-MS для пробы Аз 31-09

Элементы	ICP-MS "Плазма"	ICP-MS ДВГИ	ИНАА ТПУ	Элементы	ICP-MS "Плазма"	ICP-MS ДВГИ	ИНАА ТПУ
	г/т	г/т	г/т		г/т	г/т	г/т
Li	26,6	-	-	Ba	35,9	30,2	92,9
Be	1,6	0,9	-	La	15,5	14,3	13,9
Sc	14,0	14,8	14,3	Ce	32,5	29,9	25,9
V	131,1	3,6	-	Pr	4,1	3,9	-
Cr	21,6	23,7	21,4	Nd	15,9	15,4	10,1
Fe	3558	-	5223	Sm	3,7	3,3	3,0
Co	12,4	9,2	11,1	Eu	0,8	0,8	0,76
Ni	32,9	15,6	<20	Gd	5,1	4,0	-
Cu	124	99,0	-	Tb	0,8	0,6	0,68
Zn	3,8	7,3	8,4	Dy	4,8	3,9	-
Ga	5,6	1,6	-	Ho	1,2	0,8	-
Ge	1,4	-	-	Er	3,0	2,4	-
Rb	1,29	0,7	<0,6	Tm	0,5	0,3	-
Sr	49,0	46,7	<7	Yb	2,6	1,9	2,40
Y	28,5	20,7	-	Lu	0,4	0,3	0,32
Zr	354,0	252,0	-	Hf	6,3	7,1	6,6
Nb	19,9	10,5	-	Ta	1,0	0,8	1,01
Mo	0,94	0,3	-	W	<0,6	0,4	-
Ag	0,7	-	<0,5	Au	0,3	-	0,002
Cd	0,9	0,2	-	Pb	13,7	12,5	-
Sn	4,5	4,6	-	Bi	0,2	-	-
Sb	138	-	0,28	Th	17,1	13,8	12,7
Cs	0,7	0,1	<0,3	U	4,2	1,8	3,80

Примечание: - – не определялось.

2.3 Методика обработки информации

Данные результатов анализов заносились в базу данных. Оценка основных статистических показателей (математическое ожидание, стандартная ошибка определения среднего, медиана, мода, дисперсия выборки, стандартное отклонение, среднее арифметическое, оценка корреляционных связей, кластерный и факторный анализы) проводилась с использованием пакета Statistica 8.0 и электронных таблиц Excel. При расчетах средних, значения анализов ниже предела обнаружения заменялись нулевыми значениями что, как показывает опыт работ и проведённые построения, позволяет избежать завышения средних значений.

Кроме расчётов среднего арифметического использовался также расчёт средневзвешенных по зольности и мощности содержаний элементов в углях и золах углей по сечениям опробования, применяемый при такого рода исследованиях (Ткачев, Юдович, 1975; Горький, 1972 и др.), что позволяет получить более достоверные оценки средних содержаний в угольных пластах.

Построение разрезов и карт проводилось в программе Corel. Доработка растровых изображений производилась в программах Photoshop и ACDSee.

2.4 Методы изучения форм нахождения редких элементов

Всю совокупность методов определения форм нахождения элементов в углях принято подразделять на: прямые и косвенные (Finkelman et al., 1990; Юдович, Кетрис, 2002; Арбузов, Ершов, 2007).

К прямым методам относят:

- Оптическая микроскопия
- Электронная микроскопия (растровая, просвечивающая микроскопия, микрозондовый анализ)
- Радиографические методы
- Рентгеноструктурный анализ

• Другие редко используемые в угольной минералоги методы. Среди них можно выделить люминесцентные методы, рентгенорадиографию, ядерный магнитный резонанс и др.

К косвенным методам можно отнести:

• Озоление и анализ химического состава золы и углевмещающих пород

• Селективное выщелачивание различными реагентами и анализ продуктов выщелачивания и соответствующих продуктов после выщелачивания

• Гравитационное фракционирование угля и анализ полученных фракций

• Исследование корреляционных связей между зольностью и содержанием элементов-примесей в угле и в золе

• Корреляционный, факторный, кластерный анализ с выделением ассоциаций элементов и взаимосвязей между элементами и различными компонентами угля

• Экспериментальное моделирование сорбции редких элементов из растворов на торфе, буром и каменном угле и гуминовых кислотах

• Деструкция органического вещества угля и торфа и анализ полученных фракций. Наиболее часто изучается групповой состав торфа и бурого угля и продукты пиролиза угля.

2.4.1 Разделение бурого угля на фракции группового состава

С целью определения, в какой фракции угля концентрируются те или иные элементы-примеси было произведено разделение 4х проб угля, характеризующихся повышенными содержаниями редких и радиоактивных элементов. Две пробы угля для анализа были отобраны непосредственно на контакте с тонштейном: одна над тонштейном (Аз 29-09), вторая – под тонштейном (Аз 31-09). Результаты исследований могу дать информацию о том, в чем отличие накопления тех или иных элементов над тонштейном, и под ним, а соответственно и указать на механизмы их миграции. Другая проба угля была отобрана для анализа из участка пласта, не находящегося в контакте с породными прослоями (Аз 19-09),

чтобы увидеть, есть ли отличие в формах нахождения с ранее выбранными пробами. Анализ пробы окисленного угля (Аз 41-09) позволит оценить особенности форм нахождения элементов-примесей в зоне гипергенеза. Результаты разделения углей на фракции приведены в таблице 2.2.

Извлечение гуминовых веществ из бурых углей выполнено в соответствии с ГОСТ 9517-94, а битумов – по ГОСТ 10969-91 (исполнитель – С.Г. Маслов).

Таблица 2.2 Групповой состав угля

объект	Выход битумов, %	Выход гуминовых кислот, %	Выход остаточного угля, %
Аз 19-09	0,64	46,6	52,8
Аз 29-09	0,31	40,1	59,6
Аз 31-09	0,31	40,2	59,5
Аз 41-09	1,7	23,6	74,7

Определение зольности и влажности выделенных фракций производилось 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). Всего изучено 12 проб.

2.4.2 Сканирующая электронная микроскопия

Изучение минеральных форм элементов в углях, золах углей и неугольных породах проводилось в МИНОЦ «Урановая геология» при кафедре геоэкологии и геохимии ТПУ на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-3400N с ЭДС Bruker X@Flash 4010/5010 для проведения рентгеноспектрального анализа.

Характеристики микроскопа 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 до +90 градусов.
- Возможность исследовать образец до 80 мм высотой и шириной до 200 мм.

- Режимы высокого и низкого вакуума (от 6 до 160 Па).

Подготовка препаратов для электронной микроскопии

Уголь – довольно хрупкая среда для изготовления препаратов. Отдельные пробы были раскрошены еще при транспортировке. Поэтому, в зависимости от исходного состояния пробы для электронной микроскопии подготавливаются следующие виды препаратов:

• угольный образец, залитый эпоксидной смолой, отполированный с применением алмазных паст (до 0,01 мм) и напылённый углеродом;

• зола, сцементированная эпоксидной смолой, отполированная с применением алмазных паст (до 0,01 мм), напылённая углеродом;

• угольная пыль (уголь, истёртый до 200 меш), нанесённая на углеродный скотч и обработанная сжатым газом для предотвращения загрязнения вакуумной камеры микроскопа, напыленная углеродом;

• зола угля, нанесённая на углеродный скотч, обработанная сжатым газом, напылённая углеродом.

• так же изучались свежие сколы 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.

При изготовлении аншлифов за основу была взята методика подготовки препаратов для анализа на микрозонде Ю.И. Маликова (1984 г.), несколько измененная в соответствии с особенностями изучаемой среды. Уголь является довольно хрупким объектом для изготовления аншлифов, в связи с этим образцы на некоторое время помещались в эпоксидную смолу, разогреваемую при температуре 100^{o}C. В этих условиях трещины в образце заполнялись смолой, что придавало большую устойчивость препарату при обрезке, шлифовке и полировке.

Порошок угля и золы угля подготавливался согласно методике автора (Ильенок, 2013). Преимуществом данного метода является то, что порошок может

быть нанесен на подложку вплоть до 5 см в диаметре, что значительно превышает размеры стандартного аншлифа. Поскольку изучение, как порошка, так и скола угля могут повредить микроскопу и вакуумному насосу при откачке воздуха, изучено малое количество проб такого вида. На данный момент изучено более 30 проб угля, золы угля и породных прослоев месторождений Иркутского угольного бассейна.

Поскольку уголь – это диэлектрик, устранение зарядки образцов во время электронно-микроскопического изучения осуществлялась несколькими путями – напылением и режимом вакуума.

Напыление

Пробы наносились на углеродную ленту, после чего обдувались сжатым воздухом, затем наносилось углеродное покрытие, позволяющее частично избежать загрязнения камеры микроскопа субмикронными частицами под воздействием электронного пучка.

Углерод – наиболее подходящий элемент для напыления, поскольку он имеет только две энергетические линии (энергия обеих линий 0,277эВ), не перекрывающие линии других элементов. Кроме того, углеродная матрица ленты гарантированно будет давать пики углерода в элементном составе нано-микрочастиц из-за рассеяния электронного пучка («груши»), так что вклад напыленного углерода в спектре практически не ощутим.

На кафедре геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета находится устройство для напыления углерода (CA7625) фирмы Quorum Technologies.

Толщина покрытия составляет ~17 нм. Для контроля толщины покрытия как правило применяется бронзовая полированная пластина, но автор применял латунную пластинку.

Режим низкого вакуума

В тех случаях, когда изучается свежий скол угля, используется режим низкого вакуума, что позволяет избежать зарядки поверхности за счет ионизации газа у поверхности образца. В различных случаях давление в вакуумной камере варьирует от 6 до 60 Па.

Методика изучения образцов методом сканирующей электронной микроскопии

Аншлифы. Изначально исследования шашек проводились при низком вакууме. Угольные аншлифы, несмотря на напыление, заряжались, что препятствовало нормальному изучению шашек и привело к прекращению их изучения. Еще одна причина, по которой изучение эпоксидные шашек и таблеток было прекращено – высокий риск загрязнения проб в процессе подготовки (шлифовка, полировка, и т.д.).

Порошковые пробы. Изучение порошкового препарата на электронном микроскопе производилось в режиме высокого вакуума с использованием детектора обратно-рассеянных электронов. Порошковые пробы, нанесенные на скотч с высокой плотностью, плохо смотрятся в режиме высокого вакуума, поэтому пыль остаточного угля наносилась на углеродную ленту разреженно, чтобы избежать образования больших скоплений частиц и, как следствие, понизить заряжаемость препарата.

Всего изучено 120 проб угля, золы угля и неугольных прослоев Азейского месторождения.

Наблюдение поверхности образца осуществлялось с применением детектора обратно-рассеянных (отраженных) электронов. Во-первых, этот режим является основным, применяемым в низком вакууме, во-вторых именно этот режим дает информацию о фазовом составе пробы по контрасту.

По габитусу кристаллов, их целостности, размерности, положению в колонке пласта, а также благодаря данным других анализов рассматривались возможные

источники поступления исходного минерала, происхождение кристаллов, условия и период образования.

2.4.3 Энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия

Этот вид анализа позволяет получить информацию о качественном составе микроминеральных включений. Методика основана на регистрации рентгеновских квантов, испускаемых атомами вещества под воздействием электронов.

Основными достоинствами этого метода согласно Риду (Рид, 2008) являются:

1) пробоподготовка непосредственно из камня с применением традиционных технологий изготовления полированных шлифов с небольшими модификациями;

2) в отличие от всех других методов, это действительно неразрушающий аналитический метод;

3) определение основных элементов с погрешностью порядка 1% достигается без особых усилий;

4) все элементы с атомными номерами выше 10 могут определяться примерно с одинаковой погрешностью и чувствительностью, а пределы обнаружения элементов с атомными номерами с 4 по 9 зависят от ряда особенностей.

5) пределы обнаружения для большинства элементов (порядка 50 ppm) достаточно низкие, чтобы во многих случаях определять элементы-примеси на уровне следов;

6) время одного анализа достаточно короткое (от 1 до 5 мин);

7) поперечная разрешающая способность (поперечная локальность) порядка 1 мкм достаточна для решения большинства геологических задач;

8) индивидуальные зерна минералов можно анализировать *in situ*, с учетом особенностей их макроструктурного строения;

9) смену образца можно производить достаточно быстро, так как время смены очень короткое.

В процессе изучения образцов было отснято и проанализировано свыше 1000 энергодисперсионных спектров. Однако полученные результаты количественного анализа не позволяют с уверенностью утверждать, какой именно минерал обнаружен, поскольку только рентгеноструктурный анализ позволяет точно определить минеральную фазу. В связи с этим автором предложена методика, позволяющая диагностировать некоторые минеральные соединения. Сущность состоит в следующем: в спектре минерала практически всегда присутствуют линии вмещающей матрицы. Происходит это из-за рассеивания электронного пучка до взаимодействия с поверхностью образца, и после (упругое и неупругое рассеяние) (Гоулдстейн и др., 1984). Частично избежать этого эффекта позволяет последовательное снятие двух энергетических спектров, первый – спектр самого минерала, второй – спектр вмещающей матрицы. Сравнение спектров позволяет оценить вклад матрицы в спектр минерала (по высоте и пропорциям пиков). Уменьшить рассеяние электронов в образце можно было бы за счет понижения ускоряющего напряжения, однако это могло бы привести к потере линий тяжелых элементов в дальней области спектра.

После нормализации результатов количественного спектрального анализа начинается поиск возможных минералов с использованием самой большой на данный момент интернет базы минералов (mindat.org). В тех случаях, когда результаты поиска дают один минерал, - минералу присваивается название. Если находится несколько минералов со схожим составом, то производится дополнительная диагностика по габитусу кристаллов и возможному происхождению. В случае успеха – минералу присваивается название, если эти критерии не являются информативными – минерал называется согласно элементам, слагающим его (оксид, силикат, сульфид и т.д.).

2.4.4 Рентгенофазовый анализ

Анализ минерального состава методом рентгеноструктурного анализа выполнен в МИНОЦ «Урановая геология» при кафедре геоэкологии и геохимии Национального исследовательского Томского политехнического университета на дифрактометре фирмы Bruker «D2 Phaser». Неугольные прослои параллельно изучались в лаборатории седиментологии ОАО ТомскНИПИ«Нефть», аналитик к.г.-м.н. М.В. Шалдыбин. Всего изучено 20 образцов неугольных прослоев и золы угля.

Данный метод позволяет диагностировать микроминеральные фазы в золе угля и породе (тонштейне) по их атомной структуре. Методика не требует специальной пробоподготовки, кроме истирания до состояния пудры.

Анализировались порошковые навески. При необходимости проба измельчалась в агатовой ступке, предварительно промытой и протертой с применением спирта. Всего проанализировано 9 проб.

2.5 Оценка влияния фактора отбора и подготовки проб на достоверность результатов

Частицы W и W-Co-O часто принимают за загрязнение, поскольку буровые коронки/ковши состоят из W-Co-O сплава. Однако, пробы отбирались бороздовым методом. Загрязненная поверхность зачищалась геологическим молотком, затем начинался отбор проб. Таким образом, загрязнение от ковша исключается. Состав бойка геологического молотка известен (Рисунок 2.2).

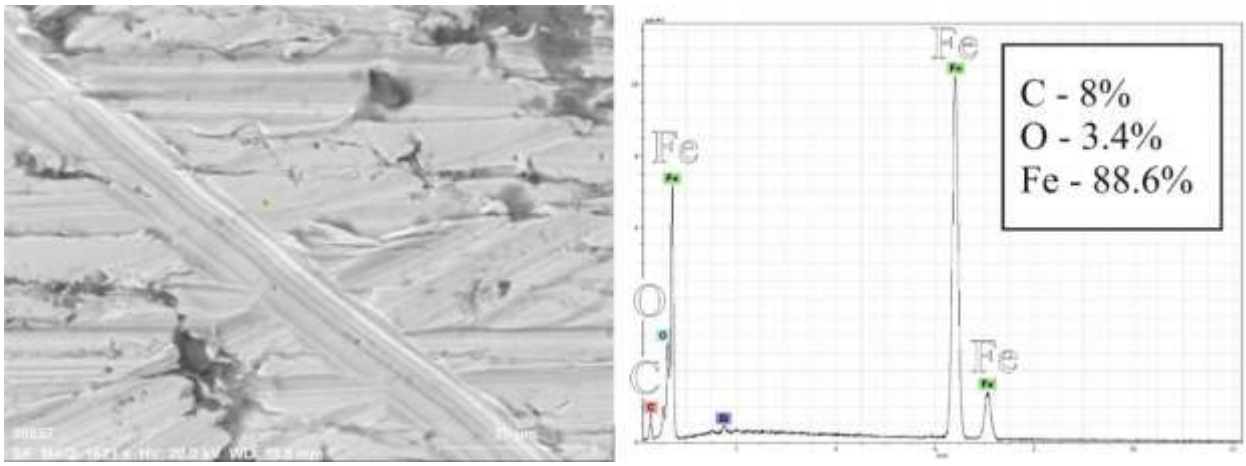


Рисунок 2.2. Состав бойка геологического молотка.

Загрязнение при изготовлении угольного образца (обрезка, полировка) тоже можно частично исключить, поскольку при изучении свежего скола угля были обнаружены многие сплавы, найденные в угольных и зольных шашках.

Загрязнение от посуды и реагентов при разделении угля на фракции также маловероятно. Для разделения углей на фракции всегда используется одна и та же посуда, для других образцов она не применяется.

Загрязнение от углеродного скотча может наблюдаться по краям препарата. Это связано с условиями хранения углеродной ленты. Края ленты не защищены пленкой и могут сорбировать частицы из воздуха, со стола и т.д. Легко избегается игнорированием находок на самом краю ленты (~20 мкм от края).

Немаловажно и то, что в ряде публикаций описываются элементы и сплавы, присутствующие в изученных нами пробах.

Все это позволяет сделать заключение, что основная масса выявленных и исследованных на микроскопе частиц имеет первичное происхождения, связанное с образованием угля, а не является результатом загрязнения в процессе опробования и пробоподготовки.

ГЛАВА 3. ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК И МЕТАЛЛОГЕНИЯ ИРКУТСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

Иркутский угольный бассейн находится в южной части Иркутской области. Он простирается вдоль Восточного Саяна от оз. Байкал на юго-востоке до р. Уды в районе г. Нижнеудинска на северо-западе (Рисунок 3.1). Протяженность бассейна 520 км, средняя ширина – 80 км. Площадь 42,7 тыс. км^2 (Угольная база, 2002).



Рисунок 3.1. Обзорная карта расположения угольных бассейнов Сибирского округа России: 1 – Иркутский, 2 – Минусинский, 3 – Канско-Ачинский, 4 – Тунгусский, 5 - Кузнецкий, 6 – Западно-Сибирский.

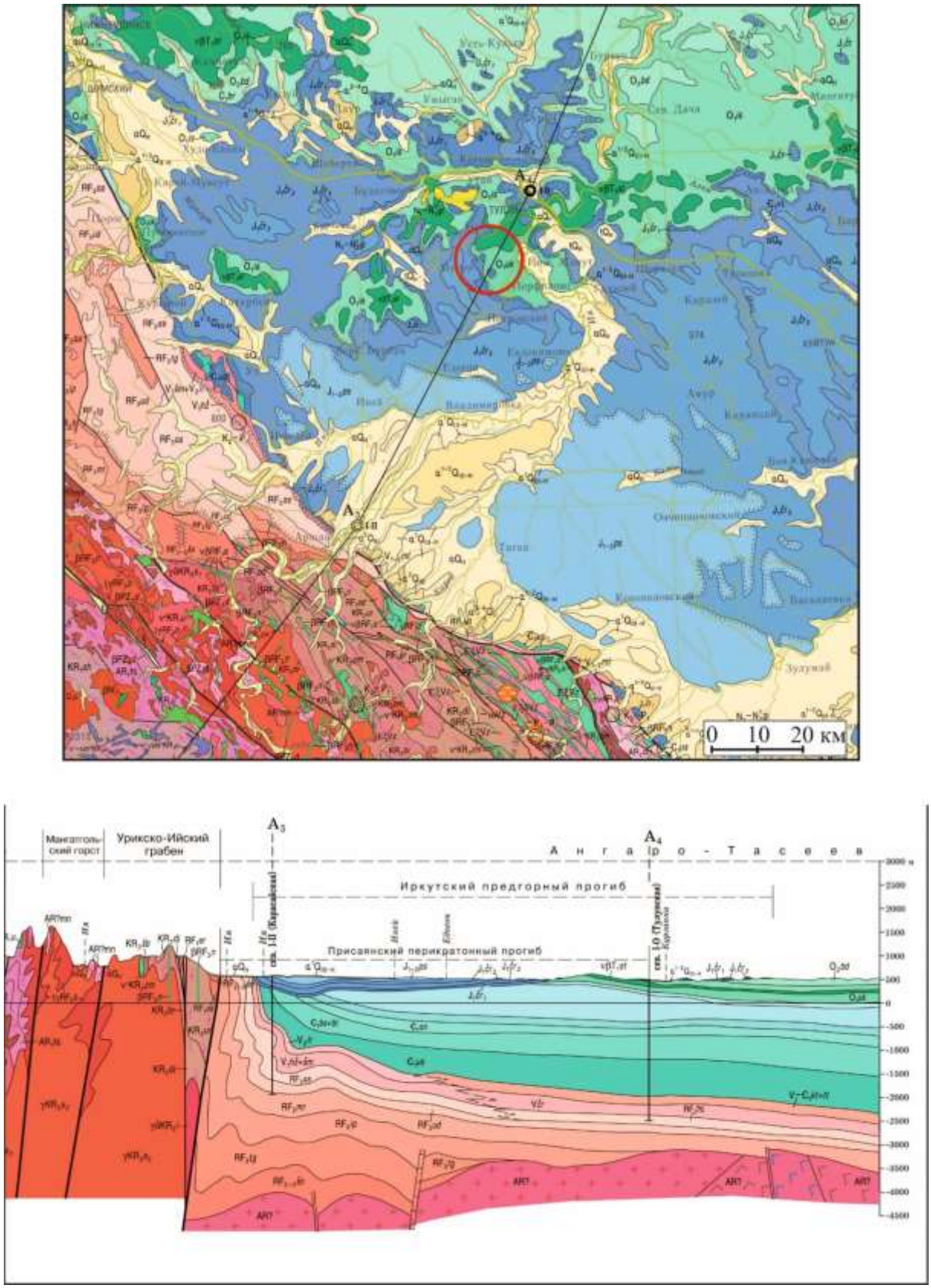
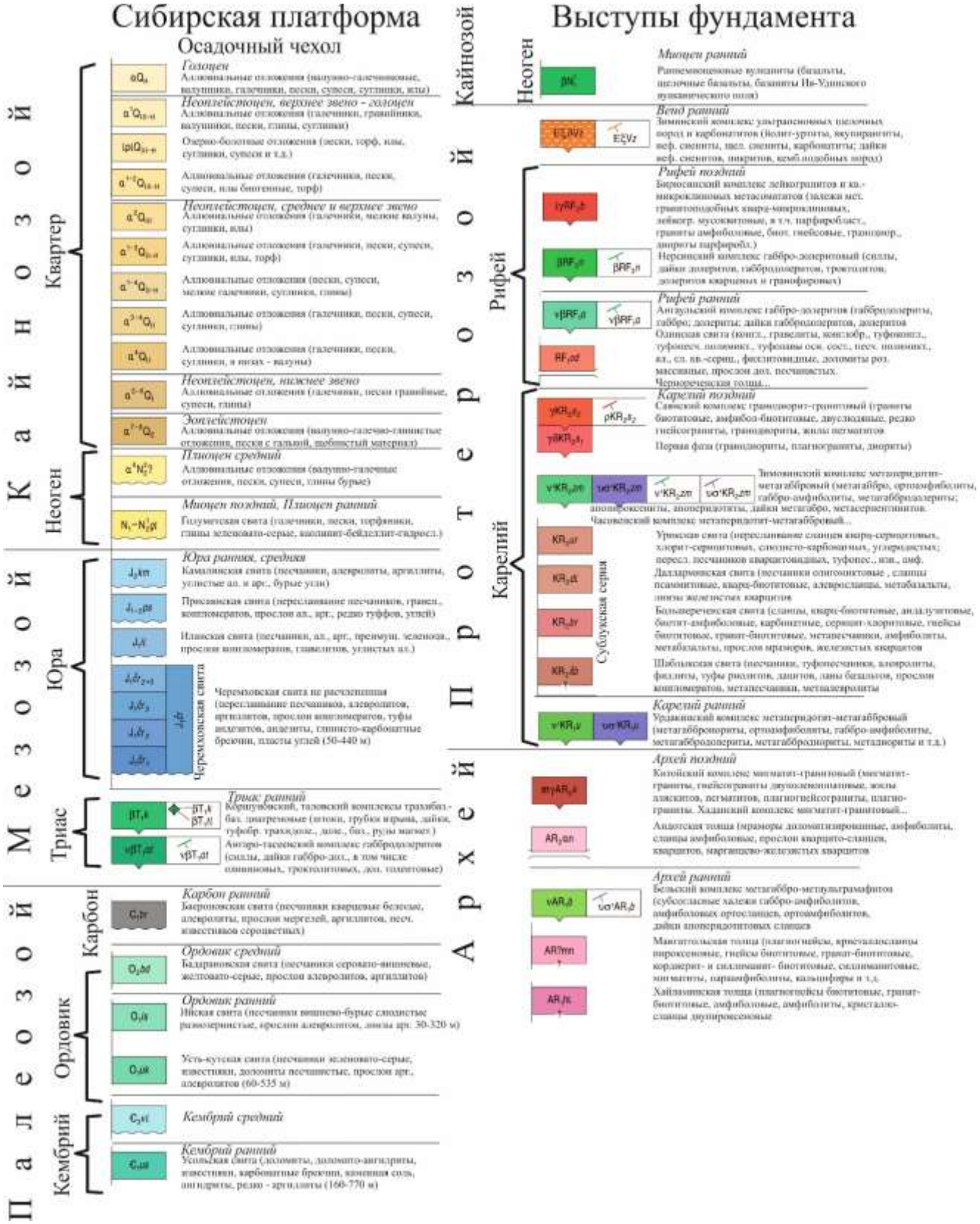


Рисунок 3.2. Геологическая карта и разрез территории Иркутской области (Галимова и др., 2012)

Условные обозначения



Угленосность

В юрской угленосной толще бассейна насчитывается до 65 пластов и прослоев угля, которые неравномерно распределены по разрезу. По отдельным месторождениям количество пластов угля мощностью более 1 м колеблется от 1 до 25. Рабочие пласты угля пользуются сравнительно ограниченным, по сравнению с общей площадью бассейна, распространением и, как правило, залегают в нижних горизонтах черемховской свиты (Рисунок 3.2). Количество более или менее выдержанных рабочих пластов угля, одновременно присутствующих в разрезе, колеблется от 1-2 до 3-4. Основные рабочие пласты угля расщепляются на отдельные пачки, которые зачастую приобретают значение самостоятельных пластов. В суховской подсвите ирисаянской свиты установлены только прослойки и линзы угля, не имеющие промышленного значения. Отдельные линзообразные залежи угля установлены в неогеновых отложениях. Промышленное их значение пока не установлено.

В северо-западной части бассейна и вдоль его северо-восточной окраины, где расположены Будаговское, Азейское, Мугунское, Каранцайское, Головинское, Тарасовское, Черемховское, Кармагайское, Бозойское, Ишинское и другие месторождения, в продуктивной черемховской свите залегает от 1 до 10-16 пластов угля, из которых 1-3 заслуживают внимания. Их мощность достигает 9-12,6 м на Черемховское и Мугунском месторождениях и 13-18 м на Ка-ранцайском и Азейском. Остальные пласты в большинстве случаев не имеют промышленного значения, хотя на отдельных участках обладают рабочей мощностью и кондиционным качеством угля.

В Присаянье, Заангарском и Прииркутском районах бассейна количество пластов и прослойков угля, связанных с черемховской свитой, увеличивается до 20-50. Из них до 25 местами достигают рабочей мощности и 1-3 пласта являются более или менее выдержанными, представляющими промышленный интерес. На Новометелкинском месторождении черемховская свита включает до 25 рабочих пластов угля, сгруппированных в три горизонта. В результате слияния сближенных

пластов здесь образовался и пласт угля мощностью до 34 м. В некоторых районах Присаянья промышленная угленосность юрской толщи практически равна нулю, а в Южном Прибайкалье эта толща становится вообще безугольной.

Угленосность на площади бассейна в различных частях неодинакова и связана с различными условиями углеобразования, поэтому индексация пластов угля на каждом месторождении индивидуальна.

Удаленность месторождений угля друг от друга, различия в строении продуктивной свиты и угольных пластов и отсутствие маркирующих горизонтов не позволяют достаточно достоверно произвести корреляцию угольных пластов между отдельными месторождениями и по бассейну в целом. Сопоставление угольных пластов в черемховской свите можно производить только по отдельным стратиграфическим горизонтам.

Угольные пласты и прослойки в разрезе черемховской свиты являются сближенными. Нормальные расстояния между ними колеблются в пределах 2-10 м и только в Заангарском районе увеличиваются до 15-30 и более метров. По мощности угольные пласты разделяются на рабочие мощностью более 1,0-1,3 м, тонкие (0,6-1,0 м) и прослойки мощностью меньше 0,6 м. Средняя суммарная мощность пластов угля колеблется по отдельным месторождениям от 3,5 до 20,4 м, в том числе по пластам мощностью более 1м – от 1 до 16,5 м. Соответственно меняется общий коэффициент угленосности от 0,9 до 26,1% и по рабочим пластам от 0,7 до 17,3%.

Пласты угля прослеживаются на десятки километров. Рабочие части этих пластов распространены па площадях от нескольких до 250 км^2 и более.

Пласты, как правило, сложного строения, часто расщепляются на отдельные пачки. Количество угольных пачек в сложных рабочих пластах, например, в пласте «Главном» Черемховского месторождения, достигает 20, а их мощность колеблется от 0,05-0,1 до 1-2 м и более. Причины расщепления угольных пластов генетические, связанные с неустойчивостью болотного режима, часто сменявшегося озерным или речным. Все рабочие пласты угля к центру месторождения, как правило,

уменьшаются в мощности, выклиниваются или расщепляются на тонкие сближенные пласты. В кровле пластов угля обычно залегают средне- или тонкозернистые песчаники и реже алевролиты с глинистым или известковистым цементом. Почва пластов и породные прослойки в них представлены алевролитами, углистыми и обычными аргиллитами и реже песчаниками. Породы почвы и кровли сравнительно устойчивые.

Угленосность присаянской свиты, как уже указывалось, не представляет промышленного интереса. В ней присутствует 5-18 линз и прослоев угля, которые только местами достигают мощности 0,6-2,1 м. Попытки разработки некоторых пластов не имели успеха.

На размытой поверхности юрских отложений в некоторых районах бассейна залегают неогеновые осадки. В Усть-Ордынском районе они представлены рыхлой толщей, которой подчинены 1 – 4 залежи торфоподобного бурого угля или лигнита мощностью от 1,0 до 7,5 м. При расщеплении основных пластов количество их увеличивается до семи. На Окско-Тагнинском междуречье неогеновые отложения имеют мощность до 95 м и содержат пласт бурого угля мощностью до 6 м.

3.1 Азейское месторождение

Азейское месторождение располагается на северо-западе Иркутского угольного бассейна. Месторождение приурочено к эрозионно-тектонической депрессии в палеозойских отложениях чехла Сибирской платформы.

Стратиграфия. Юрские угленосные отложения представлены слабосцементированными мелкозернистыми песчаниками и алевролитами заларинской (0-60 м), черемховской (80) и присаянской (до 50) свиты (Рисунок 3.4).

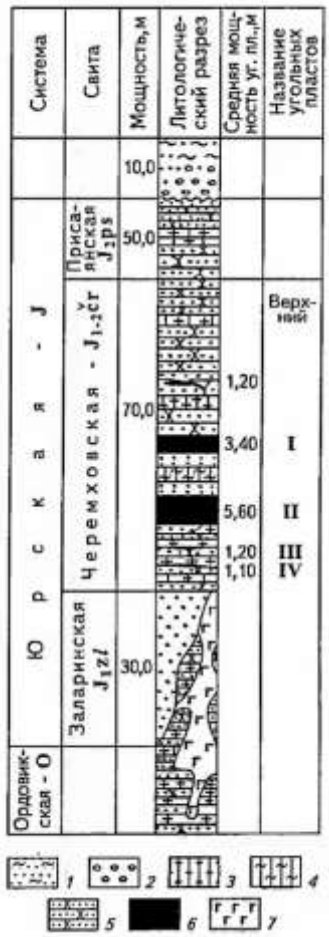


Рисунок 3.4. Стратиграфический разрез Азейского месторождения (Угольная база…, 2002)

1 – супесь, суглинок; 2 – галечник; 3 – алевролит; 4 – аргиллит; 5 – песчаник; 6 – уголь; 7 – трапп

Тектоника. Месторождение приурочено к эрозионно-тектонической депрессии в палеозойских отложениях, которая отдельными выступами разделяется па несколько более мелких впадин. Северо-восточное и юго-западное крылья месторождения полого (1-2°) погружаются к осевой части. Впадины второго порядка имеют корытообразную форму со слабонаклонным волнистым дном и более крутыми бортами (до 10°). Они частично разобщены выходами ордовикских отложений и траппов.

Магматизм. Изверженные породы в районе месторождения представлены траппами триасового возраста (Рисунок 3.2, Рисунок 3.3, Рисунок 3.5). На поверхности траппы обнажаются в северной части Азейского месторождения,

слагая возвышенности с плоскими вершинами и крутыми склонами. Траппы состоят из долеритов, габбро-долеритов разнозернистой структуры. По форме залегания относятся к силлам мощностью от 10 до 250 м. Контактовые воздействия на вмещающие породы выражаются в оплавлении и окварцевании песчаников и в образовании роговиков из глинистых пород. Термальное воздействие траппов на угли не отмечается. С корой выветривания траппов связывается формирование россыпей ильменита.

Угленосность. В черемховской свите выделяется два выдержанных пласта (II и I) и линзообразные пласты III, IV и "Верхний". Общее количество пластов и прослоев угля в разрезе достигает 16. 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. Линзообразные пласты угля в раздувах достигают мощности до 4 м и частично имеют промышленное значение.

Качество и технологические свойства углей. Угли месторождения – гумусовые и лишь в строении пласта I участвуют прослои сапропелитов мощностью от 0,5 до 1,5 м. По степени метаморфизма угли зрелые бурые, марки 3Б, тусклоблестящие линзоштриховатой структуры. Излом угля округлый или неправильно-раковистый. Наблюдаются включения угля полуматового штриховато-неяснополосчатой структуры с неправильным угловатым изломом. Минеральные включения присутствуют неравномерно и представлены мелкими зернами кварца, карбонатами, отдельными зернами пирита и глинистыми агрегатами, которые встречаются в основной массе угля и замещают желтые форменные элементы и заполняют микротрещины. Органическая масса углей от 75 до 90% содержит гуминит, от 4 до 13 % - липтинит, от 0,4 до 6 % - микстинит. Содержание минеральных примесей — от 3 до 16%. На месторождении преобладают угли со средней зольностью от ~13%. Для пластов угля характерно снижение зольности по мере их погружения. Одновременно повышается содержание углерода. Угли относятся к малосернистым (Угольная база, 2002).

Содержание серы составляет ~0,5 %. Влажность рабочего топлива составляет 16-25%. На воздухе угли быстро рассыпаются в мелочь. Коэффициент размолоспособности 0,8-1,1. Выход летучих изменяется на площади месторождения от 42 до 59%. Теплота сгорания находится в пределах 30-33 МДж/кг, что позволяет считать угли хорошим энергетическим топливом. Зола углей характеризуется повышенным содержанием кремнезема и глинозема, соответственно 52 и 30%. Температурные характеристики плавкости золы изменяются в следующих пределах: t1 = 1230-1290, t2 = 1400-1500, t3 = 1420-1500°С. Азейские угли труднообогатимы – выход концентрата из рядового угля с зольностью 14% составляет 77%. Ценность концентрата – от низкой до средней. Угли месторождения неспекающиеся, и поэтому полукокс имеет порошкообразный вид с выходом до 70% на безугольную массу. Выход смолы полукоксования 6-10% плотностью 0,97 г/см^3, содержание фенолов в смоле 16,6%, оснований – 1,4%, кислот – 0,9%. Плохая обогатимость, высокая влажность, плохая транспортабельность, полукокс низкого качества, малый выход смол обусловили использование углей в виде энергетического топлива без предварительного обогащения. Окисленные и выветрелые угли могут рассматриваться как сырье для приготовления углегуминовых удобрений и стимуляторов роста растений.

Содержание токсичных элементов в углях и вмещающих породах не превышает допустимых норм, естественная радиоактивность пород и углей в пределах фоновой (12-30 мкР/ч). Месторождение находится в зоне газового выветривания.

Запасы углей. Угли добываются двумя открытыми выработками – Тулунским и Азейским разрезами (Рисунок 3.5). По состоянию на 01.01.2010 г. запасы балансовые составляли (в млн т): по "Азейскому" разрезу – 109 (http://www.kvsu.ru).

Добыча в 01.01.2010 составляла 1,8 млн. тонн угля в год. В 2013 году добыча снизилась до 1,55 млн. тонн (https://www.eurosib.ru).

Источники привноса вещества.

Согласно данным П.П. Тимофеева и Боголюбовой, выполнивших специализированные исследования областей сноса в период формирования угленосных отложений Иркутского бассейна, к таковым относятся терригенно-карбонатные отложения ордовикского возраста, прорванные дайками и силлами и перекрытые траппами триасового возраста Ангаро-Ленского плато на востоке и структуры Протеросаяна на западе.

Ангаро-Ленское плато. Трапы триасового возраста, состоящие из долеритов и габбро-долеритов, и развитые по ним коры выветривания (Рисунок 3.3, Рисунок 3.5). Вблизи Азейского месторождения на поверхность выходят отложения ордовика и заларинской свиты.

Со стороны ***Протеросаяна*** (Рисунок 3.2) на поверхность выходят отложения рифея: габбро-долериты, долериты, дайки габбро-долеритов Ангаульского комплекса, а также одинская свита (конгломераты, гравелиты, конглобрекчии, туфоконгломераты, туфопесчаники полимиктовые, алевролиты, туфолавы основного состава, песчаники полимиктовые, сланцы кварц-серицитовые, филлитовидные, доломиты розовые массивные, прослои доломитов песчанистых.

Также в Протеросаяне широко распространены выходы гранитоидов рифея и карелия, а также коры выветривания, развитые по ним. Согласно (Арбузов, Левицкий, 1996; Арбузов и др, 2012) источником РЗЭ, Y, U, Th, Ta и Sn в углях могли бы быть эти коры выветривания, однако они располагаются на значительном отдалении от Азейского месторождения.

На территории месторождения отмечены тонштейны (Адмакин, 1987), образовавшиеся по туфам риолитового состава (Арбузов и др., 2012; Arbuzov et al., 2016). В сравнении с глинами и глинистыми сланцами (Григорьев, 2003) они обогащены РЗЭ, Y, Zr, Hf, U, Th, Ta, Sn, Ga, Cu, Pb, Se и Te.

В Юрских отложениях помимо конгломератов, разнозернистых песчаников, алевролитов и аргиллитов 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. Мощность этих прослоев достигает 1.2 – 1.5 метров, суммарная мощность не превышает 3 – 5 м. Обилие кислой пирокластики в юрских отложениях позволяет предполагать наличие рассеянной пирокластики в качестве источника ряда редких элементов-примесей в углях.

Габбро и габбро-долериты согласно Григорьеву (2003) на фоне остальных магматических и осадочных пород выделяются повышенными концентрациями следующего спектра элементов: Bi, Cu, Ag, Zn и Sc. Только глины и глинистые сланцы характеризуются более высокими концентрациями серебра. Можно предположить, что именно габбро и габбро-долериты могут быть источником перечисленных выше элементов в углях месторождения.

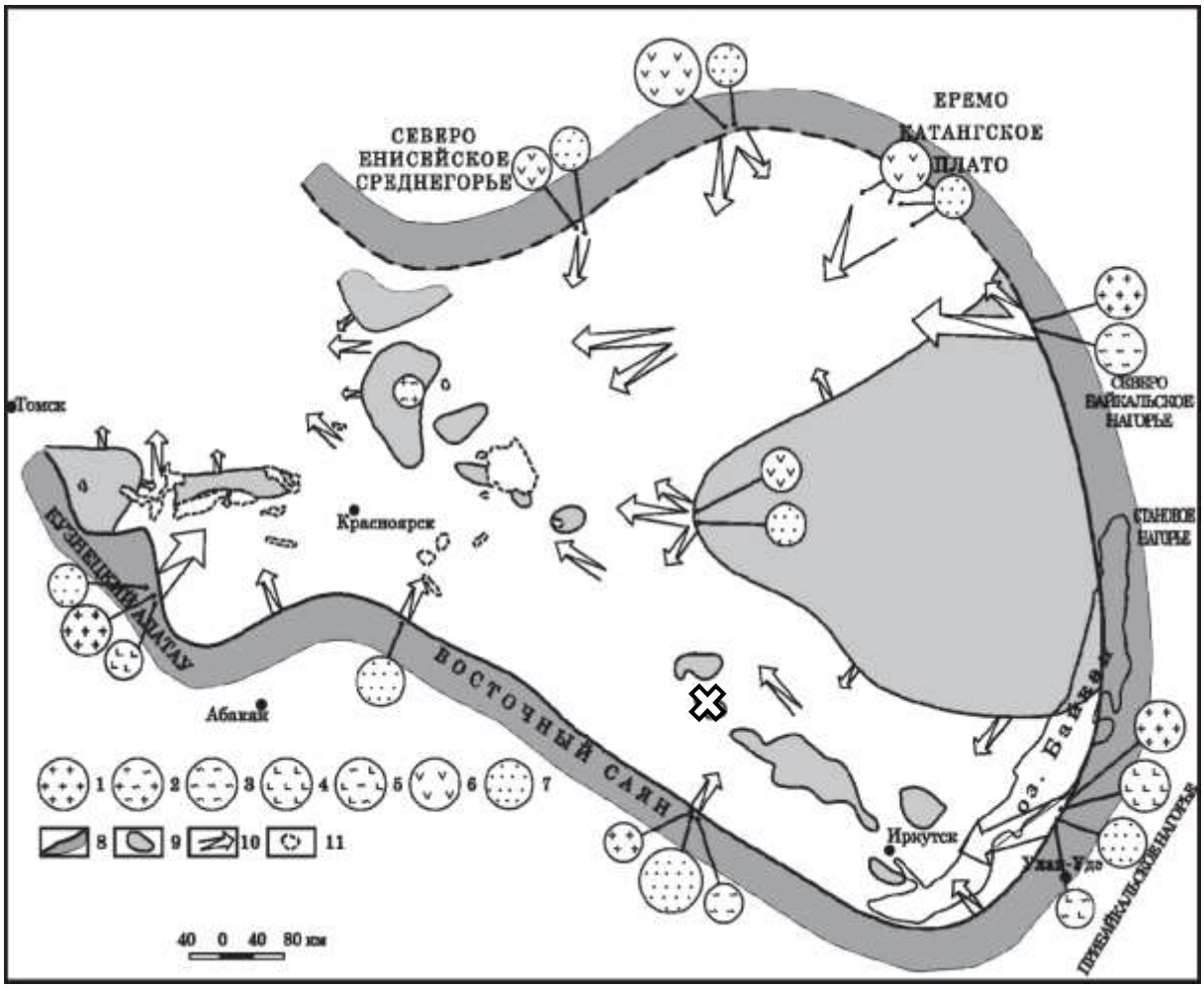


Рисунок 3.3. Схематическая карта Ангаро-Чулымского прогиба времени накопления угленосных отложений переясловской (макаровской) свиты (Тимофеев, 1970):

1–7 – исходный материал терригенноминеральных ассоциаций переяславского времени: 1 – граниты; 2 – гранитогнейсы; 3 – метаморфические породы; 4 – эффузивы; 5 – эффузивно сланцевые породы; 6 – породы трапповой формации; 7 – песчаники и алевролиты (величина кружков указывает на относительное количественное участие материнских пород); 8 – примерные контуры Ангаро-Чулымского прогиба; 9 – возвышенности доюрского рельефа различной длительности существования, частично вовлекавшиеся в юрское осадконакопление; 10 – основные направления сноса обломочного материала и пути его миграции в сторону морского эпиконтинентального бассейна (размер стрелок указывает на его относительные количества, поступавшие в области седиментации); 11 – контуры угольных месторождений Канско-Ачинского бассейна; ⛒ - Азейское месторождение.

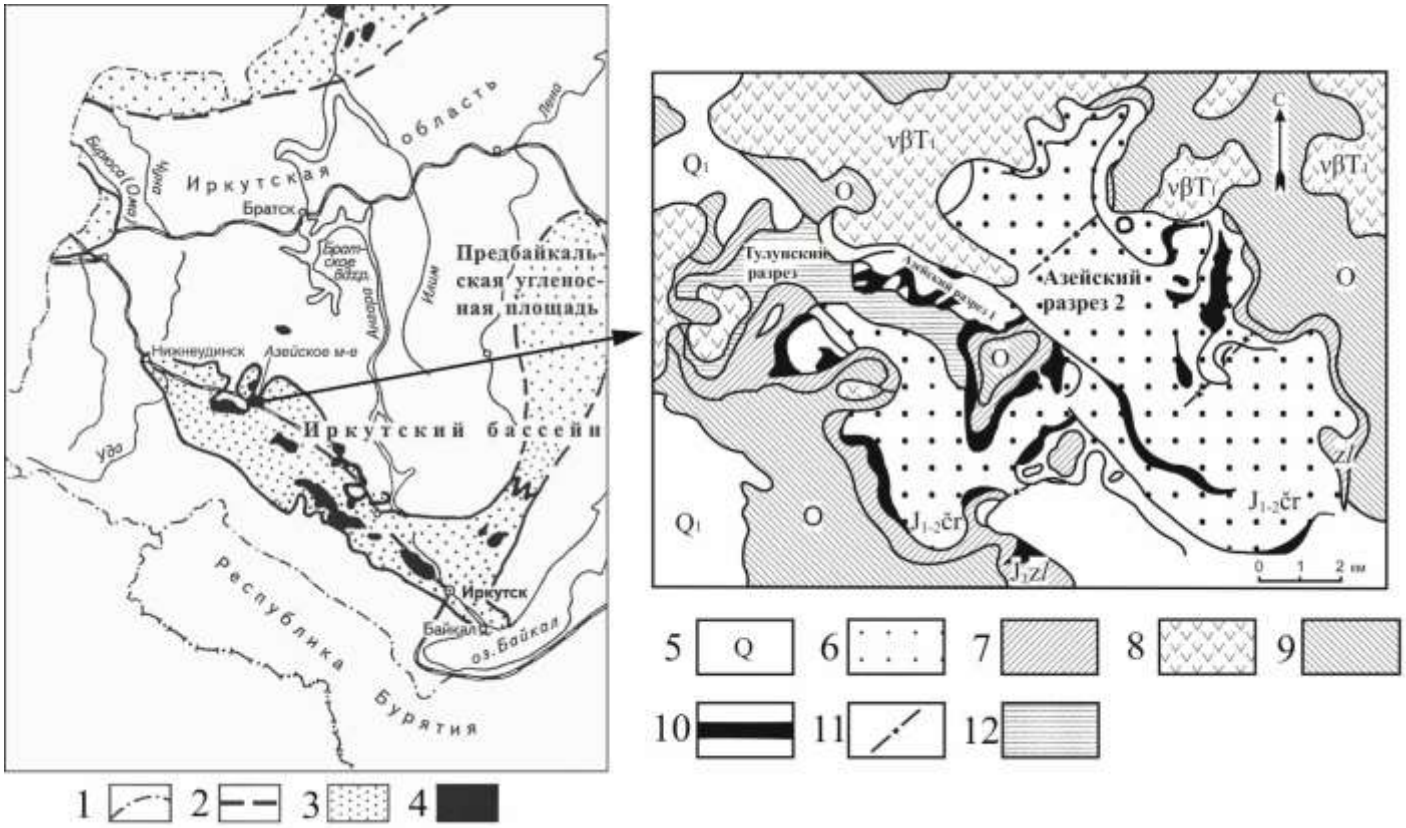


Рисунок 3.5. Обзорная карта Иркутского угольного бассейна и схема Азейского месторождения (Угольная база России. Т. III., 2002): 1 – границы субъектов федерации; 2 – контуры угольных бассейнов; 3 – угольные бассейны и угленосные площади; 4 – основные угольные месторождения и районы; 5 – четвертичные отложения; 6 – черемховская свита; 7 – заларинская свита; 8 – траппы; 9 – ордовикские отложения; 10 – выходы угольных пластов; 11 – границы областей; 12 – отработанные участки.

ГЛАВА 4. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕЙ АЗЕЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

4.1 Оценка содержаний элементов-примесей

Проведенные ранее исследования (Угольная база, 2002) показали довольно высокие концентрации элементов-примесей в золе углей Азейского месторождения (Таблица 4.1, 4.2). Так, содержания B, Mo, Zr, Nb, Y и La в золе превышают кларк от 2 до 8 раз (Ketris, Yudovich, 2009). Угли малосернистые (~0,5 %) (Горная энциклопедия, 1991).

Таблица 4.1. Среднее содержание малых элементов в товарной продукции угледобывающих предприятий Иркутского бассейна (Азейское месторождение) (Ценные и токсичные…, 1996)

Элемент	Содержание, г/т
A^d, %	20-20,5
Ga	2*
Ge	1,1**
Rb	0,4**
Sr	21*
Y	18*
Zr	35*
Nb	3*
Mo	0,4*
Ag	0,005*
Sn	0,8*
Ba	20*
La	5*
Yb	1,6*
W	0,7*
Pb	7*

Примечание:

* - спектральный приближенно количественный анализ;

** - количественный спектральный анализ.

Таблица 4.1. Среднее содержание малых элементов в золе углей Азейского месторождения (Угольная база, 2002)

Элемент	Содержание, г/т
Бериллий	20
Титан	4000
Ванадий	600
Хром	30
Никель	50
Кобальт	20
Иттрии	200
Лантан	150
Цирконий	730
Молибден	120
Свинец	Сл.
Цинк	100
Ниобий	125
Марганец	950
Бор	1032

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 (Таблица 4.2, Рисунок 4.1).

Таблица 4.2 Среднее содержание элементов в углях пластов месторождения в сравнении с кларком, г/т

Пласты/ Элементы	Второй	Верхний	Среднее по пластам	Кларк*
Na**	0,01	0,05	0,01	-
Ca**	0,43	0,30	0,41	-
Sc	15,0	5,8	**13,5**	4,1±0,2
Cr	29,3	40,4	31,0	15±1
Fe**	0,80	1,70	0,95	-
Co	16,5	21,4	17,3	4,2±0,3
Zn	30,9	55,7	34,8	18±1
As	1,85	1,34	1,77	7,6±1,3
Br	2,88	3,54	2,99	4,4±0,8
Rb	1,69	8,68	2,80	10±0,9
Sr	<7,0	20,0	3,18	120±10
Ag	<0,5	<0,5	<0,5	0,090±0,020
Sb	0,72	0,16	0,63	0,84±0,09
Cs	0,33	0,59	0,37	0,98±0,10
Ba	51,3	129	63,7	150±20
Hf	1,72	1,16	1,63	1,2±0,1
Ta	0,37	0,22	0,34	0,26±0,03
Au	0,003	0,001	0,003	0,003±0,0006
La	20,0	12,0	**18,7**	10±0,5
Ce	38,3	24,5	**36,1**	22±1
Nd	20,0	10,6	**18,5**	11±1
Sm	4,68	2,41	**4,31**	1,9±0,1
Eu	1,06	0,53	**0,98**	0,50±0,02
Tb	1,03	0,46	**0,94**	0,32±0,03
Yb	3,29	1,29	**2,97**	1,0±0,05
Lu	0,40	0,20	**0,36**	0,19±0,02
Th	6,27	3,05	5,76	3,3±0,2
U	2,62	1,12	2,39	2,9±0,3
Мощн., м	6	2,45		

Примечание:

* - Кларк для бурых углей (Ketris, Yudovich, 2009)

** – единицы измерения в %

13,5 – концентрации редких элементов, превышающие кларк для бурых углей в 1.5 и более раз

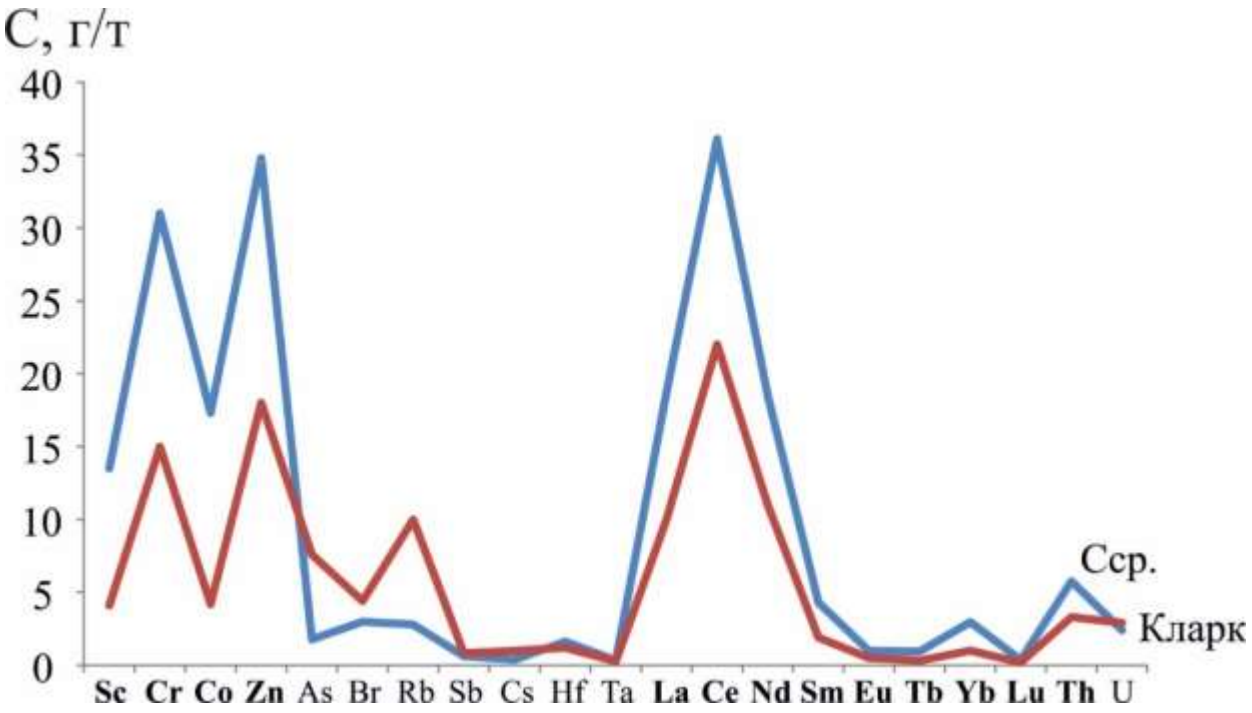


Рисунок 4.1. Сравнение среднего содержания элементов в буром угле Азейского месторождения с кларком.

Примечание: Сср. – среднее содержание элементов в угле; Кларк – кларк элементов для бурых углей мира (Ketris, Yudovich, 2009)

В углях месторождения наблюдаются аномальные содержания редкоземельных элементов сопоставимые с минимальными содержаниями, определяющими возможную промышленную значимость (Ценные и токсичные…, 1996). Анализ средних содержаний элементов в золе угля показал, что концентрации Sc превышают возможные минимальные промышленно-значимые концентрации в ~3 раза, а концентрации Yb превышают ~4.5 раза (Таблица 4.3, Рисунок 4.2). Концентрация кобальта в золе углей также превышает возможную минимальную промышленно-значимую концентрацию в 2 раза. Полученные данные позволяют рассматривать отвалы, накопившиеся за 20 лет сжигания углей Азейского месторождения предприятиями ТЭЦ, в качестве руды этих элементов. Важным моментом является то, что не требуется никаких экономических затрат на извлечение этой руды из недр. Кроме того, запасы углей Азейского месторождения на данный момент составляют ~100 млн. т. При средней зольности углей

месторождения ~13%, в золе углей ресурсы скандия составляют 1911 т. Ресурсы иттербия в золе – 444,6 т и ресурсы кобальта – 2704 т.

Таблица № 4.3 Среднее содержание элементов в золах углей в сравнении с кларком, а также оценка возможной промышленной значимости, г/т

Элементы	Среднее в золе угля	Максимальные концентрации	Кларк для золы угля[1]	Мин. пром. знач.*
Na**	0,1	0,6	-	-
Ca**	4,8	11	-	-
Sc	**147**	489	23±1	50
Cr	280	1937	82±5	-
Fe**	8,6	36,5	-	-
Co	208	703	26±1	100
Zn	268	1344	110±10	2000
As	23,1	147	48±7	-
Br	<0,03	<0,03	32±5	-
Rb	22,9	150	48±5	-
Sr	269	1043	740±70	2000
Ag	0,1	3,1	0.59±0.09	5
Sb	8,9	63,6	5,0±0.4	150
Cs	3,0	17,5	5,2±0.5	-
Ba	590	9296	900±70	-
Hf	15,5	164,2	7.5±0.4	25
Ta	3,3	27,9	1.4±0.1	-
Au	0,04	0,15	0,020±0,05	0,1
La	180	752	61±3	750
Ce	286	1162	120±10	-
Nd	166	625	58±5	-
Sm	36,2	98	11±1	-
Eu	10,8	32,3	2,3±0,2	-
Tb	10,8	31,4	2,0±0,1	-
Yb	**34,2**	119	5,5±0,2	7,5
Lu	4,7	14,2	1,10±0,10	-
Th	55,6	360	19±1	-
U	25,6	134	16±2	-

Примечание:

1 – по Ketris, Yudovich, 2009

* - Минимальные содержания малых элементов, определяющие возможную промышленную значимость товарных энергетических углей и продуктов обогащения как источников рудного сырья (Ценные и токсичные, 1996)

** - единицы измерения в %

«-» - данные отсутствуют

146,5 – средние концентрации редких элементов в золе углей Азейского месторождения, превышающие возможные минимальные промышленно значимые содержания

Концентрация 8 редкоземельных элементов в золе углей составляет 728 г/т (Таблица 4.3), что превышает кларк для суммы этих элементов в 2,8 раз. В отдельных участках концентрация редкоземельных элементов достигает 2,6 кг/т (см. 4.2 Вертикальная изменчивость содержаний элементов-примесей в колонке пласта).

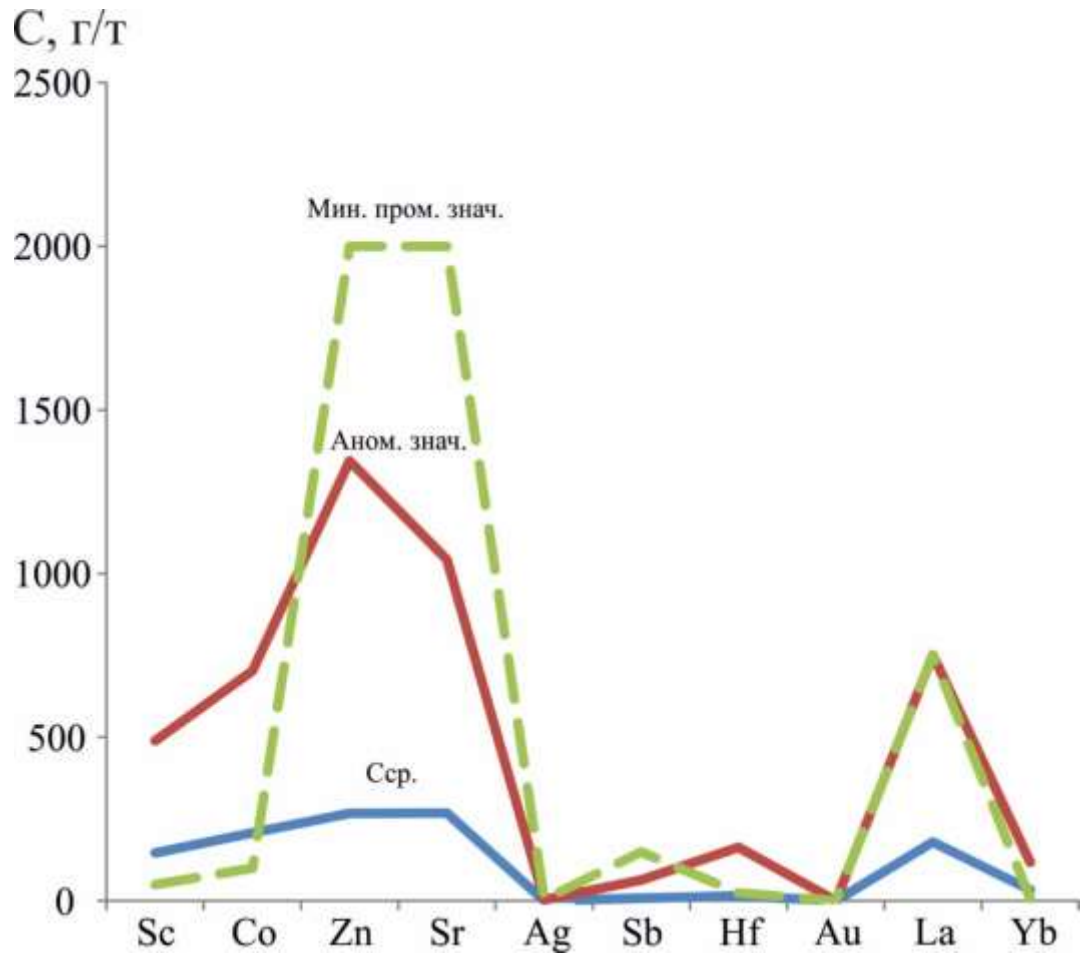


Рисунок 4.2. Сопоставление концентраций элементов в буром угле Азейского месторождения с минимальными промышленно значимыми концентрациями.

Примечание: Сср. – среднее содержание в углях Азейского месторождения

4.2 Латеральная изменчивость концентраций элементов-примесей

Оценка латеральной изменчивости концентраций элементов позволяет выявить влияние пород области сноса на накопление аномальных концентраций элементов-примесей в углях.

Пласт II является более продуктивным, в сравнении с пластом Верхний (I). Мощность пласта I составляет первые метры на территории Азейского месторождения. В местах подходящих для отбора проб пласт Верхний был слабо вскрыт, либо вообще не доступен для опробования. В связи с этим латеральная изменчивость концентраций элементов на территории Азейского разреза оценивалась по пласту II, который характеризуется мощностью до 6 метров на территории разреза и доступен для пробоотбора на многих участках (Рисунок 4.3, 4.4). По пласту II Азейского месторождения было пройдено 4 сечения. Расстояние между сечениями варьирует от 580 м до 800 м (Рисунок 4.3). Между первым и последним сечениями расстояние составляет ~2,9 км. Средние содержания элементов-примесей в углях сечений приводятся в таблице 4.4.

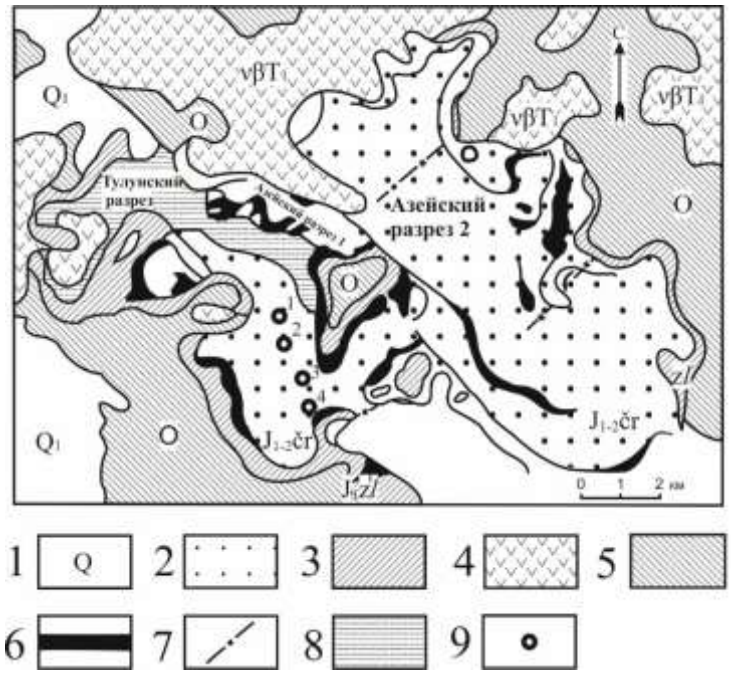


Рисунок 4.3. Схема отбора проб на территории Азейского месторождения: 1 – четвертичные отложения; 2 – черемховская свита; 3 – заларинская свита; 4 – трапы; 5 – ордовикские отложения; 6 – выходы угольных пластов; 7 – границы областей; 8 – отработанные участки; 9 – сечение опробования.

Таблица 4.4. 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
Sr	4,48	<7	<7	<7
Sb	0,52	0,43	0,49	1,67
Ba	72	64,4	48,2	27,2
Cs	0,64	0,46	0,29	<0.3
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

Характеристика сечений по мощности:

I сечение ~ 2,5 м.

II сечение ~ 2,01 м.

III сечение ~ 6 м.

IV сечение ~ 2,5 м.

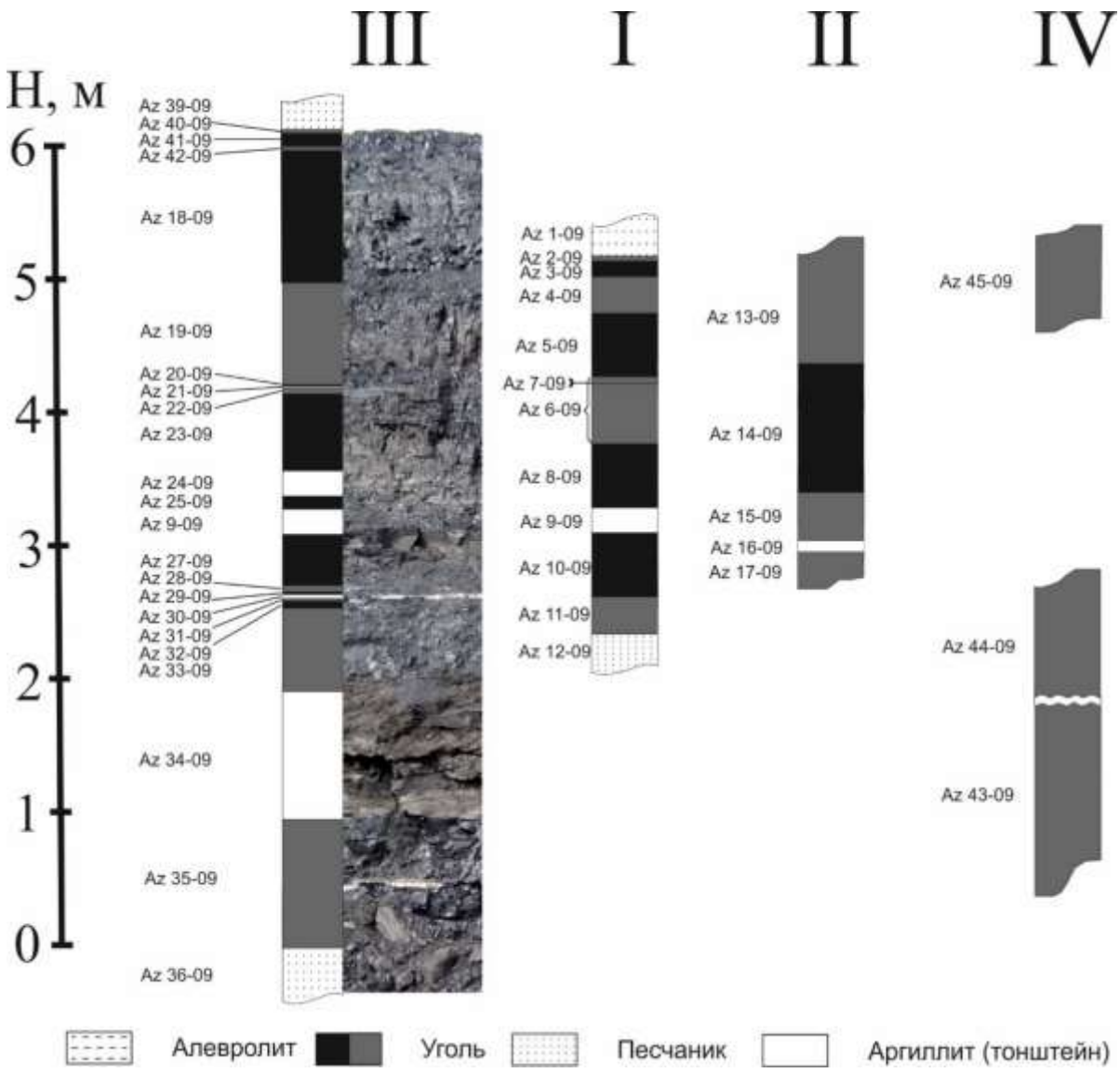


Рисунок 4.4. Стратиграфическая колонка-схема мест отбора проб по пласту II Азейского месторождения

Выделено 3 группы латерального распределения элементов в направлении от ССЗ к ЮЮВ (Рисунок 4.5 – 4.7).

Первая группа характеризуется (преимущественно) постепенным повышением концентраций элементов в направлении от ССЗ к ЮЮВ (Рисунок 4.5). В эту группу входят тяжелые редкоземельные элементы (Lu, Yb), а также Sb, Co и U.

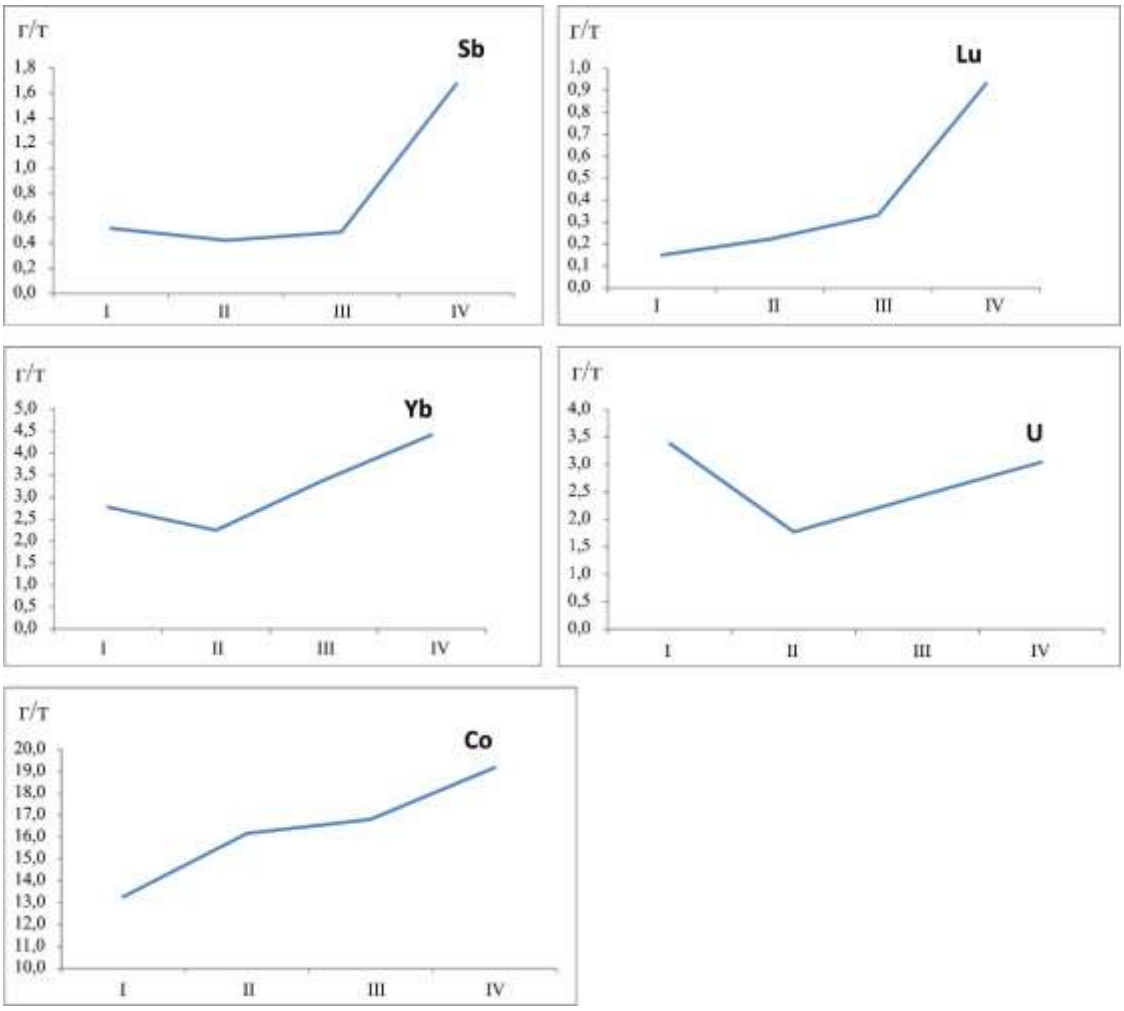


Рисунок 4.5. Графики латеральной изменчивости элементов с ССЗ на ЮЮВ (группа 1).

Вторая группа элементов демонстрирует постепенное увеличение концентраций от ЮЮВ к ССЗ (Рисунок 4.6). В эту группу входят литофилы (Ba, Rb, Sr, Cs), а также сульфофилы (As, Zn). Стоит отметить, что мышьяк относится как к литофилам, так и к сульфофилам.

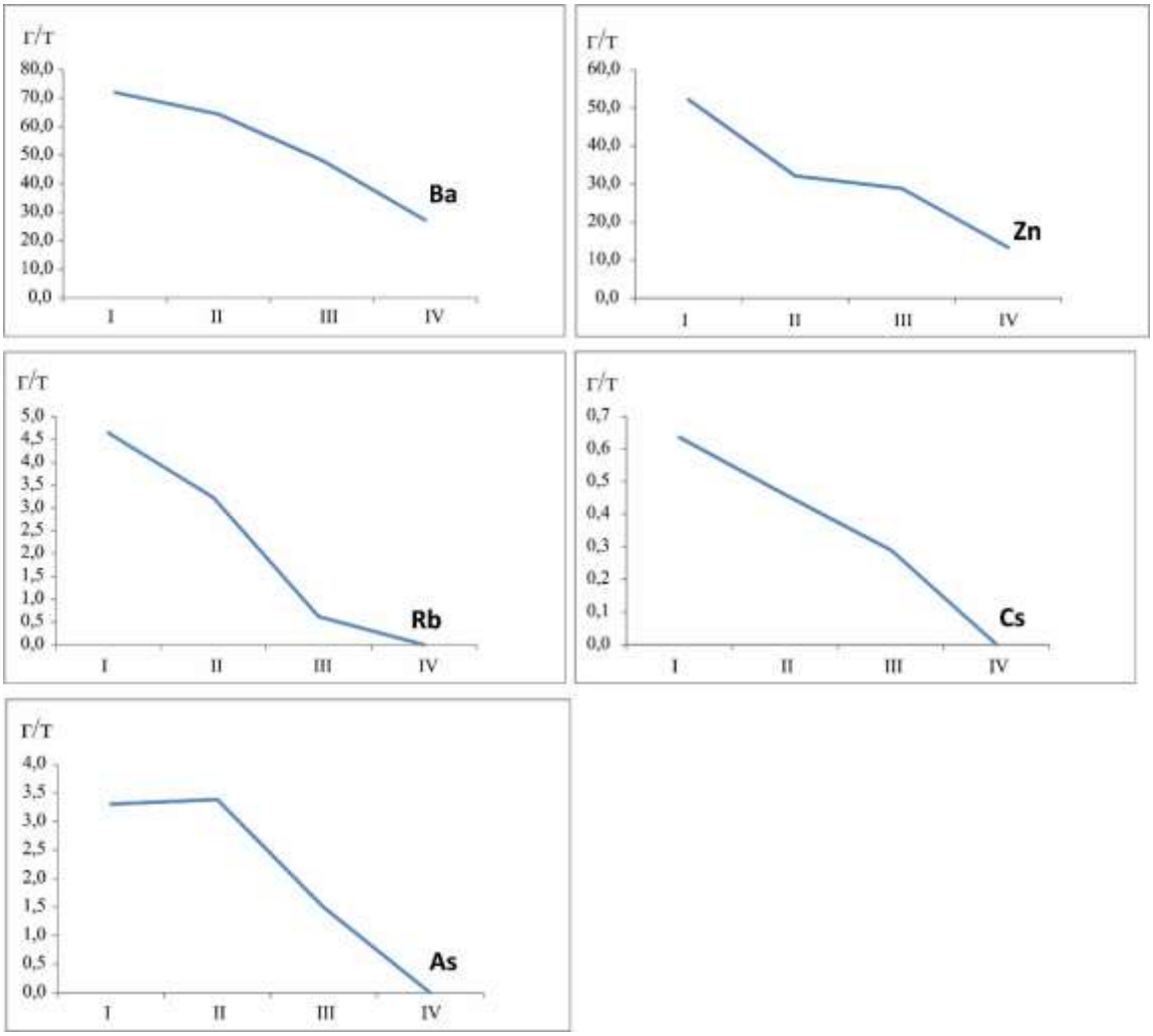


Рисунок 4.6. Графики латеральной изменчивости элементов с ССЗ на ЮЮВ (группа 2).

Третья группа объединяет в себе литофилы: легкие (La, Ce, Nd) и средние (Eu, Sm) редкоземельные элементы, а также Th, Ta, Hf и Cr (Рисунок 4.7). Для этой группы наблюдаются сравнительно повышенные концентрации на ССЗ, в сравнении с ЮЮВ, а также пиковые значения в районе третьего участка, который располагается наиболее близко к выходам пород заларинской свиты.

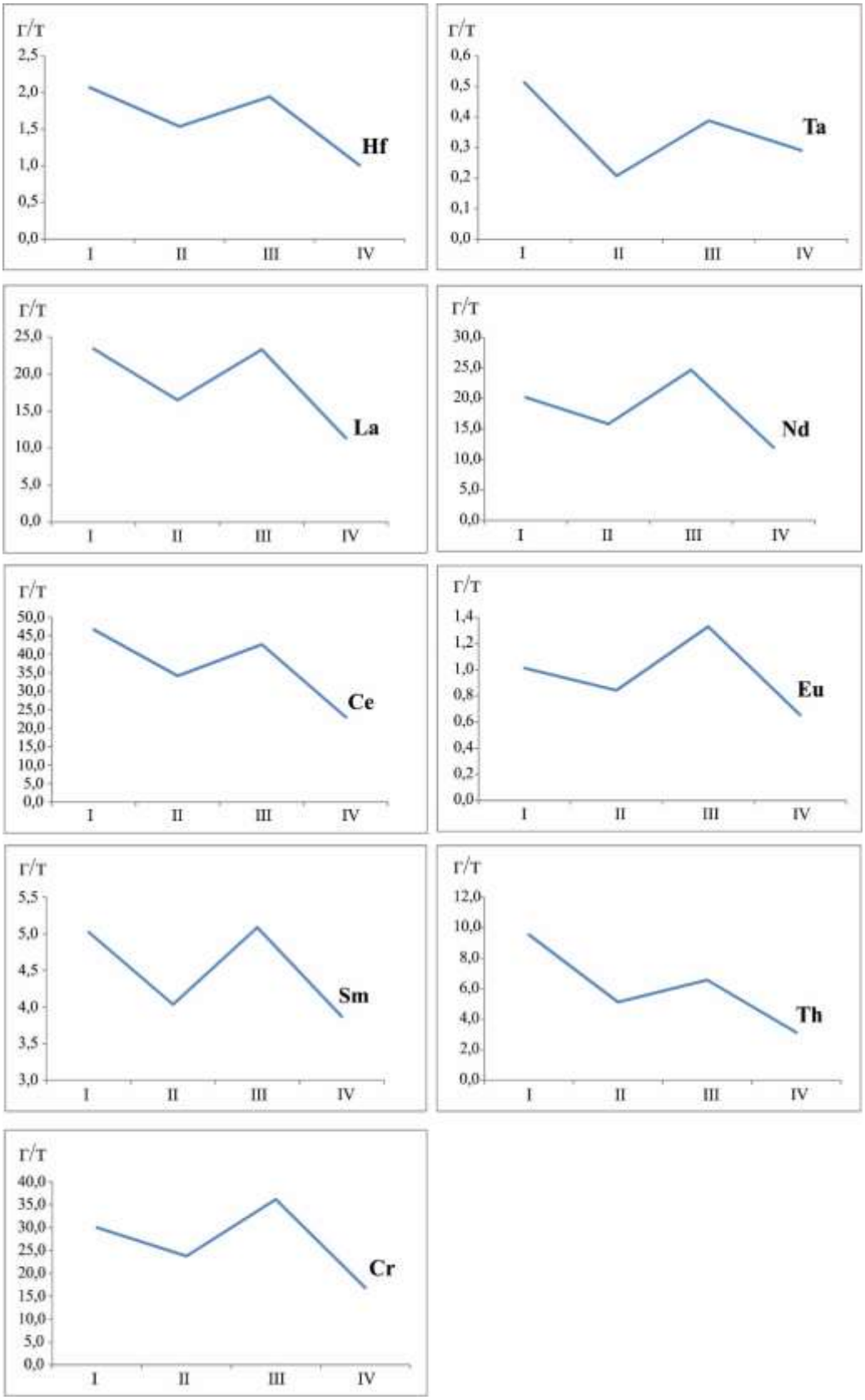


Рисунок 4.7. Графики латеральной изменчивости элементов с ССЗ на ЮЮВ (группа 3).

В третьей группе можно выделить подгруппу (Рис 4.8). Скандий демонстрирует схожее поведение с элементами третьей группы, но концентрации на первом участке ниже в сравнении с четвертым.

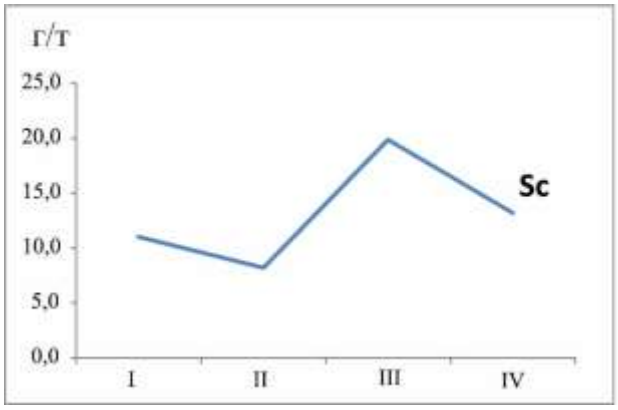


Рисунок 4.8. График латеральной изменчивости Sc с ССЗ на ЮЮВ (подгруппа 4).

4.2 Вертикальная изменчивость содержаний элементов-примесей в колонке пласта

Средняя зольность углей Азейского месторождения ~13%. Анализ зольности угля в разрезе пласта показал, что межугольные прослои, кровля и почва не оказывают существенного влияния на величину зольность. Вероятнее всего основную роль в величине зольности углей играет привнос терригенного материала с водными потоками в период торфонакопления. Для примера, зольность углей на интервале мощностью 2 м (Аз 18-09 и Аз 19-09) выше, чем зольность углей на контакте с неугольными прослоями, кровлей и почвой (Рисунок 4.9).

Исключением являются 2 участка пласта. Первый, – прикровельный окисленный уголь, который, вероятно, обогатился за счет гипергенного окисления; Второй – участок на контакте с тонштейном (Аз 21-09), однако, обогащена преимущественно зона над тонштейном. Возможно, сама проба была отобрана с частью породного прослоя, так как граница между углем и прослоем не ясная и становится более четкой только после сушки образца.

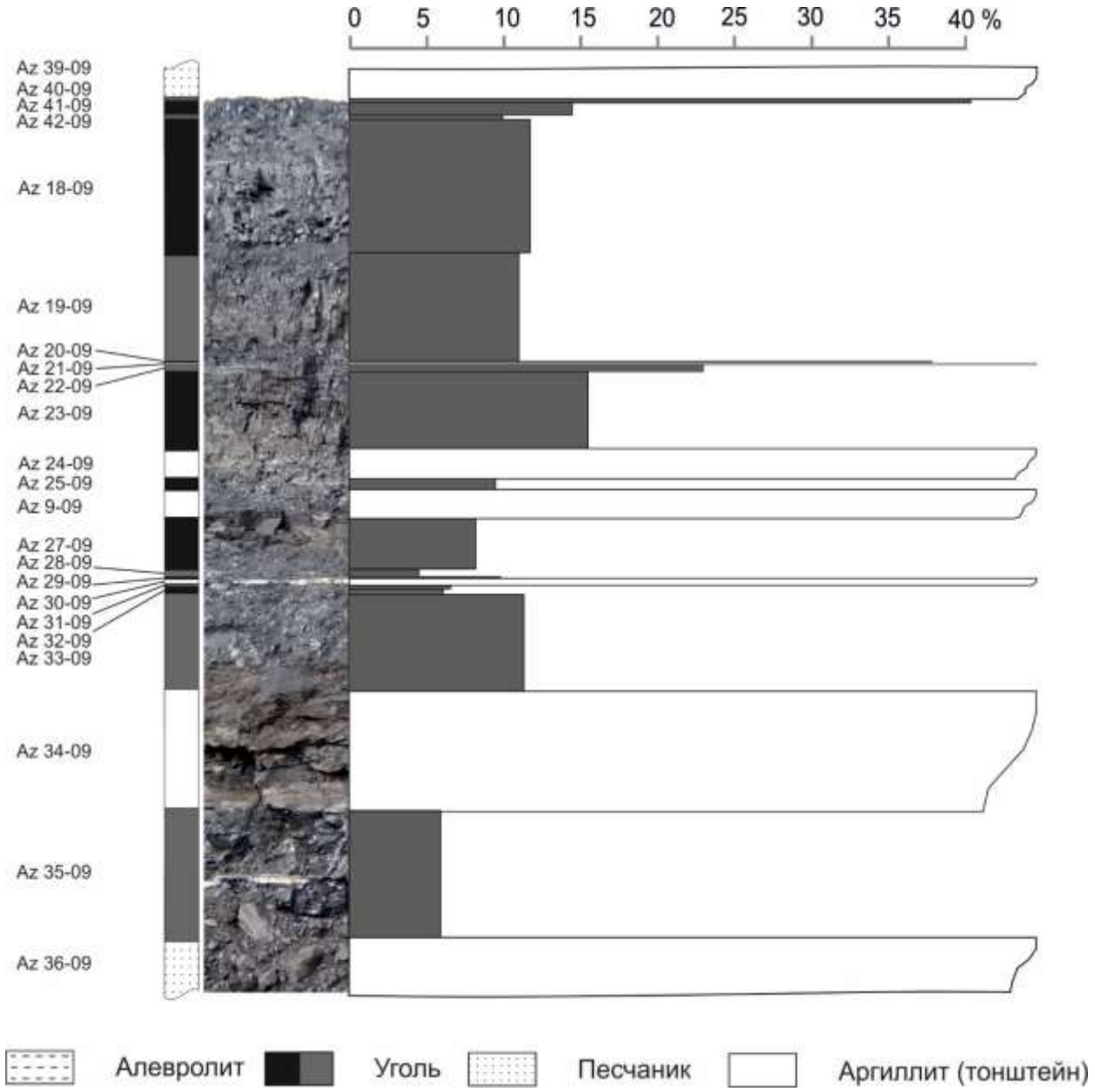


Рисунок 4.9. Зольность углей пласта II Азейского месторождения (сечение III)

Редкоземельные элементы.

LREE (La, Ce, Nd)

Среднее содержание La, Ce, Nd в бурых углях мира – 10±0.5, 22±1 и 11±1 г/т соответственно (Ketris, Yudovich, 2009).

Сумма легких редкоземельных элементов (La, Ce, Nd) в отдельных пробах угля достигает 385 г/т, а в золе – 2430 г/т. Значительная часть углей, обогащенных редкими землями, находится на контакте с тонштейнами и в прикровельной зоне пласта, где наблюдается окисленный уголь. Поскольку зольность углей Азейского

месторождения варьирует в довольно широких пределах, было принято решение оценивать распределение РЗЭ в разрезе пласта по золе угля.

Анализ распределения суммы редкоземельных элементов по золе угля в разрезе пласта показал более выраженное тяготение РЗЭ к приконтактным зонам тонштейнов. Сумма легких редкоземельных элементов в золе углей на контакте с тонштейнами достигает 1,5 кг/т. Из графика видно (Рисунок 4.10), что легкими лантаноидами в большей степени обогащены зоны над тонштейном, чем под ним. Особенностью угля над тонштейном является то, что в золе помимо частых находок монацита, обнаружено большое количество фосфатов редких земель, обогащенные торием (до ~15 % Th) и кальцием (см. главу 5.1.6 Лантаноиды).

Обогащение подстилающего тонштейн угля Fire Clay описано Хауэром (Hower, 1999). Так, в угле, подстилающем тонштейн, концентрация редких земель (Y+ΣREE) достигает 4198 г/т (в золе) в сравнении с 565 г/т (макс.) для тонштейна. Автор предположил, что редкие земли выщелачиваются с подземными водами и переотлагаются в монацит и Y-содержащие кальциевые фосфаты. Следует отметить, что в угле, перекрывающем тонштейн, концентрация суммы РЗЭ достигают 2380 г/т, что автор никак не обсуждает, очевидно, что в углях Fire Clay наблюдается обогащение как перекрывающего, так и подстилающего тонштейн угля, аналогично нашим результатам.

Особое внимание на себя обращает обогащение прикровельной части пласта, где угли на ближайших 15 сантиметрах от контакта окислены, а концентрация легких редких земель в них достигает 2430 г/т. По всей видимости это связано с гипергенным обогащением углей в эпигенетический период.

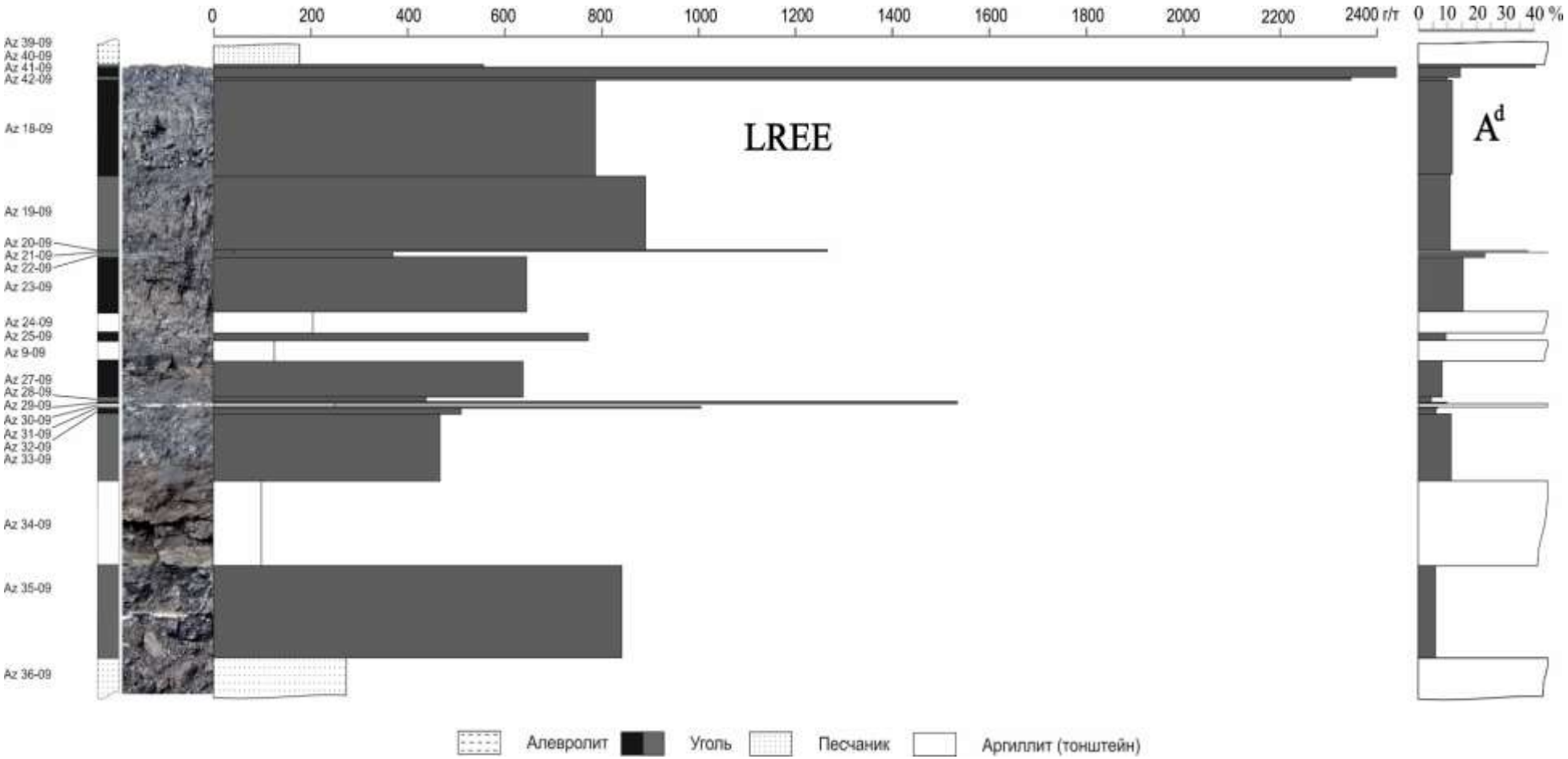


Рисунок 4.10 Распределение суммы легких редкоземельных элементов в разрезе пласта.

Была проведена оценка корреляции между торием и церием. Результаты демонстрируют то, что по пласту II корреляция не значимая – 0,25 (Таблица 4.4), а в пласте «Верхний» корреляция более выраженная (Рисунок 4.11). Согласно (Беус и Григорян, 1975) для выборки 35 проб критическим значением коэффициента корреляции является 0,3246. То есть, для пласта II корреляция между торием и церием (0,25) является незначимой, либо вообще отсутствует. Такая корреляция наблюдается как для угля, так и для золы угля. Для пласта «Верхний» корреляция не оценивалась, так как по нему отобрано 12 проб, из которых только 7 проб угля. Для семи проб значимым коэффициентом корреляции считается значение 0,7545, то есть выборка слишком мала для статистической оценки.

Наличие корреляции между Th и Ce в углях и золах углей могло бы указать на присутствие минеральных фаз фосфатов редких земель, так как все они содержат в своем составе торий. В нашем случае отсутствие корреляции позволяет предположить наличие другой фазы-концентратора редкоземельных элементов, а именно – фтор-карбонатную фазу, которая считается превалирующей среди минеральных фаз для редкоземельных элементов согласно данным электронной микроскопии (см. главу 5.1.6 Лантаноиды).

В угле наблюдается положительная корреляция между редкоземельными элементами и зольностью (Таблица 4.4), тогда как в золе угля корреляция с зольностью отсутствует (Таблица 4.5), либо наблюдается отрицательная корреляция. Наблюдается рост отрицательной корреляции от легких редкоземельных элементов к тяжелым.

Положительная корреляция редкоземельных элементов с зольностью (в угле) могла бы означать то, что редкоземельные элементы попали в болото вместе с терригенной взвесью, которая слагает основную долю золы (Таблица 4.4). Отсутствие корреляции редкоземельных элементов с зольностью (в золе угля) демонстрирует, что вклад терригенной составляющей в концентрировании редкоземельных элементов в угле не велик.

Роль терригенной золы уменьшается в направлении от легких редкоземельных (0,09) элементов к тяжелым, где наблюдается сильная обратная корреляция (до -0.62). Постепенное уменьшение корреляции от легких редких земель к тяжелым отражает уменьшение вклада терригенной составляющей от легких редких земель к тяжелым, где вклад неорганического вещества отсутствует полностью, исходя из сильной отрицательной корреляции (-0.62).

Корреляция легких редких земель с зольностью на уровне нуля (в золе), а также не выраженная корреляция между легкими редкими землями и тяжелыми говорит о разном источнике поступления этих групп элементов (Таблица 4.5). Если тяжелые редкоземельные элементы демонстрируют полное отсутствие связи с зольностью (неорганическим веществом), то легкие редкоземельные элементы демонстрируют незначительный вклад терригенного вещества в концентрировании. Также корреляция между зольностью и содержанием легких РЗЭ на уровне нуля говорит о том, что редкоземельные элементы не находятся в алюмосиликатах, которые слагают основную массу терригенной золы. То есть редкоземельные элементы находятся главным образом в органической, либо микроминеральной форме (карбонаты, оксиды?).

Таблица 4.4. Корреляция для элементов в угле пласта II

	Ad	Na	Ca	Sc	Cr	Fe	Co	Zn	As	Br	Rb	Cs	Ba	Hf	Ta	Au	Sb	La	Ce	Nd	Eu	Sm	Tb	Yb	Lu	U	Th
Ad	1																										
Na	0,22	1																									
Ca	0,51	0,12	1																								
Sc	0,08	0,00	0,30	1																							
Cr	**0,65**	-0,05	**0,70**	**0,64**	1																						
Fe	0,57	-0,12	**0,88**	0,35	**0,79**	1																					
Co	-0,05	-0,17	-0,16	-0,01	-0,06	0,04	1																				
Zn	0,45	-0,21	0,73	0,23	0,63	0,70	0,08	1																			
As	0,35	-0,37	**0,66**	0,02	0,48	**0,77**	0,20	**0,71**	1																		
Br	-0,06	0,18	-0,03	-0,39	-0,17	-0,07	0,18	-0,04	0,05	1																	
Rb	0,87	0,15	0,27	0,10	0,60	0,38	-0,02	0,26	0,15	-0,21	1																
Cs	0,82	0,18	0,19	-0,09	0,31	0,24	0,13	0,34	0,22	-0,19	0,81	1															
Ba	0,38	0,16	0,30	0,05	0,36	0,26	-0,06	0,11	0,00	-0,11	0,50	0,24	1														
Hf	-0,14	-0,03	-0,08	0,10	0,03	-0,13	-0,14	-0,28	-0,06	-0,26	-0,03	-0,12	0,01	1													
Ta	0,25	0,18	0,10	0,08	0,26	0,07	0,04	-0,09	-0,07	0,12	0,19	0,02	0,20	**0,67**	1												
Au	**0,73**	0,37	0,30	0,30	0,48	0,32	-0,01	0,18	0,08	**-0,34**	0,69	0,67	0,13	-0,03	0,05	1											
Sb	-0,14	0,07	-0,02	0,26	0,07	-0,04	0,50	-0,01	-0,11	0,12	-0,04	-0,12	0,35	-0,09	0,08	-0,13	1										
La	**0,82**	0,31	0,30	0,10	0,44	0,32	-0,09	0,21	0,12	-0,26	0,74	0,79	0,21	0,04	0,17	**0,87**	-0,13	1									
Ce	**0,83**	0,27	0,35	0,10	0,48	0,37	-0,10	0,27	0,16	-0,26	0,77	0,80	0,25	0,00	0,13	**0,86**	-0,11	**0,99**	1								
Nd	**0,72**	0,27	0,26	0,07	0,36	0,27	0,02	0,25	0,16	-0,16	0,57	0,74	0,13	0,02	0,15	**0,75**	-0,02	**0,94**	**0,93**	1							
Eu	**0,80**	0,29	0,34	0,29	0,54	0,36	-0,05	0,26	0,12	**-0,35**	0,73	0,74	0,25	0,04	0,16	**0,92**	-0,09	**0,96**	**0,95**	**0,90**	1						
Sm	**0,82**	0,31	0,35	0,15	0,47	0,36	-0,03	0,28	0,15	-0,27	0,74	0,79	0,28	-0,02	0,14	**0,88**	-0,04	**0,98**	**0,98**	**0,94**	**0,98**	1					
Tb	**0,68**	0,38	0,37	0,37	0,53	0,33	0,08	0,23	0,10	-0,20	0,61	0,61	0,35	0,03	0,20	**0,81**	0,26	**0,86**	**0,84**	**0,86**	**0,91**	**0,90**	1				
Yb	0,51	0,28	0,42	0,53	0,59	0,39	0,37	0,32	0,12	-0,15	0,47	0,40	0,44	0,04	0,33	0,58	0,58	0,56	0,55	0,58	**0,66**	**0,64**	**0,86**	1			
Lu	0,44	0,27	0,44	0,53	0,57	0,40	0,40	0,35	0,15	-0,04	0,37	0,31	0,40	-0,03	0,28	0,50	0,61	0,47	0,46	0,53	0,58	0,56	**0,81**	**0,98**	1		
U	0,25	0,21	0,33	0,40	0,42	0,24	0,17	0,16	0,14	-0,12	0,24	0,21	0,43	0,42	0,49	0,21	0,63	0,30	0,29	0,38	0,32	0,35	0,58	**0,73**	**0,70**	1	
Th	0,31	-0,02	0,43	0,43	0,62	0,43	-0,10	0,19	0,29	-0,13	0,28	0,06	0,25	**0,74**	**0,78**	0,15	0,09	0,26	0,25	0,23	0,28	0,24	0,34	0,43	0,39	**0,67**	1

Таблица 4.5. Корреляция для элементов в золе угле пласта II

	Ad	Na	Ca	Sc	Cr	Fe	Co	Zn	As	Rb	Sr	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	Au	La	Ce	Nd	Eu	Sm	Tb	Yb	Lu	U	Th
Ad	1																										
Na	-0,36	1																									
Ca	-0,55	0,14	1																								
Sc	-0,65	0,36	0,62	1																							
Cr	-0,41	0,26	0,73	**0,85**	1																						
Fe	-0,18	-0,09	0,73	0,22	0,44	1																					
Co	-0,59	0,76	0,39	**0,67**	0,52	0,15	1																				
Zn	0,17	0,17	0,13	-0,36	-0,07	0,23	-0,01	1																			
As	0,22	-0,18	0,13	-0,26	0,06	0,56	-0,24	0,34	1																		
Rb	0,70	-0,11	-0,32	-0,38	-0,17	-0,23	-0,29	0,20	0,07	1																	
Sr	0,05	-0,01	-0,36	-0,08	-0,24	-0,27	-0,07	-0,29	0,16	-0,17	1																
Sb	-0,36	0,81	0,24	0,48	0,38	0,01	0,85	0,15	-0,31	-0,20	-0,16	1															
Cs	0,63	-0,13	-0,55	-0,55	-0,46	-0,38	-0,40	0,20	0,26	0,68	0,13	-0,30	1														
Ba	-0,42	0,09	0,29	0,49	0,28	0,00	0,45	-0,26	-0,52	-0,38	-0,23	0,46	-0,57	1													
Hf	-0,48	0,15	0,59	**0,63**	**0,66**	0,19	0,42	-0,35	-0,23	-0,05	-0,25	0,18	-0,45	0,38	1												
Ta	-0,32	0,45	0,33	0,36	0,37	0,04	0,48	-0,14	-0,35	-0,02	-0,34	0,47	-0,40	0,42	**0,72**	1											
Au	-0,41	-0,06	0,45	**0,65**	0,53	0,12	0,21	-0,37	-0,28	-0,17	-0,12	-0,01	-0,37	0,47	0,58	0,43	1										
La	0,09	-0,13	0,12	0,04	0,10	-0,09	-0,04	0,04	-0,28	0,15	-0,13	0,03	-0,04	0,41	0,34	0,46	0,44	1									
Ce	0,08	-0,02	0,01	0,00	-0,08	-0,27	-0,02	-0,04	-0,52	0,19	-0,16	0,11	0,00	0,45	0,25	0,43	0,38	**0,88**	1								
Nd	-0,12	0,13	0,16	0,26	0,19	-0,05	0,34	0,10	-0,36	-0,02	0,00	0,30	-0,20	0,47	0,28	0,39	0,42	**0,81**	**0,76**	1							
Eu	**-0,41**	0,05	0,43	**0,63**	0,53	-0,02	0,32	-0,22	-0,42	-0,15	-0,11	0,17	-0,39	0,58	**0,64**	0,46	**0,78**	**0,68**	**0,63**	**0,70**	1						
Sm	**-0,32**	0,26	0,41	0,52	0,44	0,02	0,48	-0,03	-0,45	-0,11	-0,21	0,48	-0,32	**0,67**	0,53	**0,62**	**0,62**	**0,81**	**0,77**	**0,86**	**0,85**	1					
Tb	**-0,51**	0,63	0,43	**0,72**	0,52	0,07	**0,81**	-0,07	-0,47	-0,28	-0,12	**0,80**	-0,45	**0,66**	0,42	**0,60**	0,54	0,37	0,41	**0,62**	**0,63**	**0,81**	1				
Yb	**-0,59**	0,74	0,52	**0,79**	**0,67**	0,14	**0,93**	-0,03	-0,37	-0,26	-0,21	**0,88**	-0,49	0,52	0,55	**0,61**	0,36	0,13	0,16	0,42	0,50	**0,65**	**0,90**	1			
Lu	**-0,62**	0,68	0,57	**0,83**	**0,70**	0,17	**0,92**	-0,03	-0,34	-0,29	-0,20	**0,84**	-0,52	0,53	0,55	0,51	0,35	0,06	0,09	0,38	0,52	**0,60**	**0,86**	**0,98**	1		
U	**-0,54**	0,64	0,57	**0,74**	**0,70**	0,18	**0,82**	-0,10	-0,30	-0,15	-0,29	**0,78**	-0,43	0,50	**0,72**	**0,74**	0,39	0,19	0,18	0,34	0,48	**0,64**	**0,80**	**0,93**	**0,90**	1	
Th	**-0,49**	0,24	0,64	**0,67**	**0,72**	0,25	0,48	-0,29	-0,20	-0,08	-0,32	0,31	-0,50	0,43	**0,97**	**0,79**	0,58	0,34	0,24	0,28	**0,62**	0,58	0,51	**0,63**	**0,62**	**0,81**	1

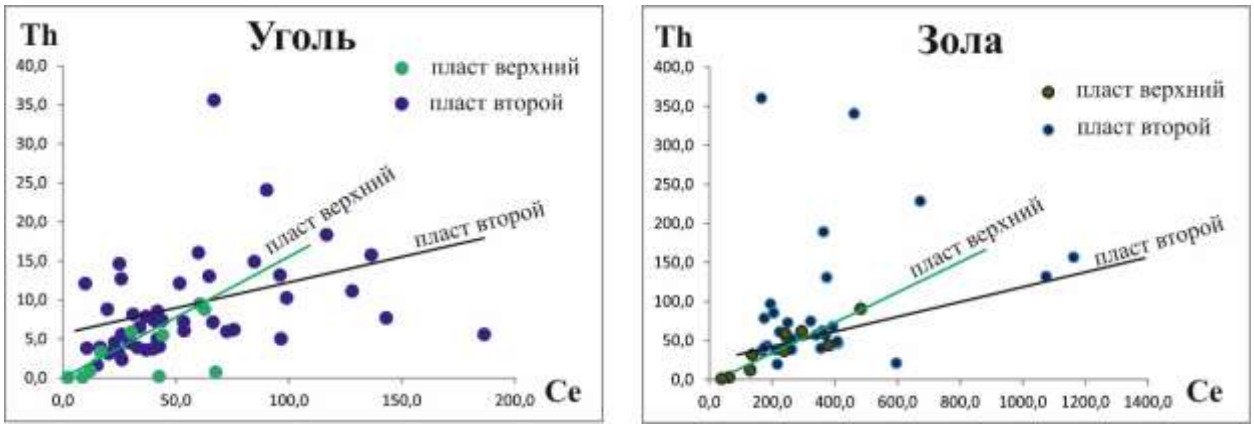


Рисунок 4.11. Диаграмма корреляции тория и церия в пластах «Верхний» и «Второй» Азейского месторождения, г/т

MREE (Sm, Eu)

Кларк Sm и Eu в бурых углях мира составляет 1.9±0.1 и 0.50±0.02 г/т соответственно (Ketris, Yudovich, 2009).

Среднее содержание Sm и Eu в углях Азейского месторождения 4,31 и 0,98 г/т соответственно. Таким образом, содержание самария превышает кларк для бурых углей в 2,27 раза, а европий в ~2 раза. Наглядно видно, что угли месторождения обогащены средними РЗЭ в сравнении с кларком. В золе угля обогащение становится еще более проявленным, концентрации средних РЗЭ превышают кларк для зол углей более чем в 3 раза.

Анализ распределения суммы средних РЗЭ в разрезе пласта (по золе) показал, что угли обогащены довольно равномерно (Рисунок 4.12). Возле тонштейнов наблюдается обогащение, однако его нельзя назвать значительным. Обращает на себя внимание обогащение окисленного прикровельного угля, концентрация суммы средних РЗЭ в котором достигает 135 г/т.

Из имеющихся данных можно сделать вывод: Угли месторождения обогащены СРЗЭ более чем в 2 раза в сравнении с кларком для бурых углей. Обогащение средними РЗЭ шло в период накопления торфяной залежи. Поступление РЗЭ в торфяник шло, вероятно, за счет инфильтрации кислых вод, либо вод с терригенной взвесью. О таком характере накопления средних РЗЭ говорит их равномерное распределение по всей мощности угольного пласта. Сумма

редких земель у кровли, почвы и в центре пласта практически одинаковая, несмотря на то, что в пласте встречаются неугольные прослои мощностью до 1 м. Это говорит о том, что источник средних РЗЭ на всем протяжении формирования торфяника был один.

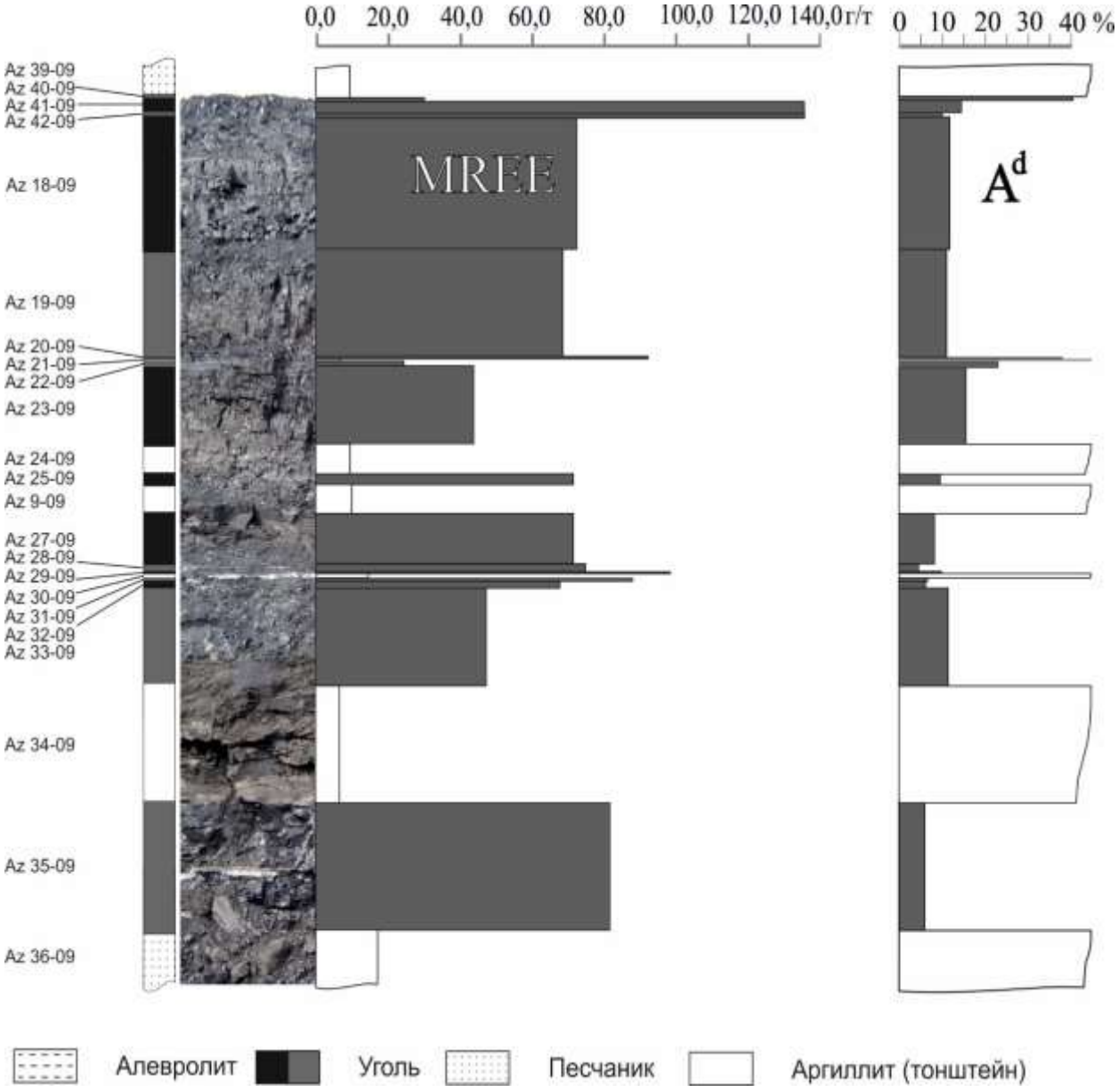


Рисунок 4.12. Распределение суммы MREE в разрезе пласта в золе угля

HREE (Yb, Lu)

Кларк Yb и Lu в бурых углях мира составляет 1.0±0.05 и 0.19±0.02 г/т соответственно (Ketris, Yudovich, 2009).

Среднее содержание иттербия в углях Азейского месторождения 2,97 г/т. То есть концентрация иттербия в углях Азейского месторождения превышает кларк для бурых углей в три раза.

Сопоставление концентрации иттербия в золе угля с минимальными содержаниями малых элементов, представляющими интерес для возможного промышленного извлечения, показало, что содержание иттербия в золе углей превышает порог в 4,5 раза, а по отдельным аномальным пробам наблюдается превышение до ~16 раз.

Анализ распределения суммы тяжелых редкоземельных элементов в разрезе пласта показал, что обогащаются главным образом припочвенная и прикровельная части, несмотря на то, что припочвенный уголь отбирался с метрового интервала. Такой характер обогащения принято называть законом Зильберминца. Стоит отметить, что прикровельный уголь обогащен больше, чем припочвенный, это может быть связано с тем, что имело место гипергенное обогащение углей, так как прикровельные угли окислены. Выражено это обогащение гораздо слабее, чем в случае с легкими редкими землями. Также несколько обогащенным оказался уголь, находящийся на контакте с тонштейном Аз 21-09, но этот уголь характеризуется очень высокой зольностью (Ad=38,1%), поэтому зола этого угля является самой бедной тяжелыми редкими землями среди углей пласта II. В остальном угли характеризуются довольно выдержанными содержаниями суммы HREE на всей мощности пласта.

Более выраженной картина обогащения становится при изучении распределения HREE в разрезе пласта II в золе угля (Рисунок 4.13). Обогащение приконтактных зон пласта становится еще более проявленным, особенно для припочвенного угля. Связано это с тем, что при довольно высокой концентрации

суммы HREE (5,94 г/т) зольность припочвенного угля составляет всего 6%. Кроме этого наблюдается повышенные концентрации HREE на контакте с тонштейнами.

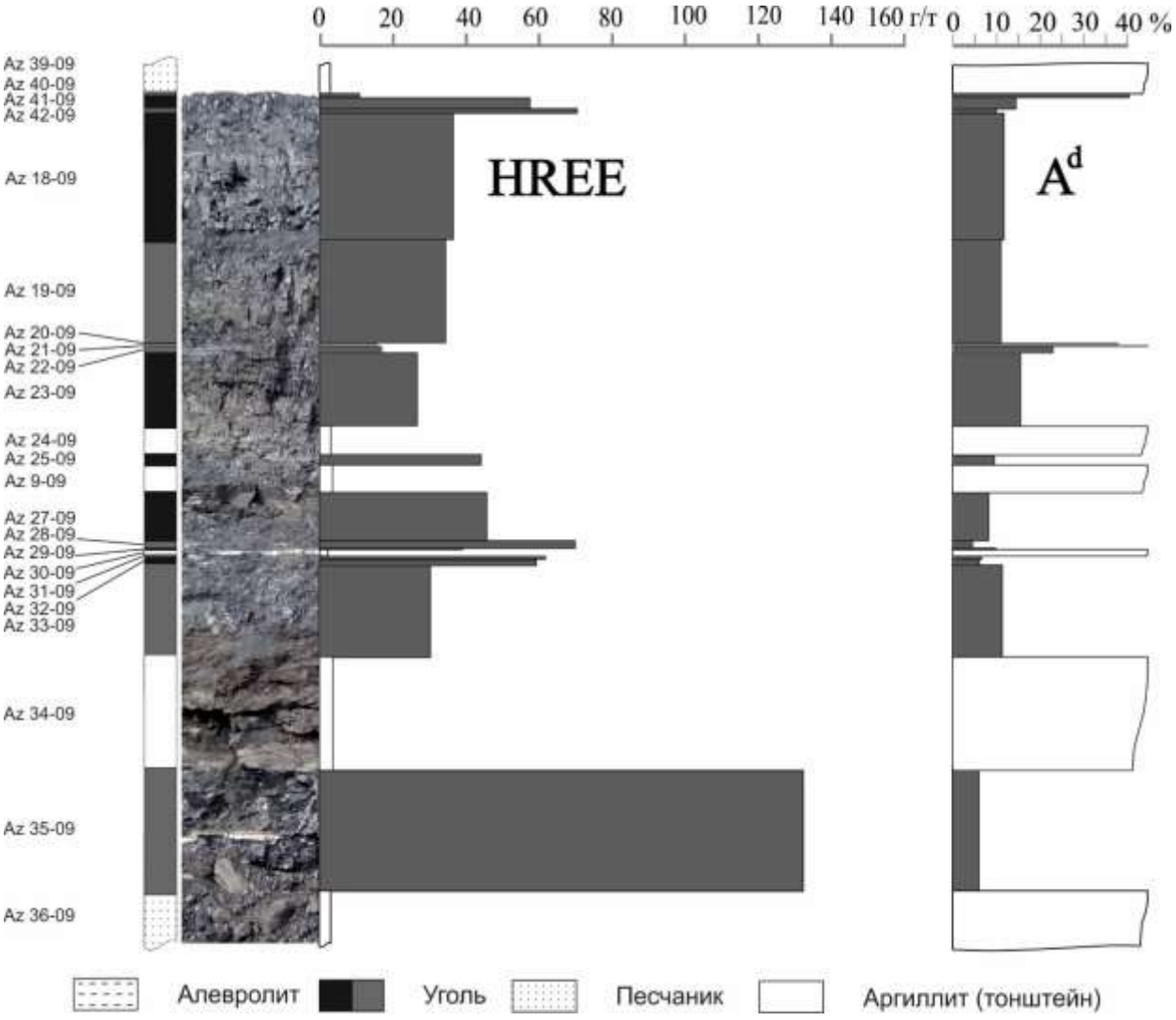


Рисунок 4.13. Распределение суммы HREE в разрезе пласта II в золе угля

Генетические типы обогащения углей редкоземельными элементами

В.В. Серединым (Seredin, Dai, 2012) была предложена методика определения генетического типа обогащения угольных месторождений редкоземельными элементами. Суть методики состоит в нормировании концентраций редкоземельных элементов в золе углей месторождения к кларку по Тейлору (UCC) (Тейлор, Мак-Леннан, 1988). В результате получаются диаграммы, демонстрирующие один из трех типов обогащения: легкими REE (L-тип), средними (M-тип), тяжелыми (H-тип) относительно кларка по Тейлору. Также есть четвёртый тип диаграммы, когда пропорции элементов в золе схожи с кларковыми – N-тип.

Согласно Середину (Seredin, 2012) все типы месторождений имеют свою природу обогащения:

Обогащение легкими REE (L-тип) может иметь терригенное или туфогенное происхождение. Обогащение происходит на стадии торфонакопления.

Обогащение средними REE (M-тип). Такой тип распределения REE может иметь три подтипа: 1) с сильным европиевым минимумом; 2) с сильным европиевым максимумом; 3) без европиевых аномалий. Все подтипы могут соответствовать каким-то определенным породам обогащенным редкими землями. Источником средних редкоземельных элементов могут быть кислые природные воды, кислые гидротермальные растворы, также причиной такого обогащения может быть повышенная сорбционная способность средних REE на гумусовом веществе в сравнении с другими редкими землями.

Обогащение тяжелыми REE (H-тип) такое распределение элементов может быть следствием обогащения углей природными водами, обогащенными тяжелыми редкоземельными элементами. Это могут быть морские воды, щелочные наземные воды, высоко углекислые холодные минеральные воды, низкотемпературные (130^{o}C) щелочные гидротермальные растворы, и высокотемпературные (>500^{o}C) вулканогенные флюиды (Seredin, 2012).

Помимо нормирования и выявления характера обогащения различных зон пласта параллельно будет оцениваться La/Yb отношение, которое будет расширять представление об источнике обогащения.

Для сравнения средние содержания редкоземельных элементов в золах углей Азейского месторождения были пронормированы к кларкам по Григорьеву (2003) и Тейлору (1988). В результате нормирования получилось, что угли месторождения относятся к H-типу (Рисунок 4.14), то есть к углям, обогащенным тяжелыми редкоземельными элементами. Оба графика продемонстрировали схожие результаты, за исключением смещенного максимума Кк в области тяжелых редких земель. Далее в работе будут приводиться только результаты нормирования к кларку Тейлора, как было предложено В.В. Серединым.

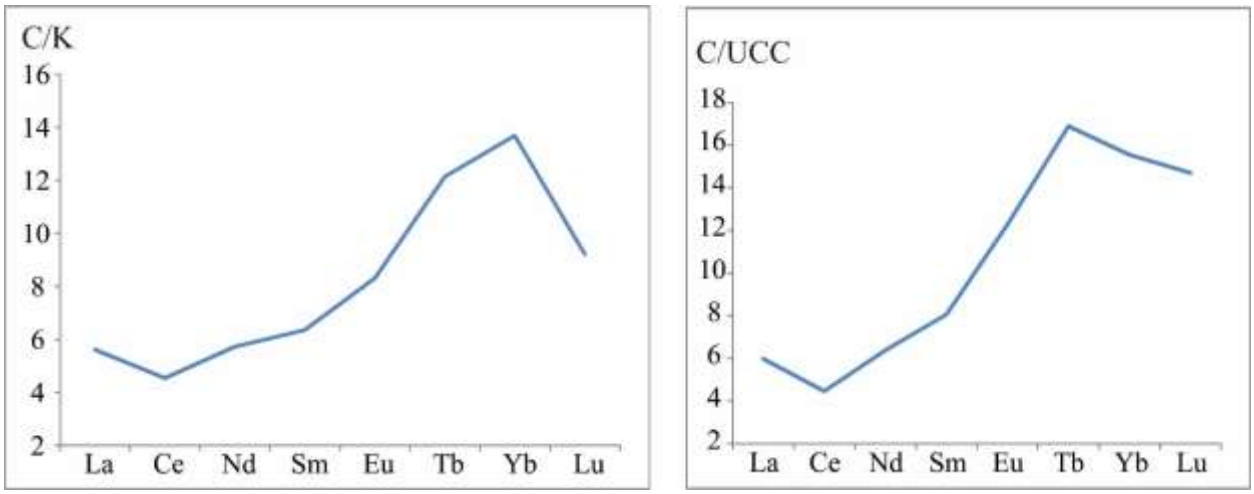


Рисунок. 4.14. Распределение редкоземельных элементов в золах углей Азейского месторождения нормированное к кларку Григорьева (слева) и Тейлора (справа)

La/Yb отношение в углях месторождения составляет ~6. Поскольку известно, что тяжелые редкоземельные элементы лучше мигригуют в растворах, чем легкие, такое отношение говорит в пользу превалирующего терригенного привноса. В случае с углями Азейского месторождения это говорит скорее не о привносе редкоземельных элементов со взвесью, а о вкладе пирокластики в обогащение пласта. В пласте II выявлено 4 тонштейна, имеющих мощность от 1 м до 20 см. Весьма вероятно и то, что в пласте присутствует и рассеянная пирокластика, растворившаяся в среде торфяника из-за малых объемов исходного вещества (туфов).

В золе углей месторождения наблюдается цериевая аномалия (цериевый минимум). Наличие этой аномалии в углях на всей мощности пласта говорит о том, что подобная аномалия была в породах из области питания, либо в водах, питающих торфяное болото.

Цериевый минимум применительно к водам описан в работе Seto и Akagi (2008). Авторы приводят один из следующих механизмов формирования цериевого минимума в водах: 1) адсорбция Ce (III) и других лантаноидов (III) на поверхности оксидов (гидрокисдов) железа и марганца; 2) Окисление Ce (III) до Ce (IV) из-за поверхностного катализа на частицах марганца в виде реакции $Ce^{3+} + MnO_2 \rightarrow CeO_2 + Mn^{3+}$, такая же реакция происходит на поверхности оксидов железа; 3)

селективная десорбция лантаноидов (III) без новообразованного Ce (IV) в результате изменения физико-химических условий в воде.

Ю. Н. Водяницким (2012), в обзорной статье по фракционированию лантаноидов в почвах и породах, приводятся примеры Fe- и Fe-Mn оксидов (гидроксидов), имеющих выраженные аномалии церия (максимумы). В этой же статье приводятся примеры горизонтов почв, содержащих Fe- и Fe-Mn оксиды, в которых также наблюдается цериевый максимум. Цериевые минимумы выделяются в вышележащих горизонтах (подзолистых почвах и в элювиальных горизонтах).

Припочвенный уголь. Самое ярко выраженное распределение REE в углях месторождения, относящееся к H-типу, наблюдается в припочвенной части пласта II (Рисунок 4.15). Оно отмечено в противоположных сечениях (I и IV). Как описывалось ранее, это вероятно связано с инфильтрацией вод, богатых тяжелыми REE в период торфонакопления. Обе пробы припочвенного угля отобраны в южной части месторождения. Расстояние между сечениями ~600м.

La/Yb отношение в золе приконтактных углей составляет 1,8 и 2,0. Такое отношение демонстрирует обогащение припочвенных зон угля растворами, обогащенными редкоземельными элементами. Не исключено, что имело место выщелачивание редкоземельных элементов из почвы пласта.

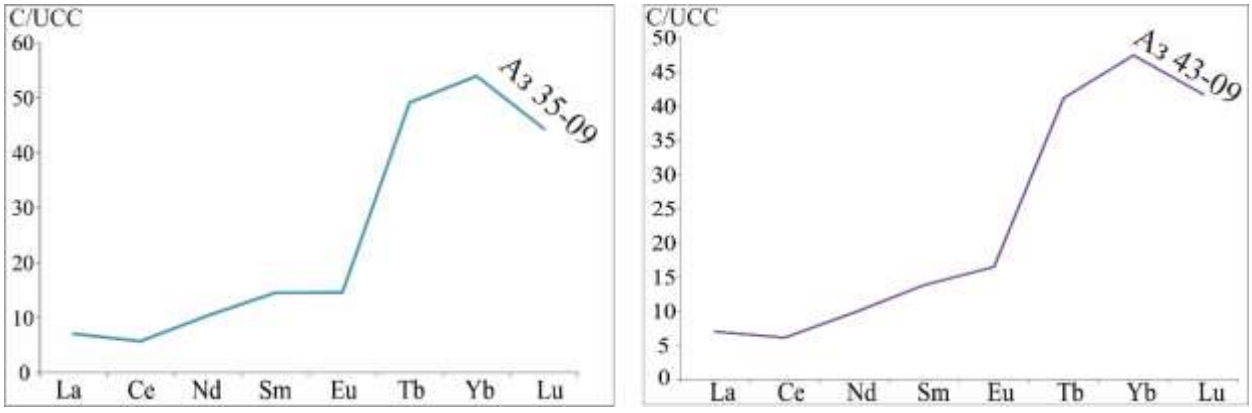


Рисунок. 4.15. Распределение редкоземельных элементов в золах припоченного угля Азейского месторождения

Прикровельный уголь. Пробы прикровельного угля, взятые для расчётов находятся не на контакте с кровлей, а на удалении в нескольких сантиметрах, так как угли на непосредственном контакте – окисленные, и будут рассмотрены далее.

Обращает на себя внимание прикровельный уголь в разных сечениях. Сечения располагаются на расстоянии 580 и ≥800 м друг от друга. Все пробы показывают приблизительно одинаковый характер распределения редкоземельных элементов. Однако на самом северном сечении в прикровельном угле наблюдается сильно выраженный цериевый минимум, который постепенно уменьшается в направлении юга (Рисунок 4.16). Тут же наблюдаются европиевые максимумы, самый сильный из которых отмечается в южном сечении.

Также в направлении с северо-запада на юго-восток наблюдается и снижение зольности (23,4 – 12,2 – 11,8%%) – еще один косвенный признак того, что определенная доля легких редкоземельных элементов поступала в торфяник с терригенной взвесью обедненной церием. Гранитоидный массив Протеросаяна может быть источником редкоземельных элементов, не смотря на значительную удаленность от месторождения.

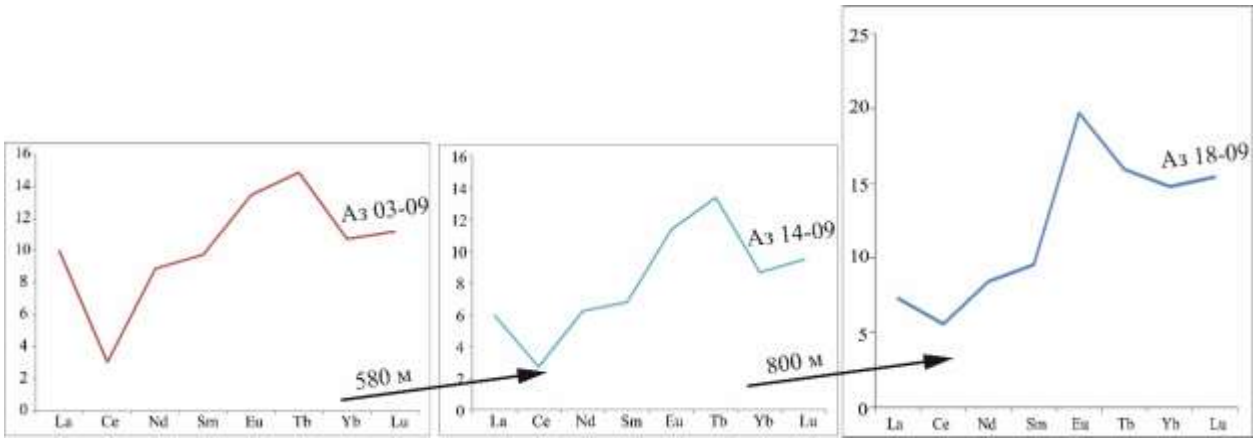


Рисунок. 4.16. Распределение редкоземельных элементов в золах прикровельного угля Азейского месторождения

La/Yb отношение в прикровельном угле 12.7, 9.4, 6.7, что демонстрирует сильную связь редкоземельных элементов с неорганикой, поскольку высокие значения La/Yb отношения отражают вклад терригенной (неорганической) составляющей в накоплении легких рекоземельных элементов. Это может быть

объяснено сильным обогащением торфяной залежи взвесью в период трансгрессии (водоема?). В подтверждение терригенного привноса говорит и то, что в пробе с самым высоким La/Yb (Аз 3-09) самая высокая зольность (23.4%) среди трех взятых для расчётов проб.

Уголь в зоне гипергенеза. Окисленный уголь демонстрирует М-тип распределения редкоземельных элементов (Рисунок 4.17). Наблюдаются минимумы по тербию и гольмию, а также слабо выраженный максимум по церию. Цериевая аномалия может быть следствием того, что обогащение торфа редкими землями могло происходить при инфильтрации кислых природных вод в эпигенетический период. Известно, что церий хорошо мигрирует в кислых водах, и осаждается в подщелочённой среде (Юдович, 2003). Возможно, церий мог вынестись кислыми водами в форме Ce-III из вышележащих песчаников и гидролизоваться, переотложившись в форме Ce-IV в карбонатах, или сорбировашись на окислах железа. Способность легких редких земель к образованию карбонатов обуславливается близостью их атомных радиусов (~0,182 нм) с атомным радиусом кальция (0,197 нм) (Shannon, Prewitt, 1970).

Возможно и то, что само органическое вещество угля (гуминовые кислоты) могло выступить в качестве геохимического (сорбционного) барьера.

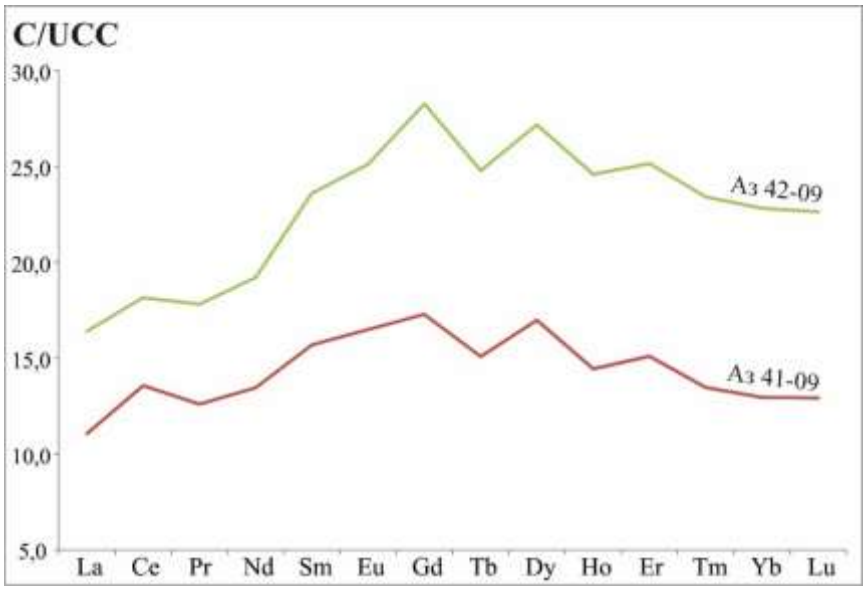


Рисунок. 4.17. Распределение редкоземельных элементов в золах окисленного угля Азейского месторождения

La/Yb в пробах окисленного угля составляет 15,0 и 10,4. Также демонстрируется сильная связь редкоземельных элементов с неорганикой. Однако это не исключает привноса редкоземельных элементов и с кислыми водами, что объяснило бы наличие цериевого максимума (Рисунок 4.17). В пробе Аз 41-09 на фоне средней зольности (Ad – 14.3) наблюдается La/Yb отношение выше, чем осадочной коре (15,0) (Тейлор, Мак-Леннан, 1988). В вышележащих светло-серых, зеленоватых песчаниках La/Yb отношение составляет 21,5, что вполне объясняет такие пропорции редкоземельных элементов в окисленном угле.

Уголь на контакте с тонштейнами. Угли над- и под тонштейном демонстрируют разную специализацию (Рисунок 4.18). В угле над тонштейном наблюдается обогащение средними редкоземельными элементами с максимумом по гадолинию, то есть наблюдается М-тип распределения. Уголь под тонштейном демонстрирует смешанный М-Н-тип распределения, то есть уголь обогащен средними и тяжелыми REE значительно сильнее, чем легкими.

Такой характер в поведении REE (Н-тип) может указывать как на вынос HREE вследствие переработки пеплов в агрессивной среде торфяника, так и на обогащение приконтактной зоны тонштейна в результате диагенеза и отжима вод из торфяника. М-тип в обеих пробах притонштейного угля объясняется как инфильтрацией кислых подземных вод, так и выносом элементов из тонштейна. Возможно, средние редкие земли сорбируются органикой (гумусовым веществом) лучше, чем остальные (Середин, 2012), поэтому при их наличии в тонштейне они могли, как выноситься с корнями растений, либо болотными водами в вышележащие горизонты, так и выноситься с гуминовыми кислотами в подстилающий торф. Концентрация средних REE в тонштейне, даже после переработки, довольно высока, и превышает кларк для кислых вулканитов по Григорьеву (2003) в ~2 раза.

Вызывает интерес сравнительная обедненность приконтактного угля легкими REE согласно диаграмме (Рисунок 4.18), поскольку в колонке пласта наблюдается явное обогащение притонштейновых зон суммой легких REE

(Рисунок 4.10). Скорее всего, это объясняется тем, что на фоне значительнейшего обогащения средними и тяжелыми редкоземельными элементами, аномалии легких REE менее значительны. Кроме того, известно, что легкие редкоземельные элементы растворяются хуже, чем средние и тяжелые, а соответственно и хуже мигрируют в растворенной форме.

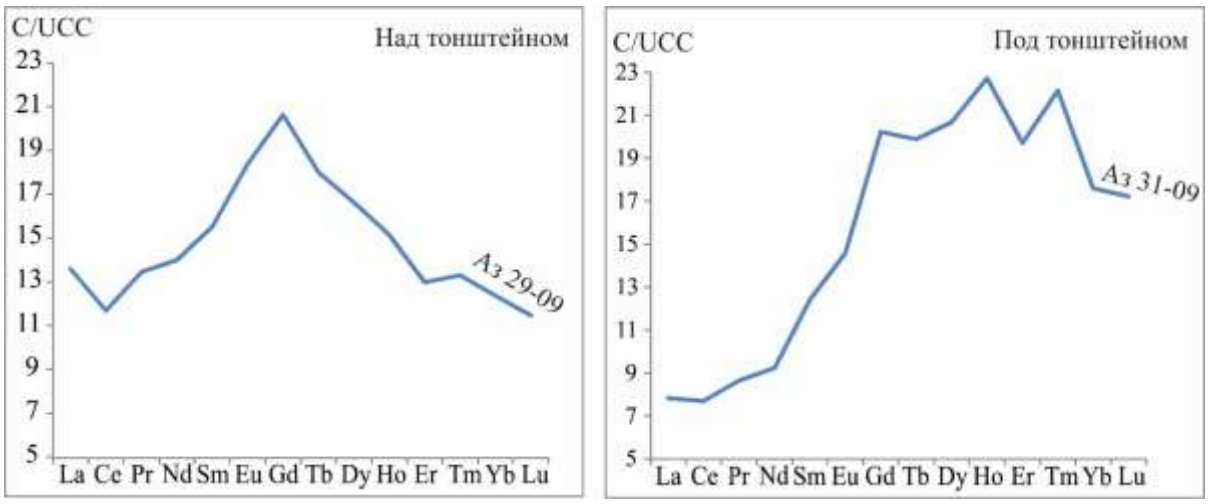


Рисунок. 4.18. Распределение редкоземельных элементов в золах угля на контакте с тонштейном

La/Yb отношение в приконтактных углях составляет 14,7 и 5,9. Исходя такого отношения получается, что перекрывающий тонштейн уголь обогащен редкоземельными элементами за счет неорганчиеского вещества, тогда как подстилающий тонштейн уголь также демонстрирует связь с неорганическим веществом. Разница в пропорциях La/Yb в перекрывающем и подстилающем угле также может объясняться миграцией тяжелых редких земель из тонштейна еще на стадии выпадения пеплов в торфяное болото.

Сам тонштейн обогащен легкими и средними REE в значительно большей степени, чем тяжелыми. Сравнительная обедненность тонштейна тяжелыми REE может быть связана с высоким их выносом в близлежащие горизонты, как упоминалось ранее. В пользу этого говорит и высокое La/Yb отношение в самом тонштейне (40,8). Еще одним подтверждением этого может служить диаграмма (Рисунок 4.19). Из графика видно, что притонштейновые угли в значительной мере обогащены HREE относительно тонштейна.

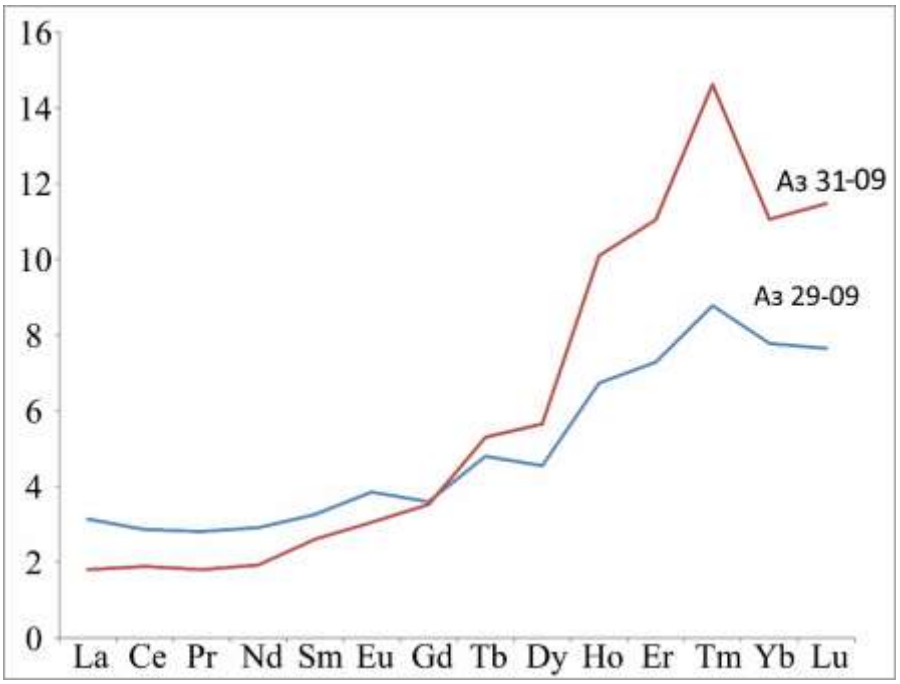


Рисунок 4.19. Распределение редкоземельных элементов золе притонштейнового угля нормированное к тонштейну

Было произведено сравнение концентраций РЗЭ в тонштейне с риолитом (Голубева, 2009), поскольку считается, что исходное вещество тонштейна было туфом риолитового состава (Арбузов и др., 2012, 2016). Нормированные к кларку Тейлора, кривые демонстрируют значительное обогащение тонштейна легкими РЗЭ в сравнении с риолитом (Рисунок 4.20). Концентрации некоторых тяжелых редких земель в тонштейне ниже, чем в риолите. Если предположить, что исходное вещество тонштейна (туфы) имело пропорции РЗЭ схожие с риолитом полярного Урала (Голубева, 2009), то наблюдается еще одно подтверждение того, что имел место значительный вынос тяжелых РЗЭ из тонштейна. Если же исходный материал имел ЛРЗЭ специализацию, то обогащение притонштейновых углей связано в большей степени с отжимом вод торфяника в стадию диагенеза, в ходе которого шло обогащение легко мобилизуемыми элементами зон на границе с водоупорными горизонтами.

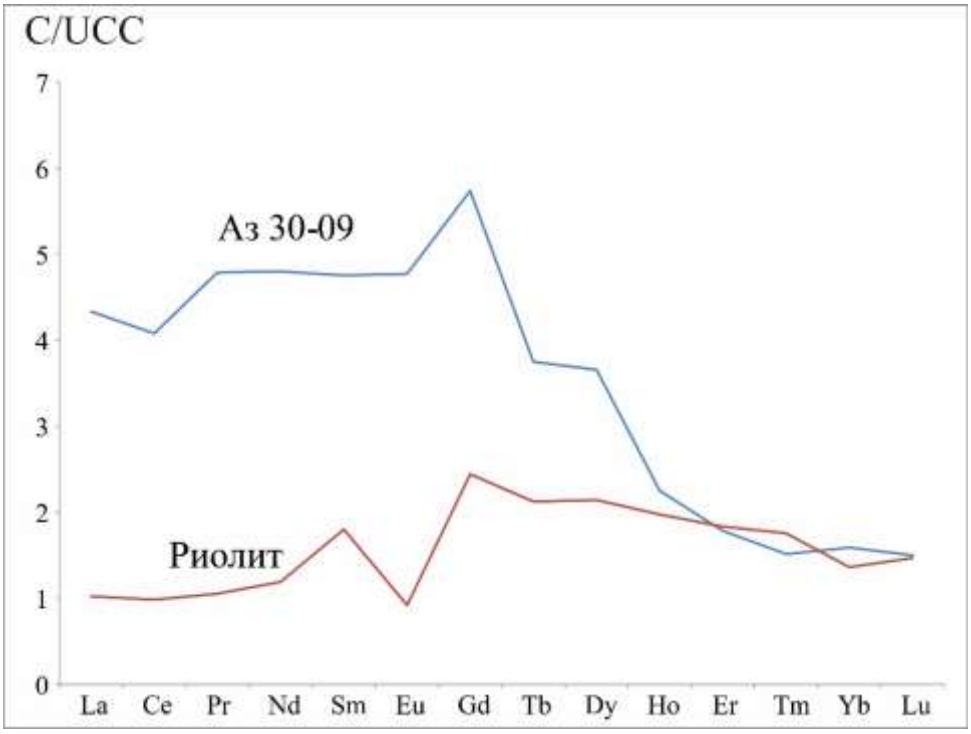


Рисунок 4.20. Распределение редкоземельных элементов в тонштейне (Аз 30-09) и риолите полярного Урала

Рядом авторов (Zelenski, 1985; Crowley, 1989; Hower, 1999; Dai, 2003b, 2010;) также было отмечено обогащение угля, подстилающего тонштейн, иттрием, цирконием и редкоземельными элементами.

Уголь вне контакта с прослоями. Были выделены три пробы золы угля, не находящегося в контакте с неугольными прослоями, после чего была проведена оценка распределения редкоземельных элементов. Все пробы демонстрируют M-H-тип распределения (Рисунок 2.21).

Обращает на себя внимание наличие цериевого минимума в двух пробах золы угля и наличие ниодимового минимума в третьей (Аз 4-09).

Все пробы имеют схожее La/Yb отношение 8,5, 9,2 и 9,8, также указывающее на вклад терригенного материала в концентрировании элементов в угле.

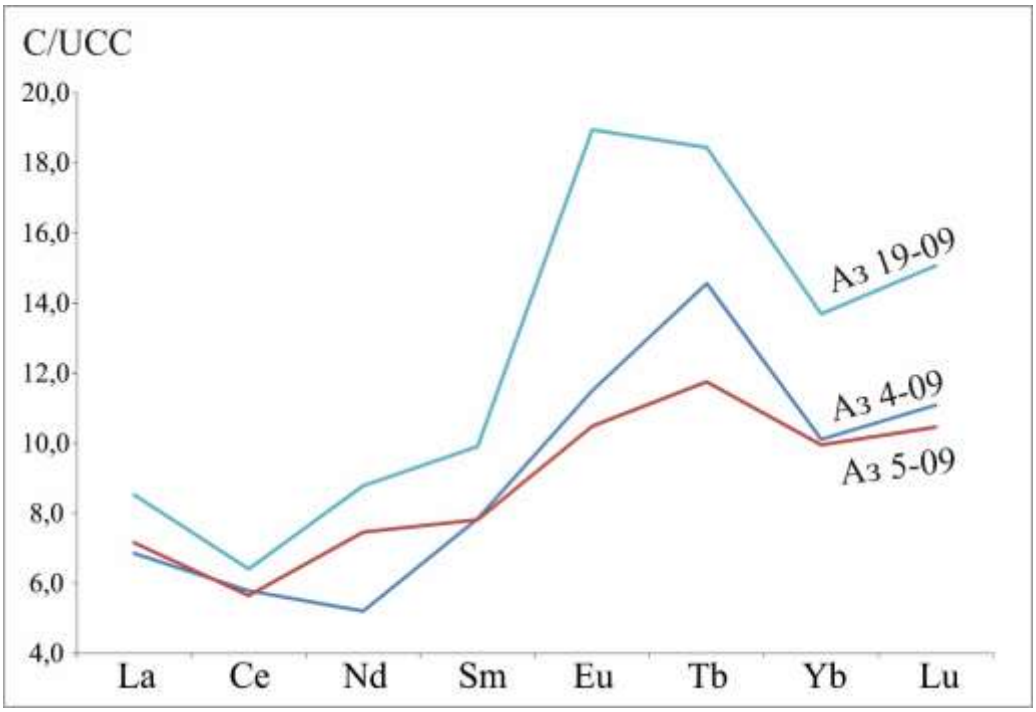


Рисунок 4.21. Распределение редкоземельных элементов в золах углей не контактирующих с породными прослоями

Не исключено обогащение углей за счет инфильтрации кислых вод богатых редкоземельными элементами. Отчасти на это указывает отсутствие корреляции между зольностью и содержанием РЗЭ в золе углей. Закисление природных вод возможно в том случае, если они обогатились сульфат-ионом за счет инфильтрации через породы богатые сульфидами (пирротин, пирит, марказит). В диссертации Е.А. Вах (2012) приводится пример состава рудничных вод Березитового месторождения, содержащих 14850 мг/л сульфат-иона. Концентрация редкоземельных элементов в этом растворе составляет 16118 мкг/л, при максимальной концентрации суммы РЗЭ в рудовмещающих породах – 292 г/т.

В случае обогащения вод углекислым газом, их способность мобилизовать редкие земли из минеральных соединений будет низкой. Так в подземных углекислых минеральных водах (Вах, 2012) максимальная концентрация суммы редкоземельных элементов достигала 25 мкг/л (м-е Нижние Лужки), при 162 г/т суммы редких земель во вмещающих породах. Таким образом, сумма РЗЭ в углекислых водах в 644 раза ниже концентрации редких земель в рудничных водах Березитового месторождения. Сравнение может быть некорректным из-за разных

концентраций редких земель в исходной породе, а также петрографического состава пород, но разница довольно представительна.

Отсюда следует, что метеоритные воды, способные обогащаться CO_2 из почв, не рассматриваются в качестве возможного источника LREE в прикровельных углях.

Обсуждение результатов РЗЭ

Анализ концентраций и распределения элементов в колонке пласта, а также La/Yb отношения, позволяет предположить, что некоторое обогащение редкими землями шло в период торфонакопления путем инфильтрации вод, содержащих терригенную взвесь. Источником редких земель могли быть гранитоиды Протеросаяна. Также предполагается определенный вклад кислых растворов, обогащенных редкоземельными элементами. На это указывает отсутствие корреляции между A^d и REE в золе угля.

Обогащение прикровельных зон угольного пласта (~1м) связано с обогащением торфяного болота взвесью в период затопления территории торфяного болота. Обогащение гипергенно-окисленного угля могло быть следствием инфильтрации вод в эпигенетический период. Наличие цериевого максимума в окисленном угле указывает на то, что Ce мог вынестись из вышележащих песчаников и переотложиться в виде карбонатов, либо сорбироваться на оксидах железа. Припочвенные угли очевидно обогатились тяжелыми редкоземельными элементами за счет выщелачивания элементов из подстилающих пород, а также инфильтрации растворов, обогащенных HREE. Отжим вод в период диагенеза, также мог привести к обогащению зон на контакте с водоупорными горизонтами.

Благородные металлы (Au, Ag)

В проанализированных пробах зол углей Азейского месторождения содержание Au варьирует от 0,003 до 0,15 г/т, и в среднем составляет 0,04 г/т. Это значение превышает кларк для зол бурых углей в 2 раз (Ketris, Yudovich, 2009). В угле содержание золота не превышает 0,015 г/т и в среднем составляет 0,003 г/т, что соответствует кларку.

Содержание серебра, как в углях, так и в золах углей ниже предела обнаружения.

Анализ распределения золота в разрезе пласта II (по золе) показал, что зоны обогащения золотом тяготеют к притонштейновым областям и приконтактным частям угольного пласта (почва, кровля). Содержание золота в тонштейнах выше, чем в углях на контакте, однако при анализе золы угля картина меняется. Концентрации золота в золе притонштейнового угля достигают 0,12 г/т в сравнении с 0,004-0,01 г/т в тонштейнах. Концентрация золота в золе постепенно понижается по мере отдаления от тонштейна. Так на интервале 7 см под одним из тонштенов концентрация золота в золе изменяется следующим образом: 120мг/т (0-2 см) – 105 мг/т (2-7см) – 56 мг/т (7-… см) (Рисунок 4.22). Кроме того, обогащение золотом наблюдается в окисленных углях прикровельной части пласта (первые 15 см от кровли). Таким образом, можно предположить, что основных источников обогащения золотом угля два: первый – пирокластический материал риолитового состава (тонштейны), второй – водные растворы, обогащенные золотом (инфильтрация в эпигенетический период). Притонштейновые и окисленные угли также характеризуется и максимальным количеством находок золото- и серебросодержащих частиц методом электронной микроскопии.

Концентрации серебра даже в золе угля оказались ниже предела обнаружения, но можно предположить такой же характер распределения, как и в случае с золотом, поскольку эти благородные металлы являются геохимически близкими. На частично схожий характер поведения золота и серебра также указывают находки интерметаллических соединений Au-Ag-Cu состава,

являющихся преобладающей минеральной формой нахождения золота в угле (см. 5.1.1 Благородные металлы). Однако выход элементов во фракции группового состава угля указывает на различие их форм нахождения.

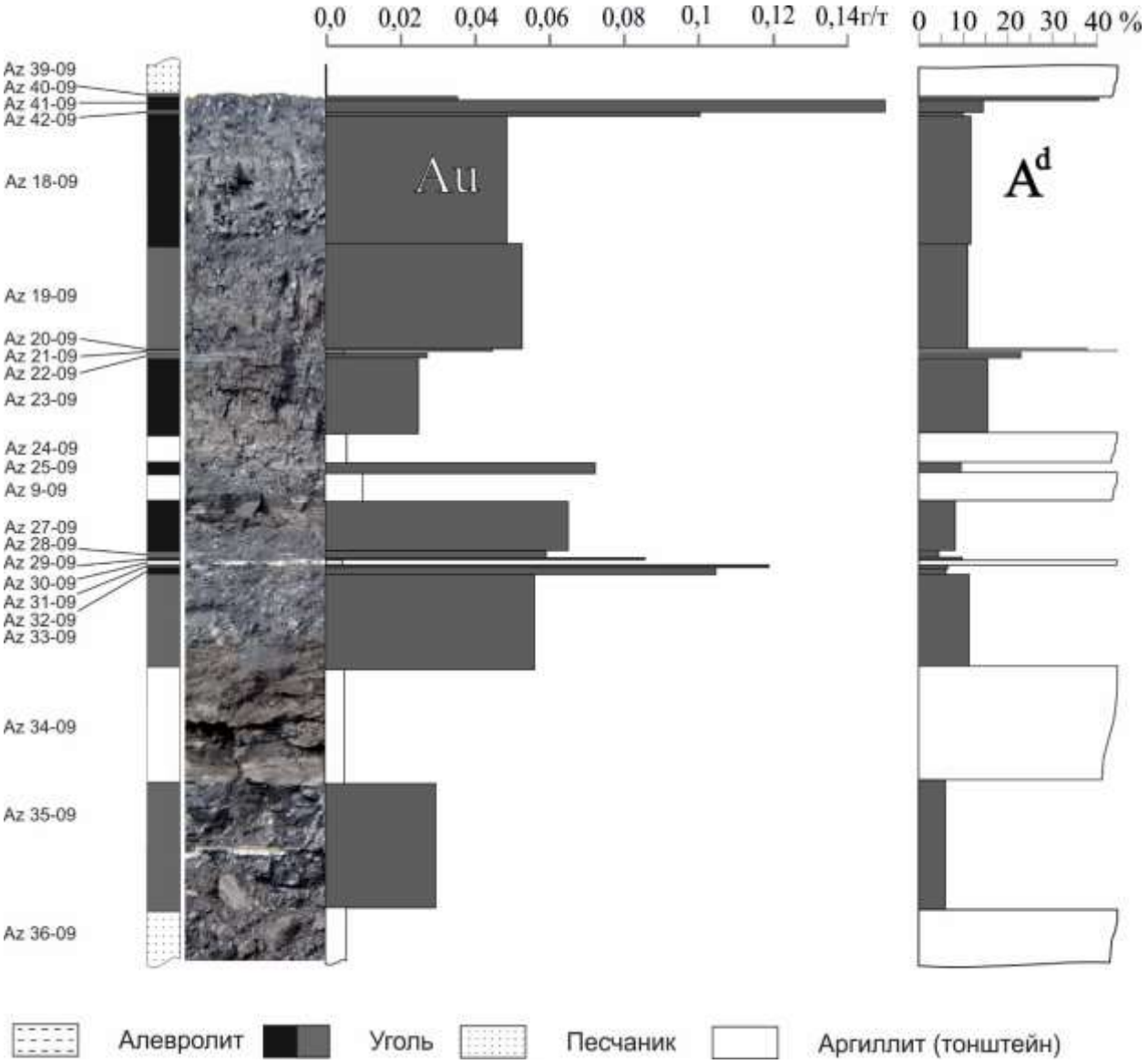


Рисунок 4.22. Распределение золота в разрезе угольного пласта (зола угля)

Скандий

Среднее содержание скандия в углях Азейского месторождения 13,5 г/т. Это значение превышает кларк для бурых углей по Я.Э. Юдовичу более чем в 3.5 раза (Ketris, Yudovich, 2009). Концентрация скандия в золе угля составляет 147 г/т, что превышает кларк для золы бурых углей более, чем в 6 раз. Как упоминалось ранее, такие аномальные концентрации скандия превышают возможные промышленно значимые концентрации в ~3 раза.

Анализируя распределение скандия в разрезе пласта (по золе) можно заметить, что угли на контакте с тонштейнами обогащаются скандием по мере удаления углей от тонштейнов. Зоны непосредственно на контакте с тонштейнами скорее обеднены скандием, а обогащение золы скандием начинается за пределами первых сантиметров к тонштейнам. Хорошим примером обогащения скандием от тонштейнов является проба Аз 30-09 и близлежащие угли. То, что источником скандия является тонштейн – несомненно, так как золы углей, находящихся за пределами двух ближайших сантиметров над и под тонштейном характеризуются практически максимальными концентрациями скандия в золе (448 г/т). Вероятно, такой характер обогащения связан с геохимическими особенностями миграции скандия.

Вторым источником обогащения являются вмещающие породы, из которых скандий выносился гуминовыми кислотами в период формирования угольного пласта, обогащая прикровельный и припочвенный уголь. Концентрации скандия в золе окисленного угля достигают 489 г/т. Примечательно, что обогащение первых 15-ти сантиметров пласта в прикровельной зоне также идет постепенно – концентрация скандия в золе растет в направлении от кровли к почве. Это может быть объяснено только высокой подвижностью скандия в определенных (восстановительных?) условиях. Это позволяет предположить, что скандий может мигрировать в металлорганической форме.

Стоит отметить и то, что угли месторождения в целом обогащены скандием, как упоминалось ранее. То есть аккумуляция скандия происходила еще в период торфонакопления за счет терригенного или аквагенного привноса.

На территории, прилегающей к Азейскому месторождению, и на территории Ангаро-Ленского плато развиты траппы долеритового и габбро-долеритового состава, а также корами выветривания, развитыми по ним. Для этих пород характерны высокие концентрации скандия относительно кларка для земной коры.

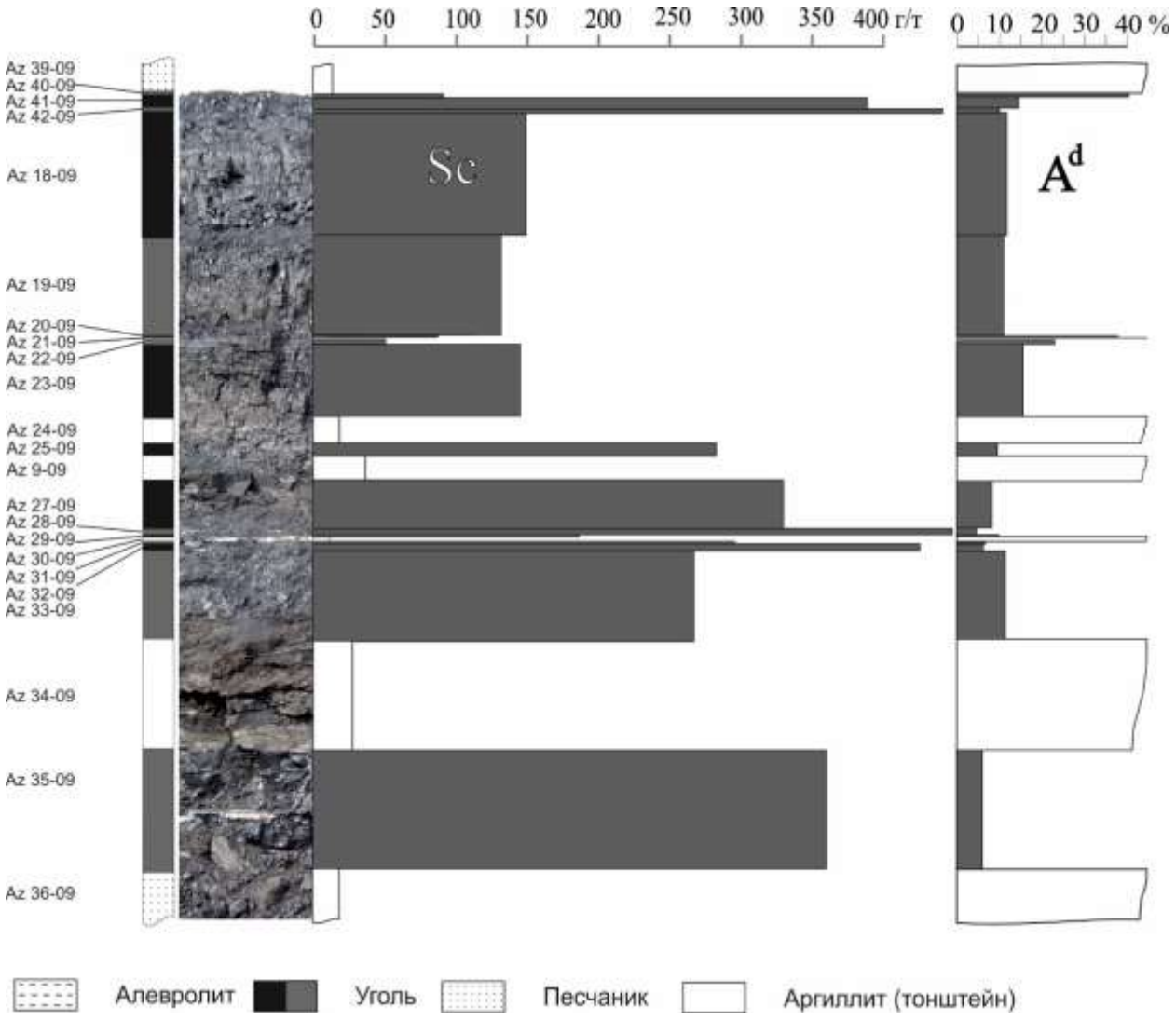


Рисунок 4.23. Распределение скандия в разрезе угольного пласта (зола)

Природа аномальных концентраций скандия в углях, в том числе и в Иркутском бассейне, уже обсуждалась В.Н. Крюковой с соавторами (Крюкова и др., 2001) и С.И. Арбузовым с соавторами (Арбузов и др., 2013, 2014, 2015; Arbuzov et al., 2014a, 2014b, 2015). Механизмы формирования скандиеносных углей, описанные С.И. Арбузова (2014) в отношении углей Сибири, Дальнего востока и Монголии, применимы и к углям Азейского месторождения. Так, заключение о том, что аномальные концентрации скандия в углях отражают специфику пород области сноса (габбро-базальты) согласуются с выводами, полученными в данной работе касательно того, что обогащение скандием шло в период торфонакопления, а источником скандия могли быть коры развитые по триасовым траппам.

Совпадает и обогащение скандием приконтактных зон пласта, и отрицательная корреляция между зольностью и содержанием скандия в золе угля.

Вызывают вопросы высокие концентрации скандия на больших интервалах углей, не контактирующих с прослоями и вмещающими породами. Такой тип обогащения указывает на терригенный (аквагенный?) привнос вещества с водами в период торфонакопления, но корреляция между Sc и зольностью отсутствует в углях, и становится отрицательной в золе углей. Терригенный привнос всё еще возможен, если предположить, что терригенное вещество (алюмосиликаты) после растворения в кислой среде торфяника выносилось, а скандий сорбировался. Можно предположить поступление скандия в торфяное болото в растворенном виде с природными водами, но известно, что скандий слаборастворим в природных водах и является слабоподвиженым (Арбузов, 2014). Остается возможность обогащения торфяника кислыми водами, обогащенными скандием, так как известно, что концентрации скандия в кислых водах (pH 2-4) могут превышать в 1000 раз концентрации элемента в поверхностных водах (Торикова и др., 1966; Арбузов, 2014). Однако такие низкие pH в подземных водах создаются главным образом за счет сульфат-иона, а угли Азейского месторождения низкосернистые (~0,5%). Возможен привнос скандия в торфяное болото с карбонатными водами. Некоторая доля скандия может быть обусловлена рассеянной пирокластикой.

Селен

Среднее содержание селена в бурых углях мира составляет 1.0±0.15 (Ketris, Yudovich, 2009). Угли Азейского месторождения не богаты селеном. Из небольшой группы проб, проанализированных методами РФА и ICP-MS, в нескольких был обнаружен селен в концентрации от 0,5 до 3,6 г/т. Две пробы оказались тонштейнами, и одна проба – углем на контакте с тонштейном. Вероятно, именно нахождение в контакте с пирокластическим материалом и оказалось причиной обогащения угля селеном.

Стронций

В изученных пробах угля Азейского месторождения содержание стронция главным образом находится ниже предела обнаружения. Однако в нескольких образцах, отобранных на параллельный анализ ICP-MS, среднее содержание элемента составляет 42 г/т, что ниже кларка по бурым углям более чем в 3 раза (Ketris, Yudovich, 2009). Стоит заметить, что концентрации стронция, как в углях, так и в тонштейнах практически одинаковы. Всё это говорит в пользу того, что угли месторождения являются довольно бедными по стронцию.

Барий

Кларк Ba в бурых углях мира 150±20 г/т (Ketris, Yudovich, 2009). Угли Азейского месторождения сравнительно обеднены барием, среднее содержание бария в углях месторождения составляет 64 г/т, что более чем в 2 раза ниже кларка. Барий распределяется довольно равномерно в разрезе пласта, если исключить несколько аномальных проб с нулевыми значениями. Никаких закономерностей распределения элемента не наблюдается. Можно заметить в верхней части пласта некоторое обогащение угля барием по мере отдаления от кровли и тонштейна (Аз 21-09) (от Аз 18-09 к Аз 21-09, от Аз 21-09 к Аз 24-09).

Анализ распределения бария в разрезе пласта по золе угля демонстрирует полное отсутствие каких-либо закономерностей по отношению к тонштейнам, обогащение притонштейновых зон имеет место, но в одних случаях обогащается уголь над тонштейном (Рисунок 4.24-3), в других – уголь под тонштейном (Рисунок 4.24-2), в третьем случае – уголь не обогащается барием (Рисунок 4.24-1). Отчетливо видно обогащение барием приконтактных зон пласта, несмотря на то, что шаг пробоотбора в прикровельной и припочевенной частях был 1 метр.

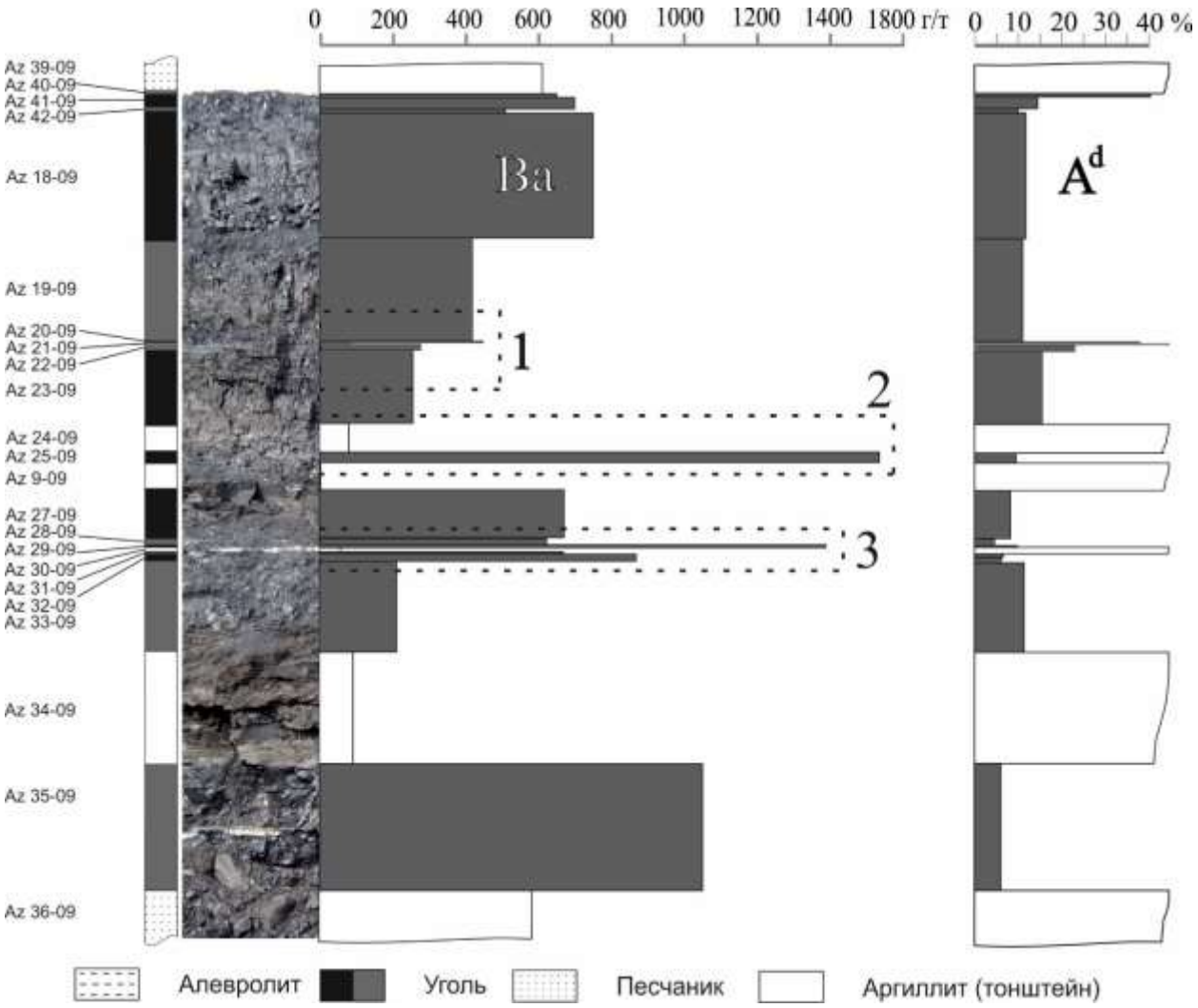


Рисунок 4.24. Распределение бария в разрезе пласта по золе угля.

Цирконий и гафний

Среднее содержание циркония в бурых углях мира – 35±2 г/т (Ketris, Yudovich, 2009). В изученных пробах угля содержание циркония варьирует от 36 до 399 г/т. Максимальные содержания циркония в углях наблюдаются на контакте с тонштейнами (354 и 399 г/т), что превышает кларк для бурых углей вплоть до 11,4 раз, и кларк для земной коры по Тейлору в 2 раза (Тейлор и Мак-Леннан, 1988).

Основная методика (ИНАА) не определяет Zr, поэтому результаты, полученные методом ICP-MS, имеются только по нескольким пробам углей, золы углей и не угольных прослоев (18 образцов). Считается, что гафний является геохимическим аналогом циркония, таким образом предполагается, концентрации этих элементов должны коррелировать.

Кларк для гафния в бурых углях – 1.2±0.1 г/т (Ketris, Yudovich, 2009). Среднее содержание гафния в углях Азейского месторождения (рассчитанное по 40 пробам методом ИНАА) составляет 1.5 г/т, что в целом сопоставимо с кларком. В притонштейновых углях содержание гафния составляет 6,34 – 7,64 г/т, что превышает кларк более чем в 5 раз.

Анализируя распределение гафния в разрезе пласта можно сделать вывод, что обогащаются главным образом зоны возле тонштейнов. Наибольшие концентрации гафния, как и циркония, наблюдаются в углях на контакте с тонштейном Аз 30-09. Угли на контакте в сравнении с остальными углями месторождения оказались значительно обогащенными бадделеитом. На примере золы углей обогащение контактов с тонштейнами становится еще более проявленным (Рисунок 4.25).

Дж. С. Хауэром (Hower, 1999) описано обогащение подстилающего тонштейн Файр Клэй угля. В угле подстилающем тонштейн концентрация циркония достигает 4540 г/т (по золе) при 1820 г/т (макс.) в тонштейне. Автор предположил, что основными механизмами обогащения подстилающего угля может быть вынос минералов вулканического пепла корнями растений, вхождение циркония в состав REE-фосфатов (?), связывание с органикой (?). Как и в случае с редкоземельными элементами, автор не указал на обогащение перекрывающего тонштейн угля цирконием, и никак это не обсудил. Концентрация циркония в перекрывающем угле достигает 1300 г/т, что более чем в 2 раза превышает среднее по сечению пласта.

Анализ распределения элемента в разрезе пласта по золе показал, что наибольшее обогащение наблюдается возле тонштейна Аз 30-09, обогащаются первые сантиметры углей на контакте с тонштейном. Следует заметить, что наибольшее обогащение гафнием наблюдается в 2х сантиметрах над тонштейном, а не в угле находящемся на непосредственном контакте. В меньшей степени обогащены угли на контакте с тонштейнами Аз 24-09 и Аз 26-09. Еще слабее обогащение углей на контакте с тонштейном Аз 21-09.

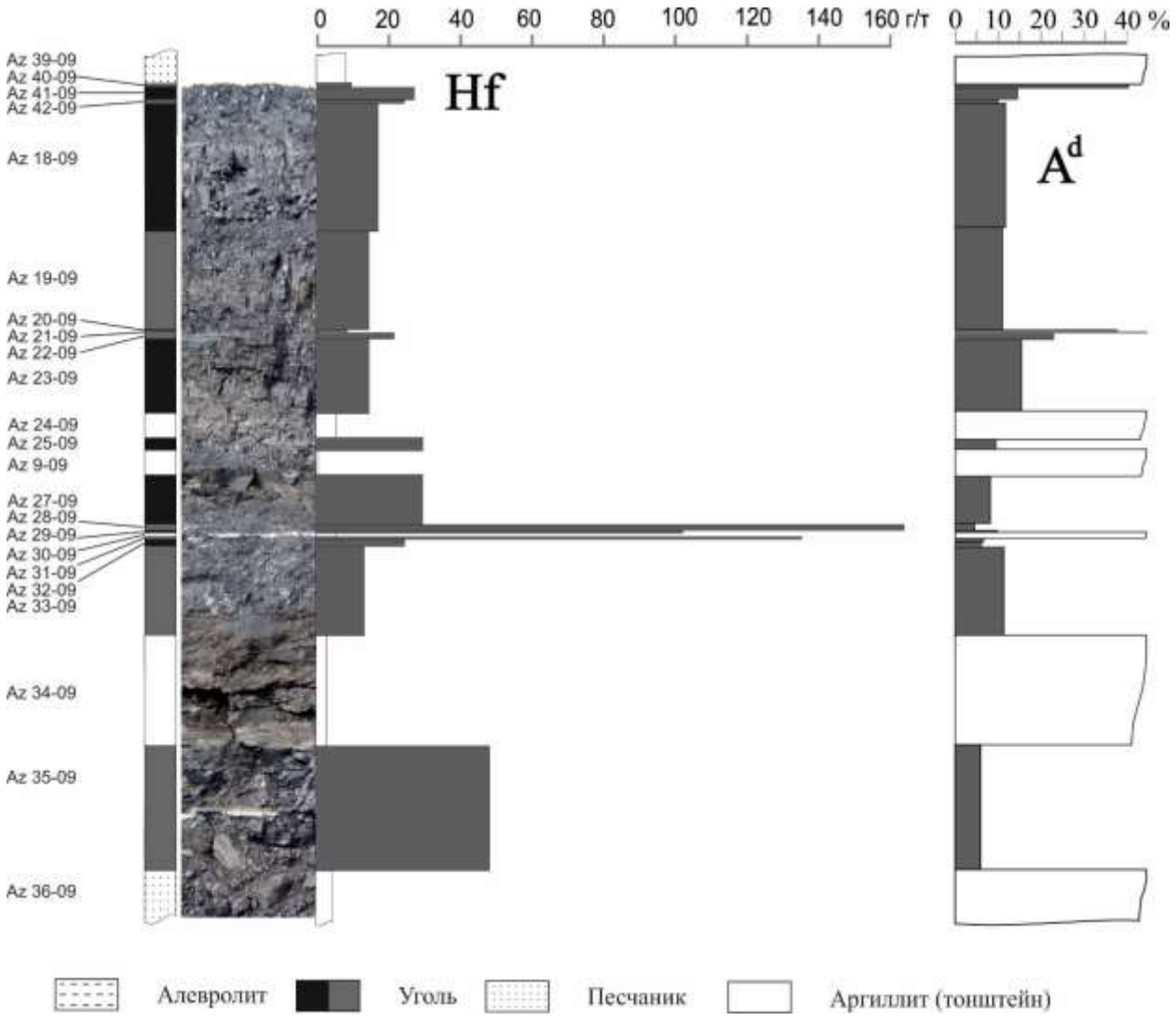


Рисунок 4.25. Распределение гафния в разрезе пласта по золе угля

Тантал

Среднее содержание Та в углях месторождения 0,34 г/т. Кларк тантала для бурых углей 0.26±0.03 г/т (Ketris, Yudovich, 2009). Можно сказать, что концентрация тантала в углях Азейского месторождения сопоставима с кларком. Среднее содержание Та в золе угля 3,3 г/т, что превышает кларк в 2.4 раза (кларк 1.4 г/т). Такая разница между кларками концентрации в угле и золе угля объясняется сравнительно не большой зольностью углей Азейского месторождения, поэтому кларк концентрации в золе получается немного завышенным. Концентрация тантала в отдельных пробах золы угля достигает 27,9 г/т. Из графика видно (Рисунок 4.26), что повышенные концентрации тантала в золах углей соответствуют контактам с породными прослоями (тонштейнами) и

вмещающими породами. Также некоторое обогащение наблюдается в окисленном угле. Информации о формах нахождения тантала и способах миграции не много.

Такой тип распределения тантала частично напоминает Sc, Hf, HREE, Co, Au. Исходя из этого, можно сделать вывод, что геохимически элементы ведут себя схоже и у тантала может быть схожий источник с некоторыми из них.

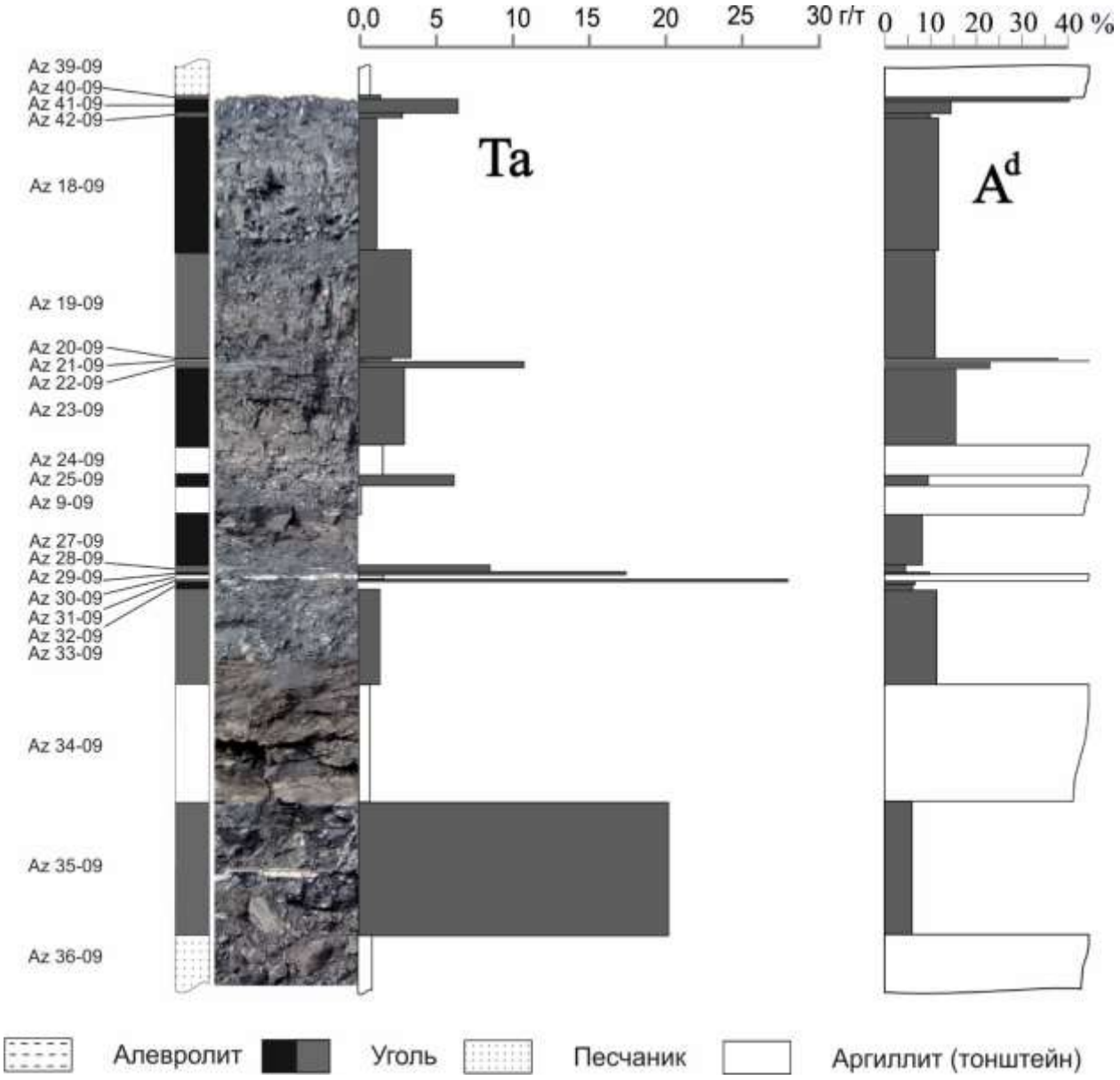


Рисунок 4.26. Распределение тантала в разрезе пласта по золе угля

Элементы халькофилы (Sb, Sn, Cu, Ni, Zn, Se, As) и Co

Мышьяк

Среднее содержание мышьяка в углях Азейского месторождения 1,8 г/т. Концентрация мышьяка в углях месторождения ниже кларка более чем в 4 раза, при среднем содержании элемента в бурых углях мира 7.6±1.3 г/т (Ketris, Yudovich, 2009). Отдельные пробы угля содержат до 26,3 г/т мышьяка. Эти аномалии приурочены к зоне окисления углей. Концентрации мышьяка в остальных углях месторождения нижекларковые. Зола углей также характеризуется нижекларковыми содержаниями мышьяка, за исключением золы окисленных углей (Рисунок 4.27).

Вероятно, обогащение прикровельных зон связано с инфильтрацией вод, богатых мышьяком.

Обогащение мышьяком углей месторождения Гуиджоу авторы (Dai, 2006) связывают с низкотемпературными гидротермальными растворами и близостью золоторудного месторождения типа Карлин. На это указывает то, что мышьяковистый минерал (гетчиллит) был выявлен только в эпигенетических прожилках, выполненных каолинитом.

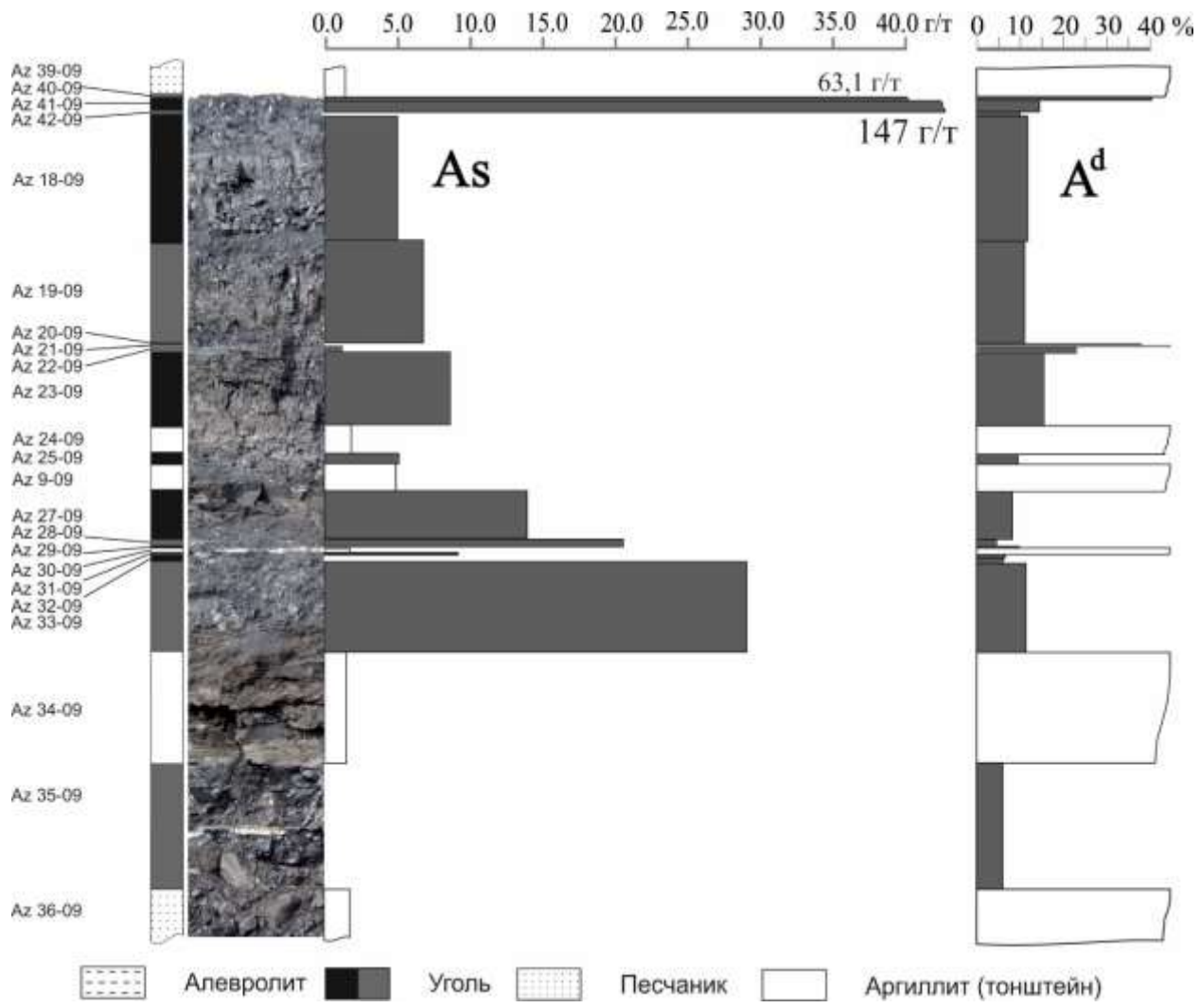


Рисунок 4.27. Распределение мышьяка в разрезе пласта по золе угля

Висмут

Среднее содержание висмута в бурых углях мира составляет 0.84±0.09 г/т (Ketris, Yudovich, 2009). Угли Азейского месторождения довольно бедны висмутом относительно кларка для бурых углей. Концентрации висмута в проанализированных методом ICP-MS углях не превышают кларк. Содержание висмута в притонштейновом угле составляет 0,76 г/т (над тонштейном), это значение максимально близкое к кларку, другие пробы значительно беднее.

Сурьма

Среднее содержание сурьмы в углях Азейского месторождения 0,63 г/т (Таблица 4.28). Кларк элемента в бурых углях мира 0.84±0.09 г/т (Ketris, Yudovich, 2009). Получается, что угли месторождения сравнительно обеднены сурьмой.

Аномальные концентрации сурьмы (63,6 г/т) наблюдаются в золе припочвенного угля. При этом подстилающие породы (песчаник) содержат всего 0,15 г/т элемента, что значительно ниже кларка для песчаников по Тейлору (2,6 г/т) (Тейлор, Мак-Леннан, 1988 г).

Нижекларковые концентрации сурьмы могут быть объяснены отсутствием сурьмяных месторождений в области сноса. Кроме того, можно отметить, что в углях мира, где накапливаются высокие концентрации сурьмы, довольно высоко содержание серы (Юдович, 2005), а угли Азейского месторождения низкосернистые.

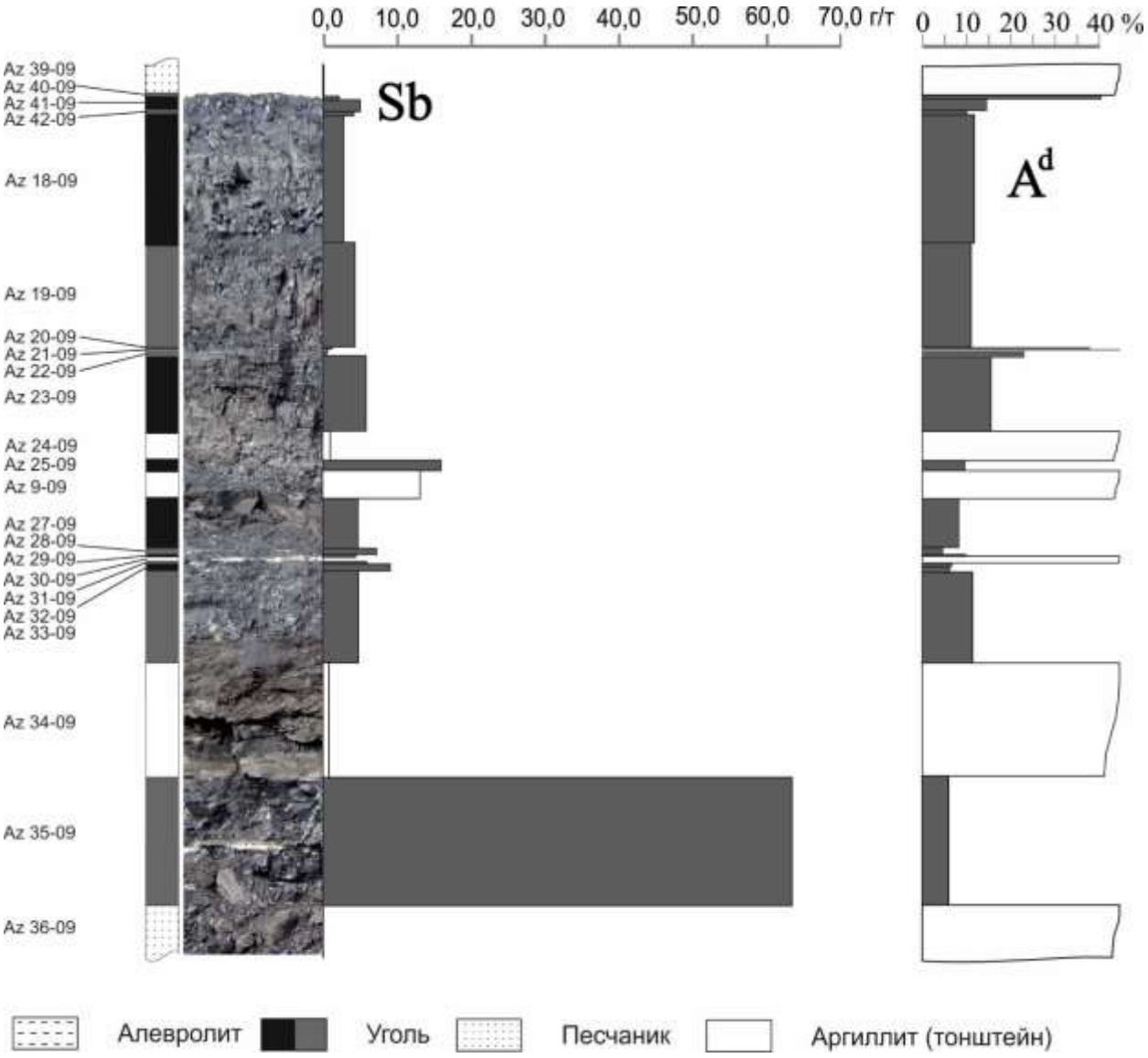


Рисунок 4.28. Распределение сурьмы в разрезе пласта по золе угля

Цинк

Среднее содержание элемента в углях месторождения 30,9 г/т. Кларк цинка в бурых углях мира составляет 18±1 г/т. В сравнении с кларком Азейские угли незначительно обогащены. Концентрация цинка в золе углей составляет 267 г/т, что в 2.4 раза превышает кларк для зол бурых углей (Ketris, Yudovich, 2009). Если принять во внимание, что угли Азейского месторождения имеют высокую степень угольного метаморфизма (марка 3Б), то содержание цинка в углях месторождения вполне сопоставимо кларком бля каменных углей мира (28±2 г/т).

Роль тонштейнов и прослоев. Центральная часть пласта обеднена цинком, концентрации растут в направлении кровли и почвы. Зоны на контакте с тонштейном (Аз 30-09) характеризуются крайне низкой степенью обогащения (не более 187 г/т), тогда как концентрация цинка в золе припочвенного и прикровельного угля превышает 400 г/т. Стоит отметить, что концентрация цинка в тонштейне 122 г/т, а в песке «почвы» – 82,5 г/т. По-видимому, и вмещающие породы и породные прослои не являются источником цинка в угольном пласте. В пользу этого говорят и низкие концентрации цинка в угле (Аз 25-09), находящемся между двух тонштейнов (сравнительно бедных цинком водоупоров) – при зольности 9,5% концентрация элемента в золе составляет всего 99 г/т, это втрое ниже среднего по золе углей месторождения. Тогда как рядом с таким же бедным прослоем зола такого же среднезольного угля (Аз 33-09) содержит 297 г/т цинка. Из этого следует, что концентрации цинка в углях никак не привязаны к породным прослоям, какие бы концентрации цинка в них ни были. Если обогащение и наблюдается, то крайне незначительное.

Таким образом, получается, что вероятнее всего привнос цинка в болото осуществлялся с водами, обогащенными элементом.

Роль миграции цинка в период диагенеза. Считается, что цинк не только биофильный элемент, но и углефильный. Однако его углефильность не столь высока, как у других элементов-халькофилов. Согласно Юдовичу (Юдович, 2005) невысокая углефильность цинка объясняется тем, что более мощные

комплексообразователи-сульфофилы препятствуют фиксации цинка на органическом веществе и в сульфидах. Такие же геохимические особенности (подвижность) цинка отмечаются и для почв, при pH <7 за счет конкуренции со стороны других ионов цинк становится легко-мобильным и выщелачивается (Кабата-Пэндиас, 1989). Из этого можно сделать вывод, что та доля цинка, что не образовала минеральные формы, могла мигрировать с водами в период диагенеза. То есть при отжиме вод уходили сорбированные формы и металлорганические формы (гуматы), которые также стали подвижными из-за разрушения органических связей при диагенезе (раннем катагенезе). При отжиме вод происходило обогащение зон на контакте с водоупорными горизонтами. Такой характер распределения цинка в разрезе пласта и демонстрируется диаграммой (Рисунок 4.29).

Роль вод и времени. С другой стороны, такое распределение элемента в разрезе пласта может быть связано и с другими процессами. Обращает на себя внимание то, что наибольшие концентрации элемента наблюдаются в метровых интервалах пласта (Рисунок 4.29), тогда как уголь небольшой мощности, находящийся между двух прослоев сравнительно не богат цинком. Можно предположить, что пачки углей метровых мощностей в стадию торфонакопления питались водами гораздо большее количество времени, чем маломощные прослои углей, что и привело к значительно большему обогащению торфяной залежи цинком. Вероятно, воды, питающие торфяное болото, не были обогащены цинком, поскольку указанные выше угли, заключенные между неугольных прослоев, довольно бедны (концентрации ниже кларка).

Ступенчатое повышение концентраций цинка в разрезе пласта от кровли к тонштейну (водоупору) вероятно объясняется тем, что нижележащий торф испытывал более продолжительное по времени воздействие подземных вод, за счет чего накопил больше количество элемента.

Далее цинк связывается с гумусовыми кислотами через карбоксильную и аминную группы, как предполагают ученые (Юдович, 2005) и образует самородные формы, которые обнаружены нами (см. 5.1.9 Элементы-халькофилы).

Роль растений. Как правило, поглощение цинка растениями прямо пропорционально содержанию в питательном растворе (Кабата-Пендиас, 1989). Известно, что корни многих видов растений обладают механизмами, стимулирующими биодоступность металлов и усиливающими поглощение тяжелых металлов корнями (Башмаков, Лукатин, 2009). Так вследствие подкисления ризосферы корнями, возрастает подвижность Zn и Cu (Mitsios, Danalatos, 2006), а соответственно возрастает и поглощение.

Важную роль имеет содержание кальция в субстрате(?), так как цинк образует устойчивые соединения с кальцием (Wada and Abd-Elfattah, 1987; Кабата-Пендиас, 1989).

Как уже обсуждалось ранее, растворы, поступающие в болото, были бедны цинком, а соответственно и роль растений в аккумуляции цинка не велика.

Роль гипергенеза. В зоне окисления (Аз-40-09 до Аз-42-09) наблюдается обеднение цинком в сравнении с другими углями прикровельной зоны. Как говорилось ранее, в болотах более сильные комплексообразователи-сульфофилы препятствуют фиксации цинка в минеральных или металлорганических формах (Юдович, 2005). При подкислении среды (<7) адсорбция цинка ослабляется, что приводит к легкой мобилизации и выщелачиванию элемента (Кабата-Пендиас, 1989). Кабата-Педиас писала это о почвах, но условия применимы и к торфу.

То есть цинк мог выноситься из прикровельного угля вследствие инфильтрации кислых вод в период эпигенеза.

Выводы

Предполагается, что источником цинка в углях месторождения являются бедные цинком воды. Вклад растений в аккумуляции цинка не значителен. Участие тонштейнов и других неугольных прослоев в накоплении цинка в угле также не

значительно. Обогащение приконтактных зон пласта, вероятно, связано с миграцией подвижных (сорбированных) и металлорганических форм вследствие отжима вод в период диагенеза.

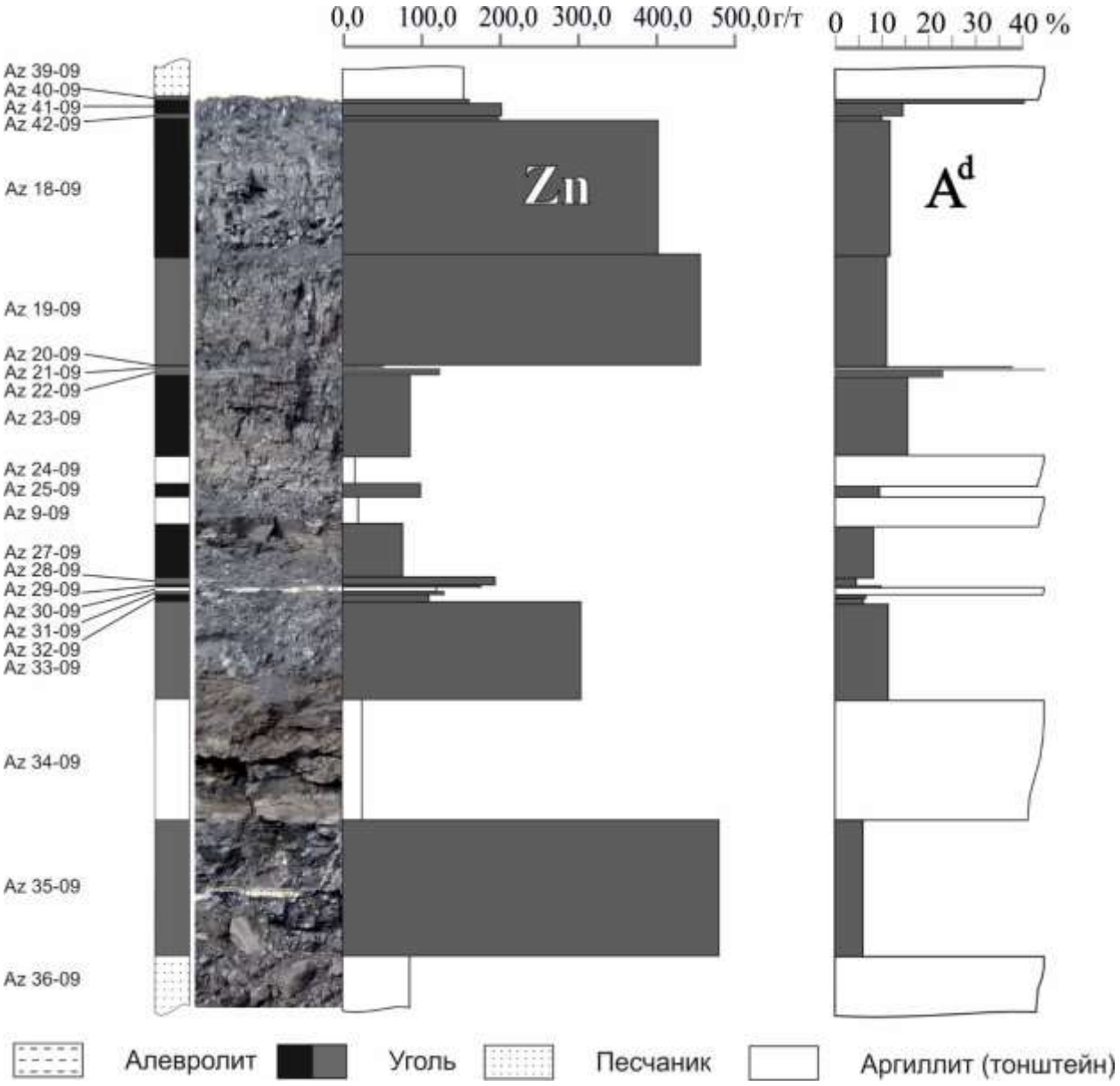


Рисунок 4.29. Распределение цинка в разрезе пласта по золе угля

Кобальт

Кларк кобальта в бурых углях мира 4.2±0.3 г/т. Среднее содержание кобальта в углях Азейского месторождения 17,3 г/т, это значение превышает кларк для бурых углей более, чем в 4 раза (Ketris, Yudovich, 2009). В золе концентрации кобальта достигают 703 г/т.

Распределение Co в разрезе пласта можно назвать равномерным, обращает на себя внимание аномальная концентрация элемента в припочвенной части пласта (Рисунок 4.30). Также наблюдаются повышенные концентрации на контакте с тонштейном (Аз 30-09) и в пробе окисленного припоченного угля. Обогащение угля на контакте с тонштейном наблюдается не в непосредственной близости от тонштейна, а в первых сантиметрах от него. Такой же характер обогащения наблюдается и в зоне окисления, аномалия кобальта наблюдается в 12-ти сантиметрах от кровли.

Обогащение окисленного угля может быть связано с окислительно-восстановительной обстановкой между угольным пластом и кислыми растворами.

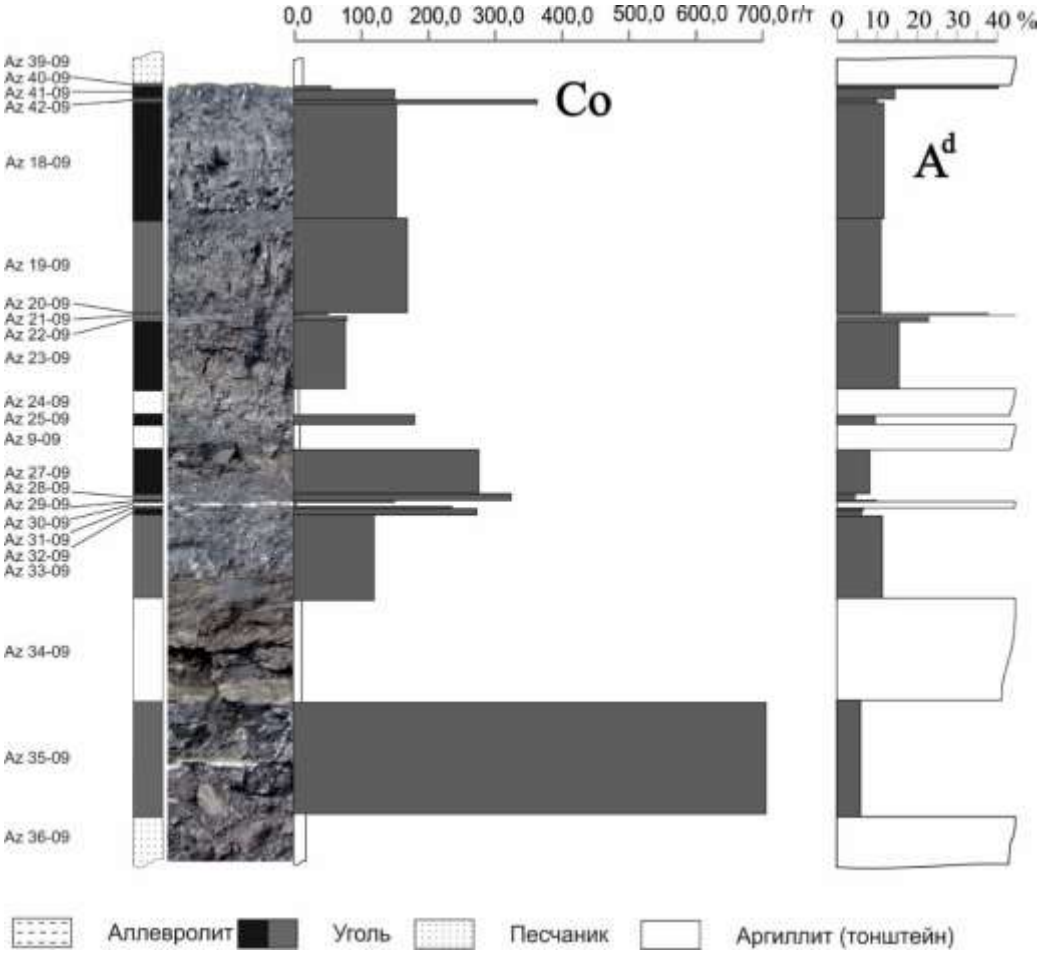


Рисунок 4.30. Распределение кобальта в разрезе пласта по золе угля

4.4 Факторы, влияющие на накопление элементов-примесей в углях Азейского месторождения

4.4.1 Роль продуктов субсинхронного вулканизма

Тонштейны - это глинистые прослои в угольных пластах, связанные с каолинизацией вулканического пепла (Петрографический словарь, 1981). Их особенностью является протяженность на десятки и сотни километров, и выдержанность мощности. Тонштейны Азейского месторождения обогащены рядом элементов: REE, Y, Zr, Hf, U, Th, Ta, Sn, Ga, Cu, Pb, Se, Hg, Sb, and Te. Пирокластическое происхождение тонштейнов Азейского месторождения доказано в работах (Арбузов и др., 2012; Arbuzov et al, 2016). Считается, что исходным веществом тонштейнов были туфы риолитового состава (Рисунок 4.31).

Предполагается, что тонштейны в углях Азейского месторождения являются источником обогащения приконтактных углей REE, Zr, Hf, Sc и Th.

На то, что именно тонштейны являются источником обогащения этими редкими элементами указывают следующие моменты:

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. Эти вопросы обсуждаются индивидуально по каждому элементу в главе 4.3.

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

4. Нельзя исключать возможное обогащение углей за счет вулканического пепла, выпадающего в малых количествах (рассеянная пирокластика). Незначительное количество пирокластики не создаст видимых горизонтов, но способно обогатить торфяное болото в определенной степени.

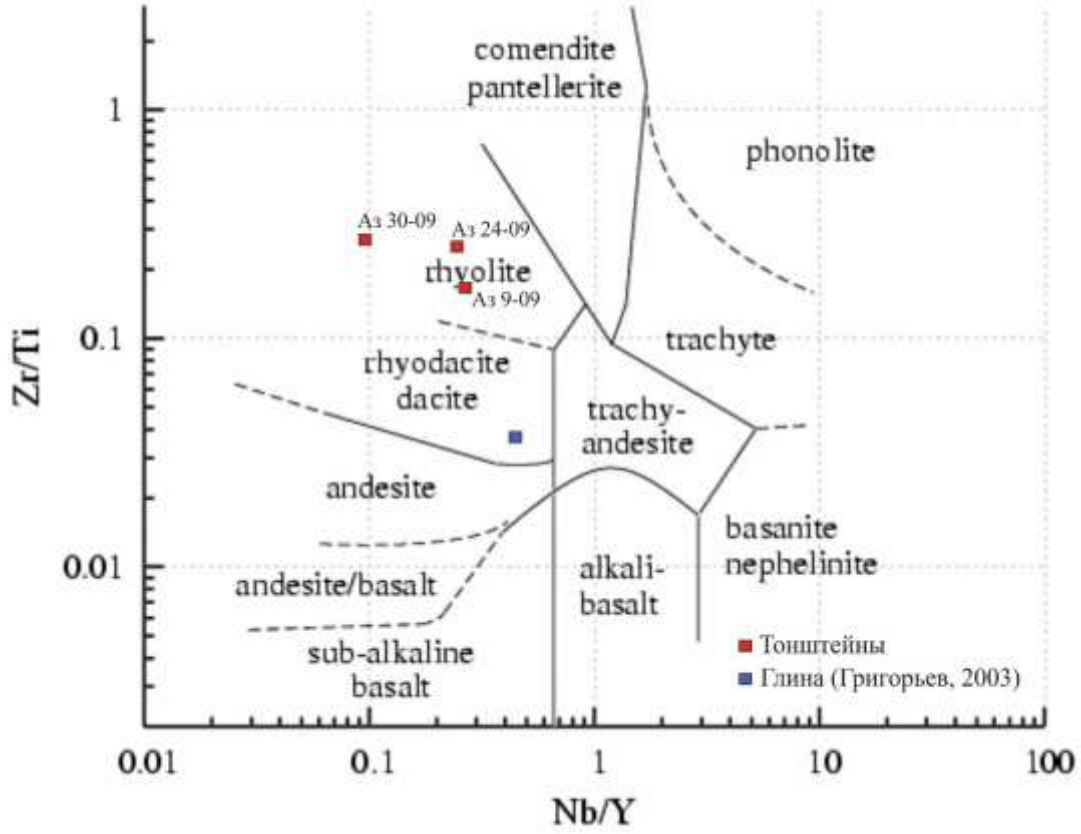


Рисунок 4.31. Положение тонштейнов в диаграмме классификации вулканических пород по Nb/Y и Zr/Ti (Winchester and Floyd, 1977)

Были рассчитаны и проанализированы концентрации элементов-примесей в пласте без учета тонштейнов и в пласте с их учетом. Результаты получились следующие: Угли с прослоями оказались обогащены практически всем спектром элементов, за исключением Co, Zn, Br, Sb, Yb, Lu (Рисунок 4.32). Стоит заметить, что некоторые элементы, которыми угли без учета прослоев богаче, являются более характерными для основных магматических пород.

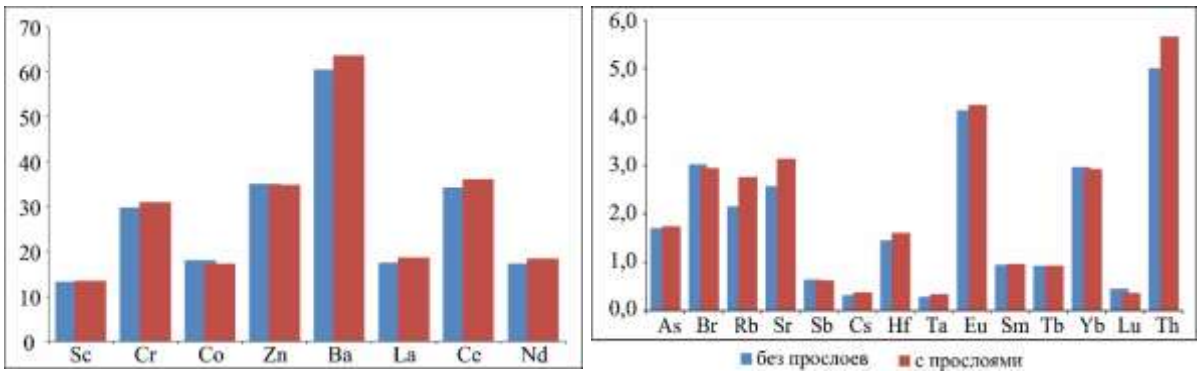


Рисунок 4.32. Соотношение содержаний элементов-примесей в пластах с учетом прослоев и без них, г/т.

4.4.2 Роль состава пород области сноса

Принято выделять два фактора при оценке влияния пород области питания на угольные бассейны и месторождения: связь геохимической специализации пород области сноса с геохимической специализацией углей и изменение концентраций элементов в углях в зависимости расстояния до области питания (Арбузов, Ершов, 2007).

Таким образом, при инфильтрации раствора через торфяную залежь, максимальные содержания элементов будут наблюдаться на границе с обрамлением и постепенно снижаться при удалении от него.

Ранее по пространственному обогащению элементами-примесями были выделены 4 группы элементов (Таблица 4.6). Эти группы демонстрируют разные характеры обогащения торфяной залежи (угольного пласта) элементами в зависимости от удаленности источника питания. Также они позволяют предположить сами источники питания.

Таблица 4.6. Группы элементов, характеризующиеся различной латеральной изменчивостью.

1. Sb, Co, Lu, Yb, U (Рисунок 4.5)
2. Ba, Rb, Sr, Cs, As, Zn (Рисунок 4.6)
3. La, Ce, Nd, Eu, Sm, Hf, Th, Ta, Cr (Рисунок 4.7)
4. Sc (Рисунок 4.8)

Профиль, пройденный нами, «проходит» суб-параллельно западной части Протеросаяна (Рисунок 4.3). Таким образом, в случае обогащения залежи водами со стороны Протеросаяна обогащение будет либо равномерным для всех 4-х точек, в случае привноса с запада, либо повышенное содержание будет наблюдаться в районе 4-й точки и постепенно снижаться в направлении первой в случае привноса с юга, юго-запада. Такой закономерности соответствует первая группа (Sb, Co, Lu, Yb, U) (Рисунок 4.5).

Первая группа элементов (Sb, Co, Lu, Yb, U) подпадает под случай обогащения со стороны юга. То есть наибольшие концентрации этих элементов

наблюдаются на юге и постепенно снижаются в направлении северо-запада. Стоит заметить, что Протеросаян находится довольно далеко от Азейского месторождения, порядка 50 км в западном и 60 км в южном направлении, однако постепенный перенос совсем не исключен. Более подходящим источником обогащения могут рассматриваться четвертичные коры выветривания, развитые по триассовым траппам и осадочные породы ранней-средней юры, а также осадочные отложения ордовика. Согласно Н.А. Григорьеву (2003) первой группой элементов могут быть обогащены главным образом пески. Песчаники Заларинской свиты обрамляют Азейское месторождение с юга, они могут быть источником первой группы элементов в углях.

Вторая группа элементов (Ba, Rb, Sr, Cs, As, Zn) демонстрирует обогащение в направлении от северо-запада к югу (юго-востоку). По Н.А. Григорьеву (2003), этой группой элементов наиболее обогащены пески и глины. Элементы (Ba, Rb, Sr, Cs, As) в расчет не берутся, так как их содержание в углях ниже кларка для бурых углей. Раствор, инфильтрующий торфяное болото также был обеднен цинком, этот вывод был сделан на основании анализа распространения элемента в разрезе пласта (см. 4.3 Вертикальная изменчивость содержаний элементов-примесей в колонке пласта). Однако, согласно карте-схеме территории Азейского месторождения (Рисунок 4.3), источником этих элементов могли быть отложения Заларинской свиты (алевролиты, пески, песчаники), и частично отложения ордовика (пески, зеленовато-серые песчаники, аргиллиты, аллевролиты).

Третья группа элементов (La, Ce, Nd, Eu, Sm, Hf, Th, Ta, Cr) характеризуется комплексным обогащением. Однако в северо-западной точке концентрации элементов выше, чем в южной (юго-восточной). Этой группой элементов могут быть обогащены пески и глины (Григорьев, 2003). Таким образом, источником этих элементов опять могут являться отложения Заларинской свиты и ордовика. Однако зональная неоднородность может свидетельствовать о комплексном обогащении из разных мест, как и в случае с 4-й подгруппой (Sc).

4.4.3 Роль гипергенных процессов окисления

В верхней части пласта II, на контакте с кровлей, наблюдается гипергенное окисление углей. Окисленный уголь обогащен рядом элементов (Sc, Cr, Co, Sm, Lu, Yb, Au, La, Ce, Nd, Eu, Tb) в сравнении с соседним не окисленным углем (Рисунок 4.33). При этом зольность этого угля составляет всего 9,9%. По всей видимости, имело место инфильтрационное обогащение углей кислыми растворами (грунтовыми водами), поскольку в случае окисления атмосферным воздухом (окисления в зоне аэрации) обогащение элементами-примесями не наблюдалось бы. На обогащение кислыми водами указывает то, что в углях, при средней сернистости 0.5%, наблюдается большое количество сульфидов железа, а также идет значительное обогащение легкими редкоземельными элементами (до 2.5 кг/т). 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.

В процессе окисления под воздействием водных растворов происходит деградация угля, возрастают влажность и зольность угля (Миронов, 1991). За счет высокой влажности происходит регенерация гуминовых кислот из продуктов разрушения органики. Эти процессы приводят к тому, что угли становятся хорошими сорбентами и начинают образовывать гуматы с элементами, которыми обогащён раствор. Тогда как в случае с окислением в зоне аэрации происходит только повышение содержания кислорода, увеличивается влажность и зольность.

Сравнение содержаний элементов-примесей в угле из зоны окисления с соседним неокисленным углем показало, что окисленный уголь обеднен рядом элементов (As, Br, Ba, Zn, Sb). As, Br и Ba вынеслись полностью, их концентрации в окисленном угле ниже предела обнаружения. Содержания Zn и Sb уменьшились в ~2 раза. Как упоминалось ранее, при подкислении среды (<7) адсорбция цинка ослабляется, что приводит к легкой мобилизации и выщелачиванию элемента (Кабата-Пендиас, 1989). По всей видимости, таким же образом происходил и вынос сорбированных форм сурьмы.

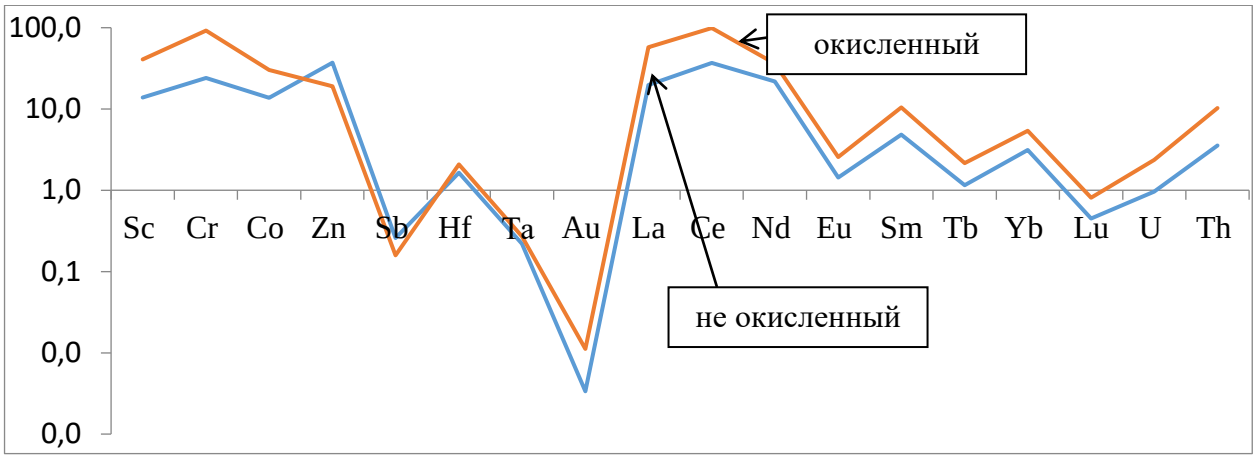


Рисунок 4.33 Сопоставление средних содержаний элементов в окисленном угле с соседним неокисленным углем, г/т

Выводы

1. Определена геохимическая специализация углей Азейского месторождения. Угли месторождения обогащены группой редких элементов (REE, Th, Zr, Hf, Sc, Ta). Золы углей характеризуются концентрациями Sc и Yb превышающими минимальные содержания, определяющие возможную промышленную значимость, более чем в 2 раза. В ряде аномальных проб наблюдается превышения по Au, Y, REE, Cu, Nb, Ta, Zr.

2. Золы углей Азейского месторождения могут считаться пригодными для промышленного извлечения Sc, Yb и Co. Ресурсы скандия по золе составляют 1911 т. Ресурсы иттербия в золе – 444,6 т, ресурсы кобальта – 2704 т.

3. На территории Азейского месторождения наблюдается 2 типа пространственного распределения элементов, демонстрирующих прямую зональность (Sb, Co, Lu, Yb, U и Ba, Rb, Sr, Cs, As, Zn), а также 2 типа распределения, характеризующихся комплексным обогащением из разных источников (La, Ce, Nd, Eu, Sm, Hf, Th, Ta, Cr) и Sc.

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

ГЛАВА 5. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В УГЛЯХ, ЗОЛАХ УГЛЕЙ И НЕУГОЛЬНЫХ ПРОСЛОЯХ

5.1 Формы нахождения элементов-примесей в углях

Для определения форм нахождения элементов-примесей в углях применялись главным образом прямые методы анализа, чтобы полученные результаты были достоверными, точно интерпретировались, не вызывая сомнений и не требовали каких-либо теоретических расчётов. К таким методам относятся сканирующая электронная микроскопия и рентгенофазовый анализ. Кроме того, применялась методика разделения бурого угля на фракции с последующим элементным (ИНАА, ICP-MS) и электронно-микроскопическим анализом.

Характеристика фракций группового состава угля

В результате разделения угля на фракции группового состава угля выявлено, что в пробах угля, отобранных на контакте с тонштейном, выход гуминовых кислот несколько ниже, чем в угле, не находящемся в контакте с породными прослоями (Таблица № 5.1). Стоит заметить, что зольность исходного угля на контакте с тонштейном ниже, чем в рядовом угле, однако остаток после извлечения гуминовых кислот выше на 7%.

В природно-окисленном угле пропорции фракций изменяются в сторону уменьшения количества гуминовых кислот в угле. Содержание гуминовых кислот уменьшается до 23,6% по сравнению с 40,1-46,6% в неокисленном угле. Это противоречит установленной общей закономерности изменения количества гуминовых кислот в процессе окисления угля, однако может быть объяснено тем, что регенерированные гуминовые кислоты образовывали комплексные гуматы и потому не извлекались в вытяжку NaOH.

Поскольку выход битумов не превышает 0,6%, проанализировать их элементный состав напрямую сложно. Потому содержание элементов в битумах рассчитывается математически как разность между содержанием в исходной пробе и остатком после извлечения битумов.

Таблица № 5.1 Групповой состав угля

объект	Выход битумов, %	Выход гуминовых кислот, %	Выход остаточного угля, %
Аз 19-09	0,64	46,6	52,8
Аз 29-09	0,31	40,1	59,6
Аз 31-09	0,31	40,2	59,5
Аз 41-09	1,7	23,6	74,7

Рентгенофазовый анализ фракций остаточного угля практически не показал наличия минералов в пробе. Выявлено только наличие гематита, ангидрита и кварца. Это может быть связано с особенностями химической обработки проб при разделении на фракции, хорошим примером чего является наличие натрита (Na_2CO_3).

5.1.1 Благородные металлы (Au, Ag)

Вопрос минеральных форм нахождения золота и серебра в углях в целом наиболее раскрыт в публикациях В.В. Середина (1997, 2004). Наличие минеральных форм благородных металлов в углях упоминается R.B. Finkalman (1981, 1995), С.И. Арбузовым и др. (2007, 2010), А.П. Сорокиным (2009, 2010), Zhuang et al. (2006), Suárez-Ruiz et al. (2006).

Р.Б. Финкельманом (Finkalman, 1981), изучавшем угли Америки, были выявлены: самородная форма золота, теллурид золота, а также золото с примесью серебра. Размеры находок варьируют от ~0,5 до 10 мк. В.В. Серединым (2004, 2012) при изучении кайнозойских угленосных депрессий восточной части России на СЭМ были найдены самородные формы (Ag, Au) и природные сплавы металлов (Au-Ag, Ag-Hg, Au-Hg, Au-Cu). Золото было обнаружено Xinguo Zhuang и др. (Zhuang et al., 2006) в германиеносных суббитуминозных углях внутренней Монголии (северо-восточный Китай), при помощи SEM с EDX. Р.Б. Финкельманом сульфиды серебра (аргентит?) были обнаружены в углях Верхне-Фрипортского месторождения и месторождения на Севере Африки (Finkelman, 1981). Прожилок самородного серебра был выявлен в угле Вэйнсбургского месторождения. A.I. Karayigit и др. (2001) в лигнитах бассейна Kangal были выявлены частицы

самородного Ag и Ag-Cl. Также самородное серебро в лигнитах было обнаружено Suárez-Ruiz и др. (2006).

Анализ фракций группового состава угля

Золото

С целью выявления закономерностей распределения золота в групповом составе угля было проанализировано несколько образцов угля Азейского месторождения. Анализ фракций группового состава угля, отобранного над тонштейном, показал, что 82,95% золота сосредоточено в гуминовых и фульфокислотах (Таблица 5.2). Зеркально противоположные результаты были получены С. И. Арбузовым и В.В. Ершовым (2007) при изучении группового состава углей марки 2Б Латынцевского месторождения, в которых 80% элемента находилось в остаточном угле. Для более метаморфизованных углей марки Д (Черногорское месторождение Минусинского бассейна) авторами были получены сопоставимые результаты – почти всё золото остается в остаточном угле. Из этого можно сделать вывод, что источники и формы поступления золота в Азейское месторождение отличны, и как следствие отличаются формы нахождения. Несмотря на то, что значительная часть золота находится в ГК+ФК, в угле и золе угля отмечается наличие микроминеральной формы золота. Наличие микроминеральной формы доказывают находки микровключений золота в угле и золе угля (Рисунок 5.1). Несмотря на то, что значительная часть золота нанометровой размерности эмитирует при озолении угля (Бок, 1984), в золе обнаружены включения, размер самого мелкого из которых составляет 770 нм.

Таблица № 5.2. Выход золота во фракции группового состава угля марки 3Б Азейского месторождения

Групповой состав угля	выход фракций, %	**Au**, г/т	Выход **Au**, %
Исходный уголь	100	0,27	100
Битум	0,31	<0,01	0,31
Гуминовые кислоты	40,1	0,559	82,9
Остаточный уголь	59,6	0,08	16,7

Концентрации золота как в угле, так и в золе угля главным образом ниже предела обнаружения. Исключением является аномальная пробРезультаты ИНАА показали, что концентрация золота в золе угля на контакте с тонштейном достигает 120 мг/т, это одна из самых аномальных концентраций золота во всем массиве Азейских проб (Рисунок 4.22). Эта аномальная проба также характеризуется и максимальным количеством находок золото- и серебросодержащих частиц (Таблица 5.4).

Серебро в буром угле

Из результатов анализа трех проб угля видно (Таблица 5.3), что в угле на контакте с тонштейном более 60% серебра находится в остаточном угле, тогда как в угле не находящемся в контакте с породными прослоями свыше 70% серебра сконцентрировано в гуминовых кислотах.

Таблица № 5.3. Выход серебра во фракции группового состава угля марки 3Б Азейского месторождения

Груп. состав угля	Вых. фракций, %	**Ag, г/т**	Выход **Ag**, %
Аз 19-09			
Исходный уголь	100	0,33	100
Битум	0,64	<0,03	0
Гуминовые кислоты	46,6	0,63	88,8
Остаточный уголь	52,8	0,07	11,2
Аз 29-09			
Исходный уголь	100	0,74	100
Битум	0,31	<0,03	0
Гуминовые кислоты	40,1	1,02	55,7
Остаточный уголь	59,6	0,55	44,3
Аз 31-09			
Исходный уголь	100	0,68	100
Битум	0,31	<0,03	0
Гуминовые кислоты	40,2	0,18	49,2
Остаточный уголь	59,5	0,58	50,8

Можно предположить, что в угле на контакте с тонштейном преобладает микроминеральная форма серебра, как и в случае с золотом. Это подтверждается тем, что в угле на контакте с тонштейном самой распространенной минеральной формой нахождения золота и серебра было соединение Au-Ag-Cu. В малозольных углях Кузбасса (Арбузов, Ершов, 2007), более 70% серебра находится во фракциях <1,5 г/см^3. Склонность к нахождению в легких фракциях, в гуминовых кислотах, указывает на то, что весьма вероятна сорбированная и металлорганическая формы.

Результаты сканирующей электронной микроскопии

Среднее содержание в отобранных для изучения на электронном микроскопе пробах угля составляет 0,005 г/т, что превышает кларк для бурых углей менее чем в 2 раза (Ketris, Yudovich, 2009).

При изучении углей и зол углей Иркутского бассейна на СЭМ, золото и серебро были обнаружены в форме: Au, Au (Cu), Au (Ni), Au-S, Au-Cu-Ag, Ag, Ag-S, Ag-Cu-S.

Как в угле, так и золе угля основной формой нахождения золота является соединение Au-Cu-Ag состава. Интерметаллические соединения переменного состава (Au-Cu-Ag) найдены в углях Азейского месторождений (пласт II) (Рисунок 5.1). Проба золота фиксирована (Au 61 ± 1%), но содержания меди и серебра варьируют в широких пределах (Cu 25,15 – 33,15%, Ag 4,94 – 13,19%). Большинство частиц золота найдено в органическом веществе угля. Исключение составляет частица, обнаруженная в угле Азейского месторождения во включении каолинита. Форма зерен чешуйчатая. Чешуйки в основном вытянутые. Одно из зерен имеет змейковидную форму. Размеры частиц различны, самое мелкое включение золота в угле – 770 нм, самое крупное – 8.7 мкм. Средний размер частиц составляет 2.5 мкм.

Соединения Au-S и Au_7Ni были выявлены только в угле Азейского месторождения, размер частиц <500 нм.

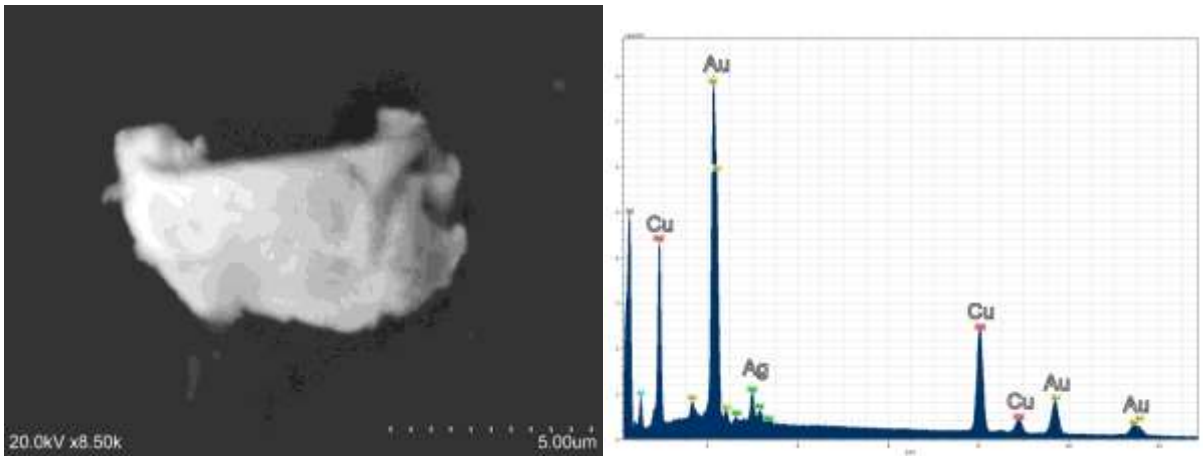


Рисунок 5.1. Частица Au-Cu-Ag состава в угле Азейского месторождения.

Зёрна самородного золота (Au) размером 0,5 – 1,5 мкм в длину выявлены в угле и золе угля Азейского месторождения.

В золе угля Азейского месторождения найдена вытянутая чешуйка самородного Ag размером 1,5 мкм. Зерно находилось на поверхности алюмосиликатной пленки, что позволяет предположить, что оно находилось в органическом веществе угля и является аутигенным образованием.

Нераскристаллизовавшееся зерно Ag_7CuS_5 (минерал не диагностирован) и дендрический/игольчатый агрегат Ag_2S (акантит/аргентит?) выявлены в золе угля. Размер зерна 800 нм, агрегата – 5,7 мкм.

По результатам электронно-микроскопических исследований была построена Таблица № встречаемости (Таблица 5.4).

Таблица № 5.4**.** Встречаемость золото- и серебросодержащих микровключений в пробах Азейского месторождения

Наименование пробы	Уголь		Тонштейн		Зола угля		
№ пробы	Аз 27-09	Аз 29-09	Аз 30-09	Аз 26-09	Аз 29-09	Аз 31-09	Аз 41-09
Au	-	-	-	1	-	2	1 Au(Ni)
Au-Cu-Ag	-	-	1	5	-	2	1
Ag	-	-	-	-	-	1	1

Проба Аз 26-09 характеризуется вышекларковыми содержаниями золота (0,01 г/т) можно предположить, что Au имеет кластогенную природу. Однако все золотые включения были найдены в органическом веществе.

Абсолютное большинство микрочастиц в угле было обнаружено в органическом веществе угля. В золе угля частицы были выявлены в виде отдельных частиц, либо в алюмосиликатных пленках, являющихся, по-видимому, продуктами озоления органического вещества угля.

Таким образом, можно сделать вывод, что формы нахождения золота в углях Азейского месторождения разнообразны, большую долю составляет металлоорганическая, и в меньшей – микроминеральная. Включения самородного золота могут быть следствием биологической активности.

Микроминеральные золото и серебро вероятнее всего имеют аутигенное происхождение, а источниками этих элементов в угле являются – кислая пирокластика и инфильтрация водных растворов в эпигенетический период.

5.1.2 Скандий

Существует ряд работ, посвященных геохимии скандия, а также работ, в которых вскользь обсуждаются формы нахождения элемента.

Преобладающая минеральная форма. А.З. Юровский (1968), изучивший несколько месторождений бурого и каменного угля, установил, что свыше 96 % скандия сосредоточено во фракциях плотностью <1,5 г/см^3, однако при этом сделал вывод, что «в исследованных углях скандий, вероятно, присутствует в минеральных примесях». Такой вывод основан на обнаружении значимых содержаний Sc в карбонатах (сидерит, кальцит) и в глинистом веществе. Из этого можно сделать вывод, что скандий присутствует в этих минералах в качестве примеси, либо находится в них в виде нанометровых минералов.

Р.Б. Финкельман (Finkelman, 1981), выполнивший глубокие исследования минерального вещества углей с помощью сканирующего электронного микроскопа, выявил в углях пласта Верхний Фрипорт скандий-содержащий циркон

и глинистое вещество. Скандий в цирконах установлен также в углях из Лоредо (штат Миссури), в образцах угля пермского возраста из Австралии и в образце карбонового угля пласта Хем Хис (Hem Heath) из Англии. Автор обнаружил, что в алюмофосфатах содержание Sc может достигать 1 % (варисцит, крандаллит, гояцит и др.).

Исследование буроугольного месторождения Бобов Дол в Болгарии (Vassilev et al., 1994) показало, что, наряду с преобладающим количеством скандия в органическом веществе, он выявлен в большинстве минеральных включений в углях, в том числе в глинистых и слюдистых минералах, сульфидах, карбонатах, оксидах и гидрооксидах железа и даже в гипсе.

Изоморфная примесь Sc в мусковите найдена в битумных углях месторождения Dobrudza (Eskenazy, 2009).

Существуют работы, в которых на основании элементного анализа плотностных фракций, фаз, полученных при ступенчатом выщелачивании, построении корреляций содержания скандия с зольностью, пытались сделать выводы о формах (Поваренных, Мейтов, 1995; Karayigit et al., 2001; Kalkreuth et. al, 2006). Следующие данные являются исключительно расчётными и не подкрепленными какими-либо аналитическими методами, но и они заслуживают внимания:

Суарез-Руиз и др. (Suárez-Ruiz et al. 2006), изучавшие битуминозные угли Rio Maior и Peñarroya, рассчитали коэффициенты корреляции с Al для определения сродства с алюмосиликатами, после чего сделали вывод, что Sc находится в каолините и иллите. К такому же результату пришли китайские учёные, изучавшие высококачественные малозольные угли месторождений Xiheishan и Wucaiwan (Zhou et al., 2010). Рассчитав коэффициент корреляции Sc с Al ($r2=0.7–0.95$) и зольностью, авторы заключили, что он находится в глинах и обломочных минералах в угле. Схожие результаты получены Shaver et. al (2006) для среднезольных углей месторождения Bon Air; Zhuang et al. (2007) для высокозольных, сернистых каменных углей месторождений Chongqing и Southeast

Hubei; Spears, Tewalt (2009) для высокосернистых углей месторождения Parkgate, Sun et al. (2010) для среднезольных, малосернистых каменных углей шахты Zhuji.

Органическая и минеральная формы. В одной из своих ранних работ Д. Дж. Свейн (Swaine, 1964), проанализировав результаты деминерализации углей, пришел к выводу, что от 40 до 95 % скандия в углях связано с органическим веществом. Кроме того, в выделенном из углей сидерите он установил до 40 г/т Sc, а в каолините – 25 г/т.

Х. Дж. Глускотер и др. (Gluskoter et al., 1977) установили, что скандий в одних пробах угля приурочен к органическому веществу, а в других – к минеральному, а Р. Х. Филби (Filby et al, 1977) рассчитал, что в изученных им углях 88 % металла связано с минеральным веществом.

В серии работ, посвященных исследованию форм нахождения и возможности извлечения скандия из углей, группа московских химиков пришла к заключению, что в изученных ими каменных углях скандий связан преимущественно с органическим веществом, а в бурых – с минеральным (Гордон и др., 1968; Менковский и др., 1968; Борисова и др., 1974). При этом в органическом веществе бурого угля, содержащем около 30% от суммы скандия, его концентратором являются гуминовые кислоты. В другой работе этого же коллектива показано, что скандий в бурых углях распределяется аналогично фосфору. В групповом составе угля 65% Sc и P находится в гуминовых веществах и лишь 35 % присутствует в остаточном угле (Гурен и др., 1968).

При исследовании бурых углей разных марок Хандинского, Ирша-Бородинского и Азейского месторождений было установлено, что основная масса скандия в них приурочена к фракциям средней плотности (1,4-1,6 г/см^3). В углях Хандинского месторождения 70% Sc содержится в гуминовых кислотах, в углях пласта Рыбинского Бородинского месторождения – 60%, а в углях Азейского месторождения – 10% (Крюкова и др., 2001). В остаточном угле содержится 30, 40 и 90 % Sc соответственно. Из анализа этих материалов складывается впечатление, что распределение скандия в групповом составе зависит от степени зрелости угля

(в данном случае от марочного состава). Чем более преобразован уголь, тем меньше роль гуминовых кислот в концентрировании металла. Хотя сами авторы публикации объясняют эти различия особенностями состава золы изученных углей.

Преобладающая органическая форма. Эксперименты группы ученых из Красноярска (Кузьмин и др., 1999), изучавших сорбционную способность угля Бородинского месторождения, показали, что уголь проявляет повышенное сродство к скандию. При температуре 95 – 100 °С и Т:Ж =1:10 его сорбция из хлоридных растворов в течение 55 - 100 минут достигает 99 %. Концентрация скандия в угле увеличивается при этом до 0,65 г-экв/кг. Процесс сорбции происходит по ионообменному механизму с замещением ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}и Fe^{2+}ионами Sc^{3+}.

Изучая воздействие силикатных низкотемпературных гидротермальных флюидов на пласт №30 угольного бассейна Zhijin в западной провинции Гижоу Юго-западного Китая, исследователи применили метод ступенчатого выщелачивания (деминерализации) антрацитов. Ученые выявили, что Sc находится в ассоциации с органикой, содержание его в остальных фазах ниже предела обнаружения (Dai, 2004).

Марией Ёсифовой (Yossifova, 2007) рассчитано, что Sc связан с органическим веществом угля.

Таким образом, анализ этих сравнительно немногочисленных материалов, в которых в том или ином виде рассматриваются условия концентрирования скандия в углях, позволяет заключить, что он может быть связан как с органическим, так и с минеральным веществом. Собственные минеральные формы скандия в углях не обнаружены, в минералах скандий встречается исключительно в виде примеси.

По формам нахождения скандия в углях Азейского месторождения опубликовано несколько работ (Крюкова и др., 2001; Arbuzov et al., 2014, 2015). В наших обзорных статьях, посвященных геохимии и формам нахождения скандия в углях Северной Азии (Арбузов и др., 2013, 2014, 2015; Arbuzov 2014a, 2014b, 2015),

рассматриваются геохимия, соотношение минеральных и органических форм его нахождения в углях региона, в том числе приведены некоторые сведения о формах скандия в углях Азейского месторождения. В целом отмечено преобладание органической формы нахождения скандия в углях. Самостоятельных минеральных форм скандия, исходя из литературных данных, в углях до сих пор не обнаружено.

Анализ фракций группового состава угля

Для того чтобы понять, в каких фракциях угля концентрируется скандий, а также определить фракцию-концентратор элемента, было произведено разделение 3х проб угля. Две пробы угля для фракционирования отобраны потому, что они находятся непосредственно на контакте с тонштейном, одна над тонштейном, вторая под тонштейном. Третья проба – рядовой уголь, не находящийся в контакте с породными прослоями, имеющий среднюю зольность (11,1%).

Таблица № 5.5 Содержание и выход скандия во фракциях бурого угля (ИНАА)

Тип пробы	Вых. фракций, %	**Sc, г/т**	Выход **Sc**, %
Проба Аз 19-09			
исходный	100	11,2	100
битум	0,64	<0,1	0
ГК	46,6	10,4	43,6
Остат уголь	52,8	11,9	56,4
Проба Аз 29-09			
исходный	100	13,3	100
битум	0,31	<0,1	0
ГК	40,1	12,28	37,2
Остат уголь	59,6	14.0	62,8
Проба Аз 31-09			
исходный	100	14,3	100
битум	0,31	<0,1	0
ГК	40,2	12,6	35,4
Остат уголь	59,5	15,5	64,6

Из таблицы 5.5 видно, что в рядовом угле 56.4% элемента остается в остатке после удаления гуминовых кислот. В углях на контакте с тонштейном ~64%

элемента выходит в остаточный уголь. Эти данные согласуются с результатами, полученными В.Н. Крюковой с соавторами (Крюкова и др., 2001). Можно предположить, что в углях на контакте с тонштейном либо преобладает неорганическая форма нахождения скандия, либо он сконцентрирован в не извлекаемых в щелочную вытяжку гуматах.

При этом среднее содержание скандия в углях Азейского месторождения достаточно высоко - 13,5 г/т. Оно превышает кларк для бурых углей (Ketris, Yudovich, 2009) более чем в 3.5 раза. В пробах, отобранных для разделения на фракции, концентрация скандия также не превышает 14,3 г/т. То есть разделенные на фракции пробы имеют типичное содержание скандия в сравнении с остальными углями месторождения. В золе же этих проб концентрации скандия достигает 298 г/т, что существенно превышает среднее содержание в золе углей Азейского месторождения (средневзвешенное для золы углей – 146,5 г/т).

Результаты сканирующей электронной микроскопии

В углях Азейского месторождения методом сканирующей электронной микроскопии выявлено одно зерно Sc-содержащего минерала. Состав частицы: Si-Al-Na-Ca-Zr-Sc-Ti-V-Fe-O (~2 % Sc), размер ~4 мкм (Рисунок 5.2). Находка микрофазы подобного состава в золе угля описана нами ранее (Арбузов и др., 2012, 2016; Ильенок, 2016). Известны два минерала, схожих по химическому составу с изученным зерном: пангит (panguite, $(Ti,Zr,Si,Sc,Al,Y,V,Cr,Mg,Ca,Fe)O_3$) (Ma, 2012) и кангит (kanguite, $(Sc,Ti,Al,Zr,Mg,Ca)_2O_3$) (Ma, 2013). Оба минерала были обнаружены только в углеродистом метеорите Альенде (Allende), упавшем в 1969 г. Эти минералы были сравнительно недавно зарегистрированы в международной минералогической ассоциации – в 2010 и 2011 гг. соответственно. Происхождение пангита и кангита считается исключительно космическим. Зерно, обнаруженное в угле Азейского месторождения, по-видимому, является аутигенным. На это указывает специфичная неправильная форма частицы, характерная для минеральных фаз, сформированных in situ. Однако не исключается и его космическое происхождение.

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

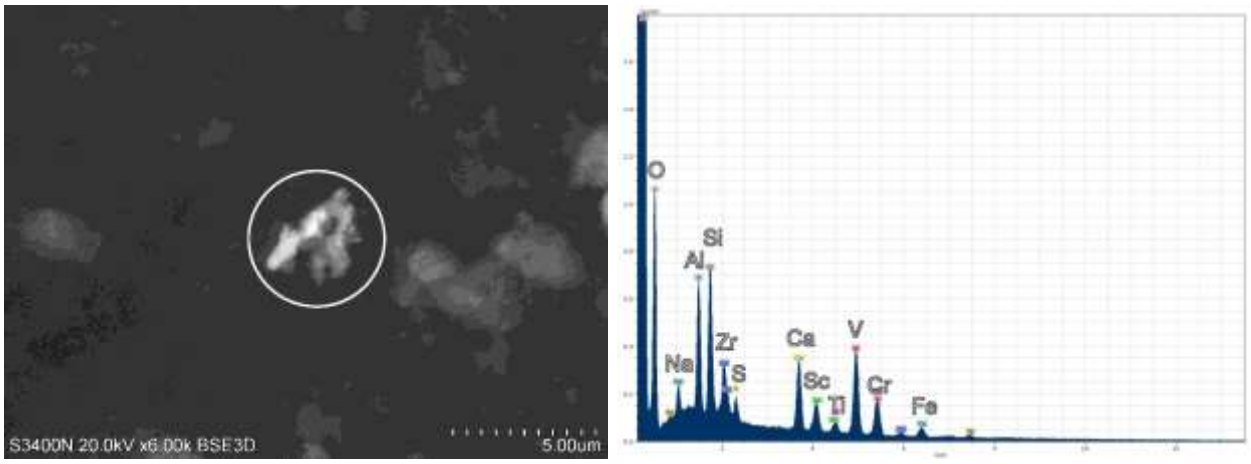


Рисунок 5.2. Частица сложного состава в пыли угля Азейского месторождения

5.1.3 Стронций и барий

Согласно (Ketris, Yudovich, 2009), среднее содержание стронция для бурых углей оценивается величиной 120 г/т. В пробах угля, отобранного для последующего электронно-микроскопического исследования, среднее содержание Sr составляет 42 г/т, что ниже кларка для бурых углей более чем в 3 раза. Содежрание бария в отобранных для микроскопии пробах угля сопоставимо со средним для углей месторождения – 64 г/т, оно ниже кларка для бурых углей в 2.3 раза.

Разделение на фракции

По результатам анализа фракций группового состава бурого угля получилось, что от 75 до 100%% как строния, так и бария находится в остаточном угле, независимо от положения изученных углей в разрезе пласта.

Результаты сканирующей электронной микроскопии

Несмотря на то, что изученные угли сравнительно обеднены стронцием, электронно-микроскопическими исследованиями выявлено несколько минеральных фаз, содержащих стронций. Главным образом элемент обнаружен в

составе сульфатов стронция (Sr-S-O). Зёрна сульфата (целестин?) выявлены исключительно в тонштейнах и в золе углей в непосредственном контакте с тонштейнами (Рисунок 5.3). Размер частиц в среднем около 2,5 мкм, максимальный размер составляет 4 мкм. Обогащение приконтактовых зон стронцием описано в ряде работ Я.Э. Юдовича (1965, 1978, 2002). Двухпроцентная примесь Sr выявлена в зернах барита (Рисунок 5.4). Малочисленные включения Sr-барита установлены в окисленном угле, углистой породе (тонштейне) и угле на контакте с тонштейном. Форма выделений разнообразна, от микровключений неправильной формы (~2 мкм) до хорошо огранённых кристаллов размером ~6 мкм. В золе битумов окисленного угля (Аз 41-09) обнаружена бесформенная (округлая) частица сульфата бария (барита).

Аналогичные данные получены ранее Р.Б. Финкельманом (1981), обнаружившим крандаллит, Sr-барит и целестин в американских углях.

Обогащение угля целестином вблизи тонштейна, вероятно, является следствием разрушения кислой пирокластики, а находки барита в различных участках угольного пласта вне связи с тонштейном являются следствием обогащения торфяника водами из области сноса и последующего образования аутигенной минерализации.

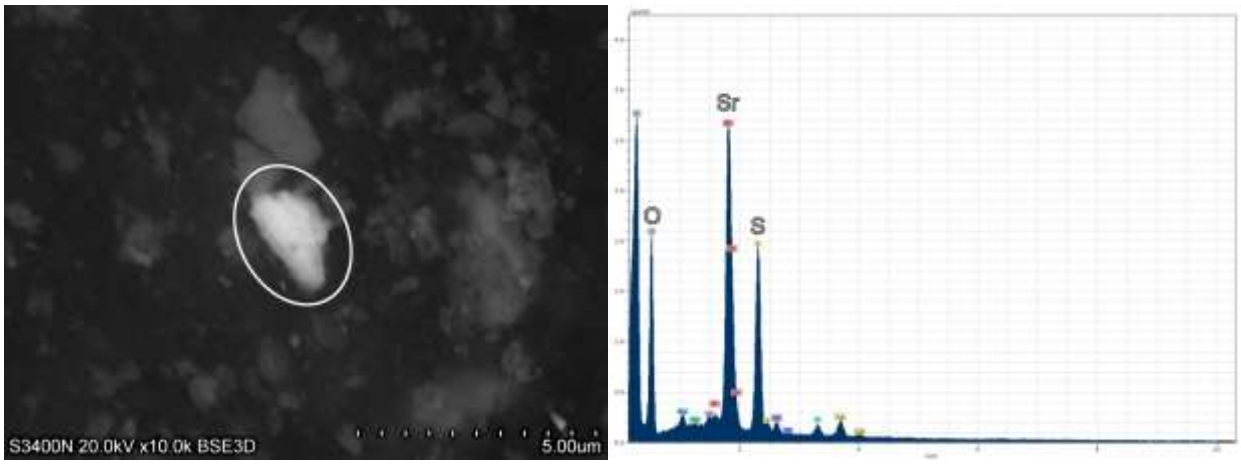


Рисунок 5.3 Зерно целестина в золе угля Азейского месторождения

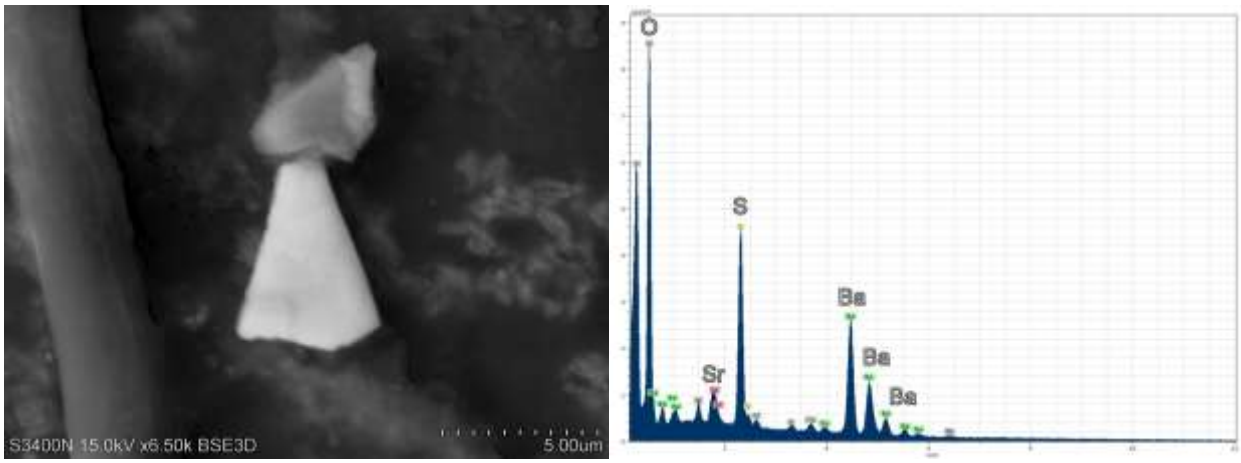


Рисунок 5.4 Белое зерно барита с примесью Sr в золе угля Азейского месторождения

5.1.4 Цирконий и гафний

Цирконы в углях известны еще с 1957 года (Finkelman, 1981 со ссылкой на Hoehne, 1957), в углях с содержанием циркония 2400 г/т (в золе) Hoehne обнаружил цирконы в каолините, в органическом веществе угля и обломочной фракции.

В брекчированном угле J.C. Hower (2001) обнаружил циркон в фюзините и семифюзините. Ранее в угле пласта Fire Clay на контакте с тонштейнами W.M. Andrews (Andrews et al., 1994) и Дж. С. Хаэуром (Hower et al., 1999) была выявлена циркониевая аномалия, а также обнаружены цирконы размером <5 мкм.

Минеральные формы циркония в битуминозных углях и лигнитах ранее были выявлены Suárez-Ruiz et al. (2006), Бразильскими учеными были обнаружены циркон и бадделеит в углях месторождения Santa Terezinha. (Kalkreuth et al., 2006).

Кристалл циркона размером 30х400 мкм был обнаружен в органическом веществе угля No. 6 Coal (Pennsylvanian) in the Junger Coalfield, Ordos Basin, China (Dai, 2006b). На вид кристалл имеет не только механические повреждения, но и следы коррозии по граням. В сердцевине кристалла наблюдаются продольные поры. Также циркон был выявлен в углях шахты Changhe (Wang, 2009) и в углях Jiu Valley (Belkin, 2010).

Циркон с примесью тория обнаружен Dai (2008) в углях разреза Haerwusu месторождения Джунгар, Внутренняя Монголия, Китай.

В процессе электронно-микроскопического изучении угля месторождения Changhe (Wang, 2009), было выявлено, что Zr содержится в каолините. Самое высокое его содержание (0,34%) было обнаружено в каолините, заполняющем трещину в коллотеллините.

Гафнон ($HfSiO_4$) и циркон были обнаружены в щелочном тонштейне угольного месторождения Yunnan, на северо-западе Китая при изучении на XRD и оптическом микроскопе (Dai et al., 2010).

Формы нахождения циркония и гафния в углях обсуждаются на основании косвенных расчётов в работах (Karayigit et al., 2001, Chatziapostoloua et al., 2006, Yossifova, 2007, Zhuang et al., 2007, Zhou et al., 2010, Eskenazy, 2009).

Исходя из источников видно, что главной формой нахождения циркония в углях считается циркон. В единичных случаях цирконий обнаруживается в виде примеси в каолините или других минералах.

Разделение на фракции

Для того чтобы понять, в каких фракциях угля концентрируются цирконий и гафний, а также определить фракцию-носитель элемента, было произведено разделение 3х проб угля. Две пробы угля для фракционирования отобраны потому, что они находятся непосредственно на контакте с тонштейном: одна над тонштейном, а вторая – под ним. Третья проба –уголь, не находящийся в контакте с породными прослоями, имеющий среднюю зольность (11,1%), характеризующийся средними содержаниями гафния для углей месторождения (1,5 г/т).

Цирконий. По результатам анализа фаз группового состава бурого угля получилось, что в угле 52,7 % циркония сосредоточено в остаточном угле (Таблица 5.6). В угле на контакте с тонштейном 57,6 и 60,8 % элемента связано с остаточным подтонштейновым и надтонштейновым углем соответственно. При таком выходе элемента во фракцию остаточного угля притонштейновой зоны содержание циркония в остаточном угле составляет 365 и 361 г/т. Такие концентрации обусловили наличие большого количества микроминеральных фаз оксидов

циркония (бадделеита), обнаруженных методом электронной микроскопии (см. 5.1.4 Цирконий и гафний).

Таблица № 5.6 *Содержание и выход циркония во фракции бурого угля*

Фракции	выход фракций, %	Содержание Zr, г/т	Выход Zr, %
Проба Аз 19-09			
Исходный уголь	100	54,6	100
битум	0,64	<0,08	0
ГК	46,6	56,7	47,3
Остаточный уголь	52,8	55,9	52,7
Проба Аз 29-09			
Исходный уголь	100	398	100
битум	0,31	<0,08	0
ГК	40,1	398	42,4
Остаточный уголь	59,6	365	57,6
Проба Аз 31-09			
Исходный уголь	100	354	100
битум	0,31	<0,08	0
ГК	40,2	345	39,2
Остаточный уголь	59,5	361	60,8

Гафний в угле, не контактирующем с тонштейном, находится главным образом в остаточной фракции (54,7 %) (Таблица 5.7). Выход элемента во фракцию остаточного угля под тонштейном приблизительно сопоставим с выходом в угле вне зоны влияния тонштейна (55,6 %). Однако, в угле, отобранном над тонштейном выход гафния во фракцию остаточного угля значительно выше (68,7 %).

Если смотреть на чистые концентрации гафния во фракциях группового состава, то и в гуминовых кислотах, и в остаточной фракции притонштейнового угля содержание гафния не падает ниже 4,5 кларков для бурых углей.

Отношение Zr/Hf в углях мира, согласно данным о кларках в бурых углях мира (Ketris, Yudovich, 2009) – 29. В более ранней работе Я. Э. Юдович оценивает Zr/Hf отношение в углях – 50 (Юдович, 2006). Соотношение концентраций (Zr/Hf)

в угле Азейского месторождения, не находящемся в контакте с неугольными прослоями, составляет 42, в притонштейновых углях – 52 и 56. То есть обогащение притонштейновых углей цирконием происходит в большей степени, чем гафнием. Это говорит о большее активном выщелачивании циркония из тонштейнов, в сравнении с гафнием, а также наталкивает на мысль о большей подвижности циркония, по сравнению с гафнием в агрессивной среде болота.

С другой стороны, разница Zr/Hf коэффициента наряду с органической формой объясняется особенностями минерализации притонштейновых углей – они в значительной мере обогащены бадделеитом. Если в цирконах содержание Zr составляет ~ 44%, то в бадделеитах Азейских углей содержится ~70% циркония. Коэффициент Zr/Hf для минеральных находок не рассчитывался, поскольку примесь Hf варьирует в довольно широких пределах.

Следует отметить, что в окисленном угле Zr/Hf составляет всего 26, но наряду с цирконом в нем тоже встречается бадделеит. Такая пропорция Zr/Hf уже более характерна для обрамляющих пород.

Таблица № 5.7 Содержание и выход гафния во фракции бурого угля

Фракция	выход фракций, %	**Hf, г/т**	Выход Hf, %
Аз 19-09			
исходный	100	1,30	100
битум	0,64	<0.03	0
ГК	46,6	1,16	45,3
Остат уголь	52,8	1,24	54,7
Аз 29-09			
исходный	100	7,64	100
битум	0,31	<0.03	0
ГК	40,1	5,45	31,3
Остат уголь	59,6	8,08	68,7
Аз 31-09			
исходный	100	6,34	100
битум	0,31	<0.03	0
ГК	40,2	7,38	44,4
Остат уголь	59,5	6,24	55,6

Результаты сканирующей электронной микроскопии

Самыми распространенными минералами циркония в угле считается силикат циркония – циркон (Brown, 1964; Swaine, 1967; 1990, Hower 1999, 2001; Kalkreuth, 2006; Dai, 2006b, 2008; Wang, 2009; Belkin, 2010; и др.). В литературе также упоминаются единичные находки оксида циркония (бадделеита?) (Середин, 1999; Kalkreuth, 2006; Dai, 2008 и др.). Следовые содержания циркония были выявлены в анатазе китайскими учеными (Dai, 2008). Гафний является геохимическим аналогом циркония, поэтому предполагается, что минералами-носителями гафния также являются циркон и бадделеит (Юдович, 2006).

Электронно-микроскопическое изучение образцов из Азейского месторождения показало, что в изученных углях циркониевая минерализация представлена преимущественно цирконом и бадделеитом. Примесь циркония (<5 %) встречается во всех урановых минералах, обнаруженных в углях месторождения (см. 5.1.7 Радиоактивные элементы), а также отмечена в составе частицы сложного поликомпонентного состава (см. 5.1.2 Скандий).

Кристаллы циркона выявлены в тонштейне и в золе углей (Рисунок 5.5). Форма кристаллов в основном призматическая. Многие кристаллы имеют механические повреждения. Одной из причин их разрушения может быть пробоподготовка. Размер кристаллов, обнаруженных в тонштейне, в среднем составляет 20–40 мкм. Отдельные кристаллы достигают размеров ~60 мкм. Размер зёрен, установленных в золе угля, – 5–15 мкм. В образцах окисленного угля максимальный размер частиц достигает 45 мкм. Часто во включениях циркона диагностируется примесь Hf (до 2 %). В остаточной фракции окисленного угля было выявлено несколько зерен циркона неправильной формы (кристаллическая структура не просматривается). Размер находок не превышает 3.5 мкм.

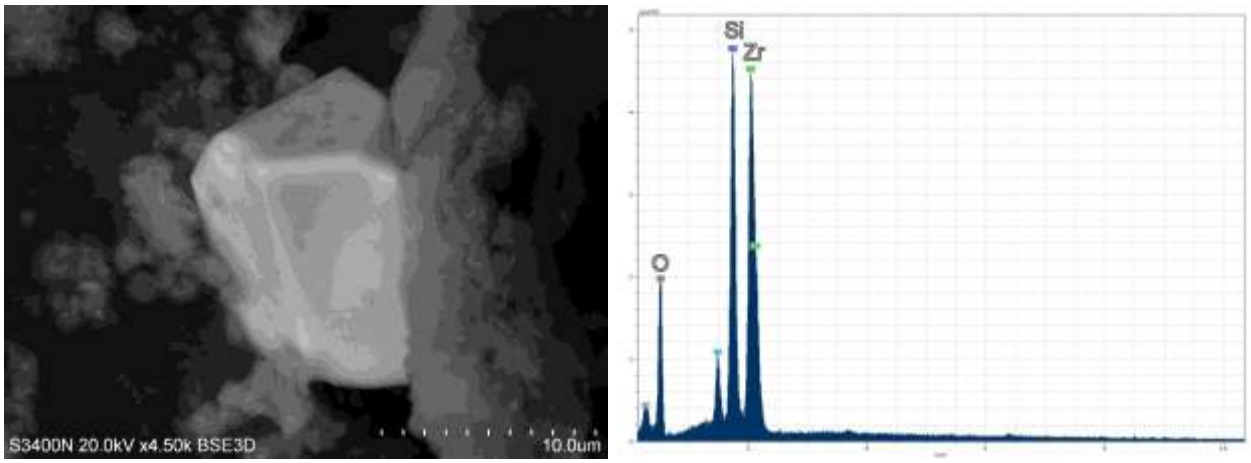


Рисунок 5.5. Призматический кристалл циркона из золы угля Азейского месторождения

Во многих кристаллах наблюдаются отпечатки включений других минералов, которые, вероятно, выкрошились при шлифовке. Такие цирконы обнаружены как в тонштейне, так и в угле.

Отсутствие окатанности и коэффициент удлинения кристаллов циркона (менее 2) в тонштейнах Азейского месторождения свидетельствуют в пользу выводов о пирокластическом происхождении тонштейнов в связи с риолитовым вулканизмом (Арбузов, 2012, 2016). Согласно О.К. Иванову (2012) «*для вулканитов, устанавливается четкая зависимость уменьшения удлинения цирконов с увеличением вязкости расплавов*», то есть в кислых вулканитах коэффициент удлинения кристаллов самый низкий. В пользу этого вывода также косвенно говорят и размеры включений – цирконы в тонштейне втрое крупнее цирконов в углях, то есть они были сформированы в разных условиях. Все кристаллы циркона в тонштейне имеют незначительные механические повреждения, располагаются в каолините. Цирконы в угле предположительно имеют аутигенное происхождение. Они довольно редко встречаются в неизмененном угле, но часто встречаются в природно-окисленном.

Большим коллективом ученых в образце тонштейна месторождения Xinde были выявлены как длиннопризматические (игольчатые?), так и призматические, хорошо огранённые кристаллы с коэффициентом удлинения от 2 до >10 (Dai et al., 2014). По коэффициенту удлинения кристаллов ученые сделали вывод об их

пирокластическом происхождении. Однако на пирокластическое происхождение должна указывать хорошая раскристаллизованность зерен и отсутствие следов транспортировки (окатанности), а не коэффициент удлинения. Сам же тонштейн по мнению авторов образовался из дацитовой лавы, что не совпадает с натурными наблюдениями и расчетами О.К. Иванова (2012).

Ранее в угле пласта № 6 месторождения Джунгар коллективом авторов (Dai et al., 2006) так же был обнаружен длиннопризматический кристалл циркона, имеющий следы коррозии и трещины деформации (?) (Рисунок 5.6). Несмотря на выводы авторов о том, что кристалл был транспортирован из коры выветривания, развитой по бокситам (из области сноса), следов окатанности на нем нет. Более вероятно, что кристалл был корродирован уже в среде торфяника, а привнесен с пеплами.

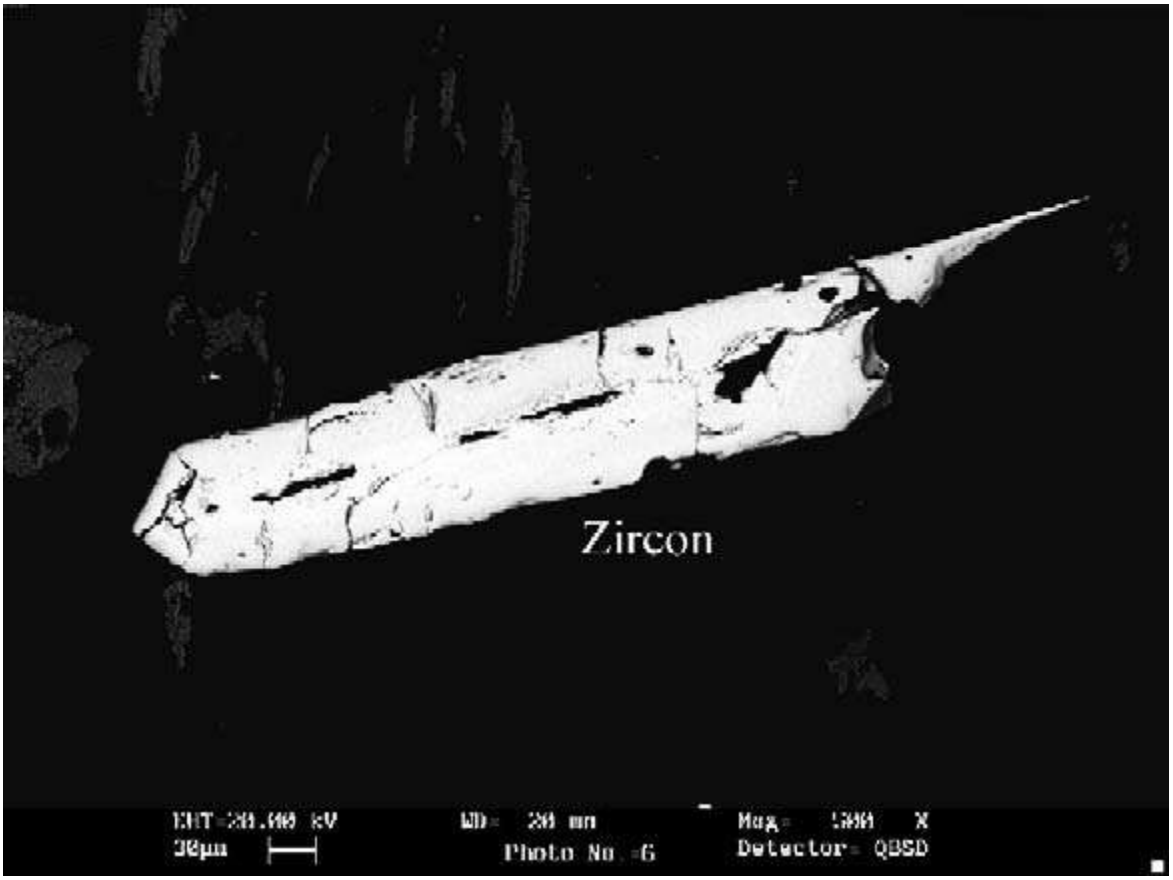


Рисунок 5.6. Корродированный кристалл циркония из углей месторождения Junger (Dai, 2006)

Еще ранее в 1994 году Zhou et al. (1994) изучались цирконы из тонштейнов в углях, восточной части провинции Yunnan (Китай). Источником всех тонштнейнов были признаны кислые-средние магмы. Этот вывод авторы сделали на основании находок первичных минералов (цирконов, параморфоз β-кварца, кристаллов апатита, и незначительных количеств монацита и санидина), а также каолинита, образовавшегося в диагенетический период (по мнению авторов). Со ссылкой на работу (Pupin, 1980), которая критикуется некоторыми исследователями цирконов (Vavra, 1993; Hoskin, Schaltegger, 2003), авторы заключили, что цирконы с хорошо развитыми гранями пирамиды относятся к магмам кислого-среднего состава с высоким отношением Al/щёлочность (?), тогда как цирконы, образовавшиеся при высоких температурах, имеют хорошо развитые грани призмы. На приведенных авторами снимках цирконы тонштейнов из четырех разных выработок представлены главным образом длиннопризматическими кристаллами, на некоторых (короткопризматических) видны развитые грани пирамиды. По морфологии и коэффициенту удлинения (более 2) авторы определили, что такие цирконы соответствуют цирконам кислых изверженных пород. А короткопризматические кристаллы из аргиллитов и почвы пласта соответствуют цирконам из андезитов-базальтов. Такие выводы авторы сделали, сославшись на атлас минералов (Guangdong Geological Survey Central Laboratory, 1979).

Сопоставив наши данные о цирконах в тонштейне с работами Zhou, Dai и др., а также приняв во внимание фундаментальные работы О.К. Иванова по цирконам, получились следующие выводы:

- Цирконы в углях месторождения имеют хорошо развитые грани призмы, окатанность отсутствует, это говорит в пользу пирокластического происхождения цирконов.
- Кристаллы слишком крупные, чтобы считать их аутигенными. Аутигенные кристаллы в угле, также хорошо раскристаллизованны и не имеют

следов окатанности, но размер их значительно меньше, чем размер кристаллов в тонштейне.

- Отсутствие граней пирамиды в кристаллах цирконов указывает на низкую щелочность исходной лавы. Так как для цирконов из пород с высокой щелочностью характерно развитие дипирамидальных граней. Однако в породах с высокой щелочностью встречаются и простые короткопризматические – короткостолбчатые кристаллы.

- По коэффициенту удлинения кристаллов циркона можно судить о вязкости исходной лавы. Чем более вязкая лава, тем длина кристаллов циркония ниже. По коэффициенту удлинения кристаллов циркона в тонштейнах Азейского месторождения (менее 2) можно сделать вывод, что лава была кислой, так как кислые лавы считаются самыми вязкими. Для плутонитов зависимость обратная, то есть с увеличением вязкости лавы увеличивается и удлиненнность кристаллов циркона.

- Зависимость коэффициента удлинения кристаллов циркона от кислотности (содержания SiO_2) материнских пород отсутствует. Так основные и кислые породы при одинаковом коэффициенте удлинения (2-3) имеют разницу в содержании кремнезема – 20% (Рисунок 5.7). Таким образом, терригенные цирконы в угле, либо цирконы в самих вмещающих породах не могут характеризовать кислотность материнской породы, из которой образовались отложения. Для определения материнской породы нужно иметь гораздо больше данных.

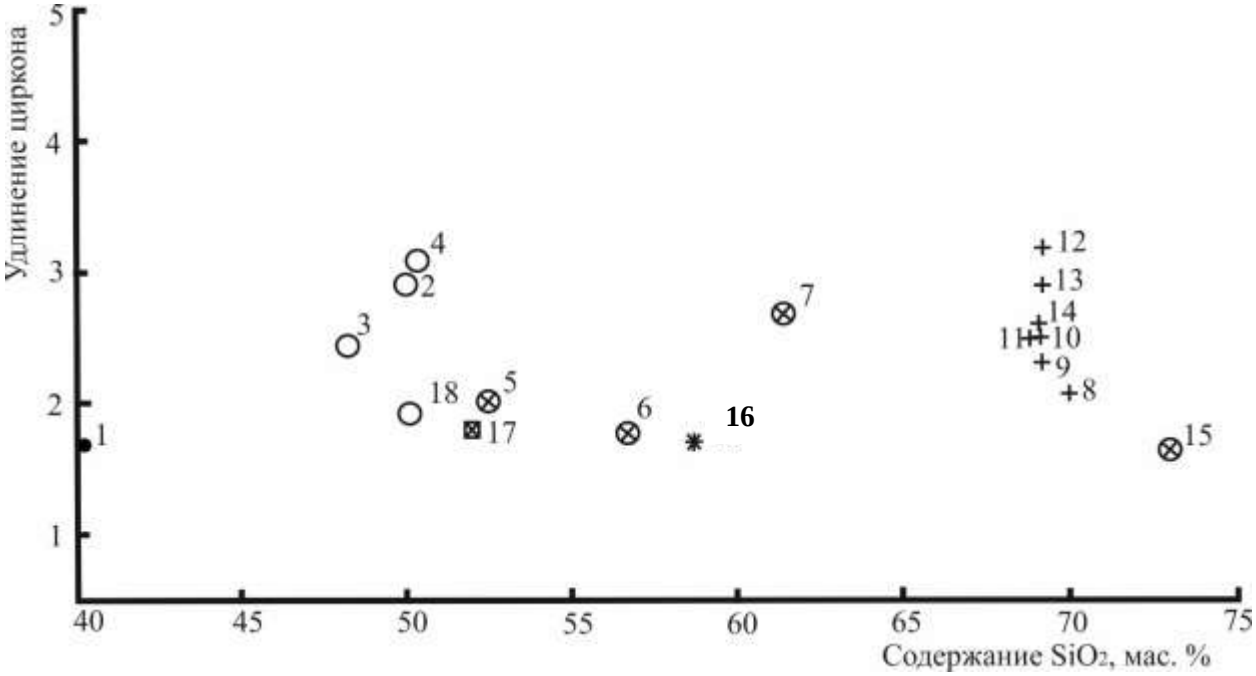


Рисунок 5.7. Зависимость удлинения кристаллов акцессорного циркона по средним данным от содержания кремнезема в материнских породах (Иванов, 2012). Номера точек: 1- дуниты,2 – нориты, 3 – габбро, 4 – лабрадориты, 5 – габбро-диориты, 6 – диориты, 7 - кварцевые диориты, 8 – гранитоиды платформ, 9 – герцинские гранитоиды Казахстана, 10 – гранитоиды Алтая, 11 – гранитоиды Забайкалья, 12 – гранитоиды Колымы. 13 – гранитоиды Урала вне Восточно-Уральского поднятия, 14 – гранитоиды гранито-гнейсовых комплексов Восточно-Уральского поднятия, 15 – щелочные граниты, 16 – сиениты, 17 – нефелиновые сиениты.

Электронно-микроскопическое изучение углей в притонштейновой зоне показало наличие значительного количества оксидов циркония (бадделеита?), содержащих примесь гафния до 3%. Эти находки вполне объясняют гафниевую аномалию на контакте с тонштейном (Рисунок 4.25). Примесь гафния обнаружена и в цирконах, но в изученных пробах цирконы представлены лишь единичными включениями. Исключение составляет окисленный уголь, в котором обнаружено повышенное по сравнению с неизмененным углем количество циркона. С участками окисленных углей связана еще одна гафниевая аномалия.

Кристаллы оксида циркония длиннопризматические, шестоватые, реже призматические и волокнистые (Рисунок 5.8). Встречаются единичные кристаллы неправильной формы. Вероятно, обогащение притонштейновых зон угля

цирконием и гафнием связано с выносом элементов из тонштейна. Такое обогащение может быть следствием разрушения микрозёрен циркона либо других цирконий-содержащих минералов в агрессивной среде торфяника с последующим формированием аутигенных минералов.

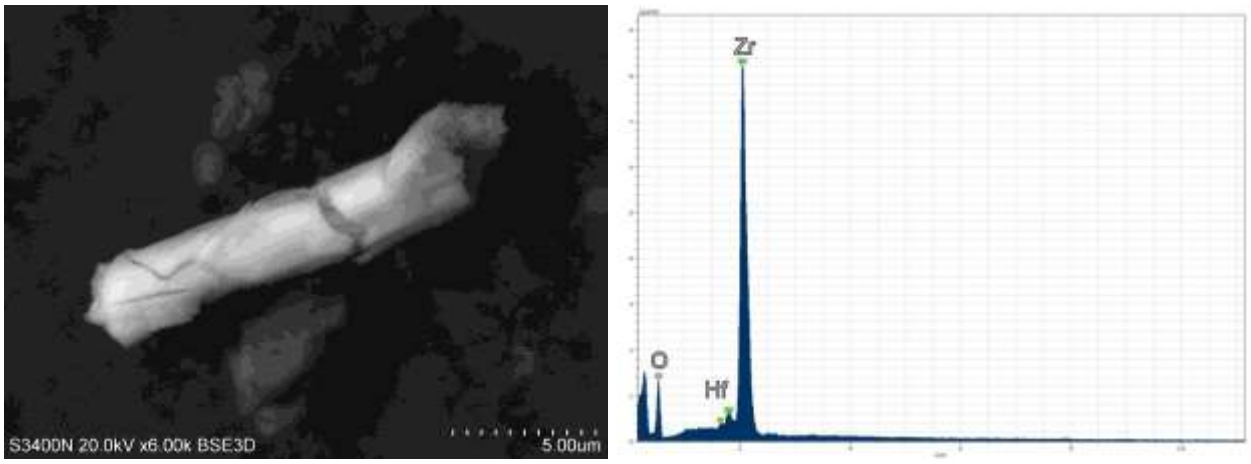


Рисунок 5.8 Шестоватый кристалл бадделеита с примесью Hf

Единственный кристалл Zr-Cl-O(Hf) выявлен в золе угля Азейского месторождения (Рисунок 5.9). Состав зерна: Zr – 56, Cl – 17, Hf – 2, O – 25%. Возможно, это является следствием образования HCl при озолении пробы и последующего его осаждения на поверхности бадделеита. Энерго-дисперсионный спектрометр не позволяет определять H, потому утверждать что-либо нельзя. Кроме того, на поверхности кристалла выявлены наноагрегаты (размером <1мкм) KCl, а вблизи кристалла – дендрические микроагрегаты KCl (Рисунок 5.10). Вероятно, дендриты KCl – следствие промывки образца.

Минерал сложного состава (Si-Al-Na-Zr-S-Ca-Sc-Ti-V-Fe-O) выявлен в угольной пыли Азейского месторождения (см. 5.12 Скандий).

Кристалл Si-Fe-Ti-Zr-V-Ni-Al-O состава обнаружен в золе угля Азейского месторождения. Состав зерна: Si – 33,7; Fe – 27,7; Ti – 17,2; Zr – 9,7; V – 6,7; Ni – 3,9; Al – 1,0%. Размер зерна 3 мкм в длину.

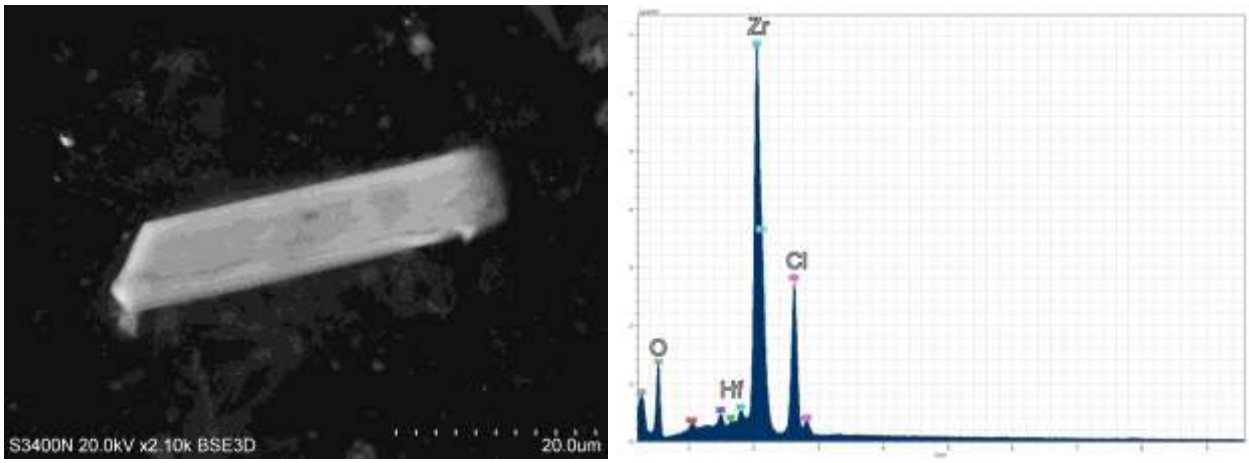


Рисунок 5.9 Шестоватый кристалл Zr-Cl-Hf-O состава

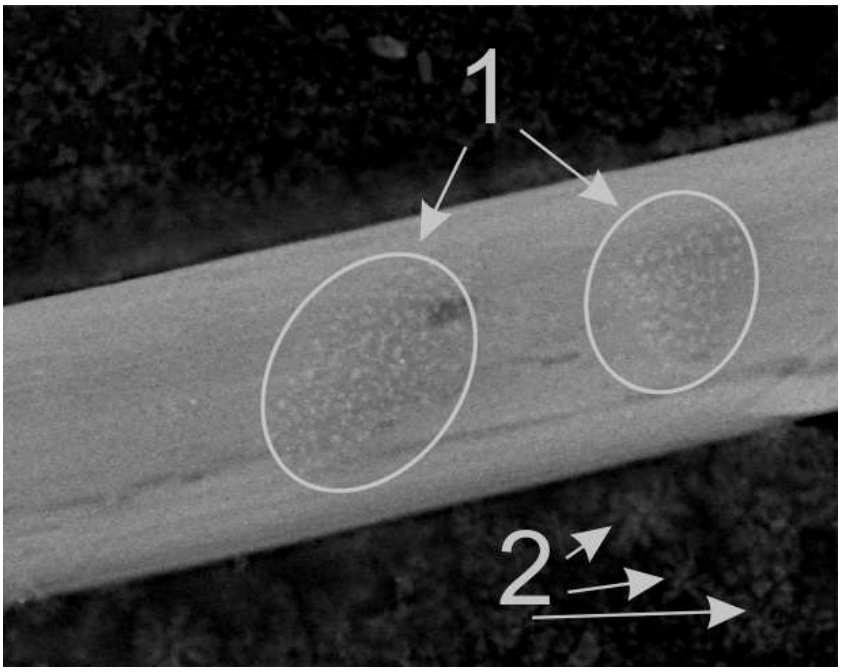


Рисунок 5.10. Кристалл Zr-Cl-Hf-O состава. 1 – нано агрегаты KCl. 2 – микроагрегаты KCl

В золе остаточного угля, подстилающего тонштейн, цирконий обнаружен в рассеянной форме (органической?). В отдельных участках матрицы обнаружены следовые содержания циркония. Кроме того, обнаружены конкреционно-зональные пластинки (листоватые частицы) переменного состава (Zr-Ti-Fe-O) (Рисунок 5.11). В центре преобладает железо, а на периферии возрастает концентрация циркония. Встречаются очень часто. Это новообразованные частицы, на что указывают характерная форма кристаллов и то, что в исходном угле ни одного подобного кристалла обнаружено не было. Реагенты, извлекающие

фракции угля не могут за сравнительно короткий промежуток времени растворить минералы циркония (оксиды и силикаты). Циркон и бадделеит термически устойчивы, это подтверждают находки крупных хорошо ограненных кристаллов циркона и бадделеита в золе угля Азейского месторождения. То есть в образовании Zr-содержащих пластинок в золе остаточного угля участвовала мобильная (органическая?) форма циркония. Однако не исключается влияние реагентов (пирофосфата) на образование кристаллов именно такого состава и формы, поскольку в золе исходного угля подобных образований обнаружено не было.

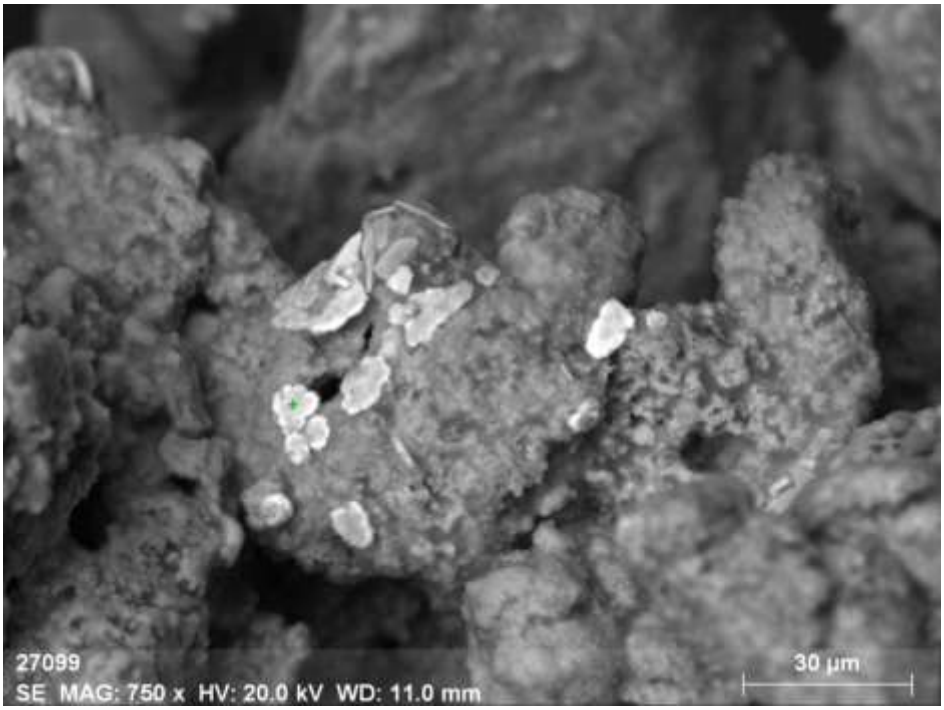


Рисунок 5.11. Пластинки Zr-Ti-Fe-O состава в золе остаточного угля

Выводы о формах нахождения циркония и гафния.

Основной минеральной формой нахождения Zr в изученных пробах бурых углей и золы углей является циркон ($ZrSiO_4$). В пробах золы угля, отобранного с притонштейновых зон Азейского месторождения (пласт II), преобладающей минеральной формой является бадделеит (ZrO_2). Это может быть следствием того, что цирконий выщелачивался из тонштейна гумусовыми кислотами и переотлагался в оксиды. В подтверждение того, что цирконий может выщелачиваться из циркониевых минералов тонштейна – следовые содержания циркония были выявлены в матрице золы остаточного угля, подстилающего

тонштейн. Также в пользу того, что даже крупные кристаллы циркония могут разрушаться в агрессивной среде торфяника, говорят находки кородированных кристаллов циркония в углях (Dai, 2006). Многочисленные находки листоватых/пластинчатых образований в золе остаточного угля, подстилающего тонштейн, явно новообразованные. Это говорит о том, что определенная доля циркония в исходном угле находилась в мобильной (не сорбированной/не в гуматной) форме и в процессе озоления сформировала зональные кристаллы.

5.1.5 Тантал и ниобий

В экспериментах по разделению угля и золы угля на фракции было выявлено, что Nb концентрируется в легких фракциях (Finkelman, 1981). Примесь Nb была обнаружена в рутиле фракции 2,7 (г/см^3) угля Вэйнсбургского месторождения. Другие единичные находки Nb были выявлены в минерале колумбитовой группы Канадского девонского угля и в W-содержащем титановом зерне в угле месторождения Pewee. Р.Б. Финкельман предположил, что в углях Вэйнсбургского месторождения Nb связан с терригенным рутилом и часть Nb может находиться в глинах.

Тантал был обнаружен в Девонском угле на SEM-EDX в частице, которая, по-видимому, относящейся к колумбит танталитовой группе. Р.Б. Финкельман (1981) считает, что Ta, как и Nb, находится в ассоциации с терригенным неорганическим веществом угля.

Коллективом авторов из Рио-Патрас (Chatziapostoloua et al., 2006) исследовались высокосернистые (до 5,5 %), высокозольные (ср. A^d – 30-43%), но обеднённых редкими элементами лигниты месторождения Pellana (Греция). Ими было рассчитано, что Nb, коррелирующий с алюмосиликатами, после озоления угля приобретает связь с ангидридом и гематитом (продуктами сжигания гипса и пирита, соответственно). Уменьшение содержания Nb при озолении говорит о его мобильности.

Китайскими учеными проводилось изучение каменных углей месторождения Джунгар (Dai et al., 2006). Содержание Nb в углях месторождения

варьирует от 3,7 г/т до 45,2 г/т. Методом SEM-EDX элемент был обнаружен в составе циркона (1,01%). Этими же авторами изучалась зола уноса от сжигания углей месторождения Джунгар (Dai et al., 2010). Также авторы рассчитали, что Nb не эмитирует в процессе сгорания угля. Содержание Nb в фазах различной размерности не изменяется. По мнению авторов, элемент равномерно распределяется как внутри, так и на поверхности частиц золы уноса.

При электронно-микроскопическом изучении угля месторождения Changhe (Wang, 2009), было выявлено, что Nb содержится в каолините. Самое высокое его содержание (0,91%) было обнаружено в каолините, заполняющем трещину в коллотелините.

Колумбит [$(Fe,Mn)(Nb)_2O_6$], пирохлор ($Ca_2Nd_2O_7$) и самарскит [$(Y,Fe^{+++},U)(Nb,Ta)_5O_4$] были обнаружены в щелочном тонштейне угольного месторождения Yunnan, на северо-западе Китая при изучении на XRD и оптическом микроскопе (Dai et al., 2010).

Из публикаций следует, что ниобий в углях может встречаться в составе минералов колумбитовой группы, однако находки крайне редки. Примесь ниобия может быть выявлена в цирконах и каолините. Определенная доля ниобия может находиться в органической (?) форме.

Разделение на фракции

В углях на контакте с тонштейном ниобий находится практически поровну, как в гуминовых кислотах, так и в остаточной фракции угля (Таблица 5.8). В угле, не контактирующем с тонштейнами, в гуминовые кислоты выходит большая часть ниобия (63.7%). Из этого следует, что доля органической формы элемента увеличивается при удалении от тонштейнов.

Таблица № 5.8. Содержание и выход ниобия во фракции бурого угля

Фракция	выход фракций, %	Nb, г/т	Выход Nb, %
Аз 19-09			
исходный	100	2,73	100
битум	0,64	0,03	0,65
ГК	46,6	3,69	63,7
Остат уголь	52,8	1,88	36,8
Аз 29-09			
исходный	100	17,0	100
битум	0,31	17,0	0,31
ГК	40,1	21,1	49,9
Остат уголь	59,6	14,2	49,8
Аз 31-09			
исходный	100	19,9	100
битум	0,31	19,9	0,31
ГК	40,2	26,5	53,6
Остат уголь	59,5	15,4	46,1

Результаты сканирующей электронной микроскопии

В остаточной фракции природно-окисленного угля обнаружена корковидная частица Nb-U-Ti-O(Ta) состава (Рисунок 5.12). По составу частица похожа на минерал группы колумбита, но наличие высокой концентрации урана и пропорции остальных элементов не совпадают с известными минералами. Частица, вероятно, была преобразована в эпигенетический период под воздействием гипергенных процессов, о чем говорит её характерная форма

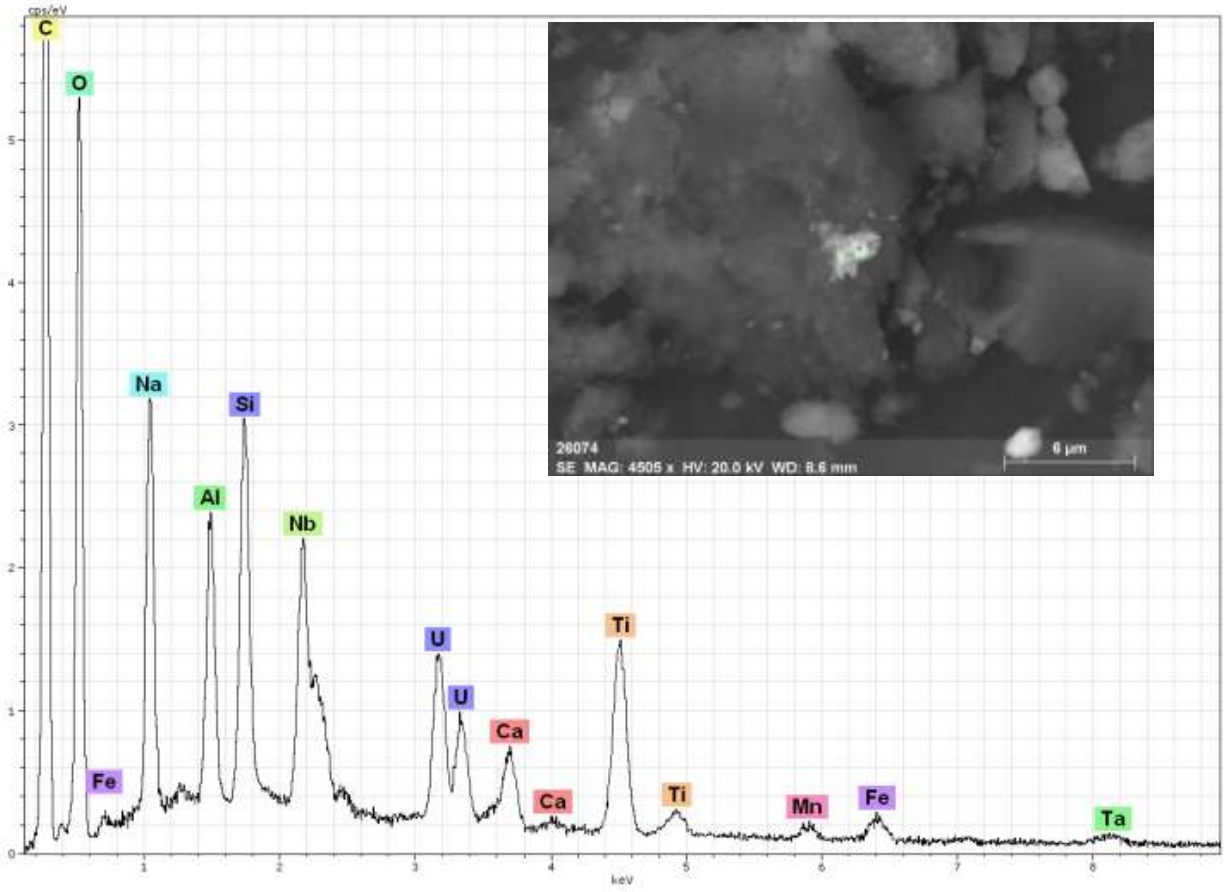


Рисунок 5.12. Образование Nb-U-Ti-O(Ta) состава в остаточной фракции природно-окисленного угля

5.1.6 Лантаноиды (La, Ce, Nd, Eu, Sm, Lu, Yb)

Легкие лантаноиды (La, Ce, Nd)

Поскольку редкоземельные элементы являются востребованными в современной промышленности, опубликовано довольно большое количество работ, посвященных формам нахождения редкоземельных элементов в углях.

По результатам изучения 79 образцов угля Р.Б.Финкельманом (1981) было подсчитано, что в ~50% проб был обнаружен монацит и в ~25% - ксенотим. Кроме того, редкоземельные элементы были обнаружены в форме силикатов, а также в виде примеси в некоторых минералах крандаллитовой группы и крайне редко в цирконе. Другие минералы редких земель, обнаруженные Финкельманом: Nd-монацит в углях Верхнего Фрипорта и Канадском угле, Pr-монацит в угле Верхнего Фрипорта и Yb фаза в ассоциации с пиритом в угле Южной Африки. Финкельман подсчитал, что редкоземельные фосфаты (монацит, ксенотим) – самая

распространенная форма в изученных образцах, и отметил, что большая часть фосфатов имеет аутигенное происхождение.

В 1982 году Zhou был обнаружен монацит в тонштейне поздне-пермских углей Северо-Западного Китая (Zhou et al., 1982). Дж. С. Хауэром (1999) были обнаружены редкоземельные фосфаты в угле, подстилающем тонштейн, и самом тонштейне.

В.В. Серединым, изучавшим угли Дальнего востока России (Середин, 1996), редкоземельные элементы были обнаружены в следующих минеральных формах: фосфаты легких редких земель; фосфаты тяжелых редких земель; минералы группы крандаллита с легкими редкими землями; F-Cl-содержащие минералы лёгких редкоземельных элементов; самородные формы (Gd, Dy); соединения (Sm-Fe-Co, Sm-Ca-Co, Dy-Fe, Y-Ni, и т.д.). В крупных представителях F- и Cl-содержащих минералах лёгких редкоземельных элементов В.В. Серединым детектировалась примесь Fe до 35%. В качестве одного из примеров экзотических минералов автором приводится спектр, состоящий из спектральных линий только Cl, Sm и Ca, что выглядит удивительно, так как минералов содержащих в себе одновременно Cl и Sm в международной минералогической базе нет. В спектре отсутствует кислород, поскольку кислород детекторами, созданными в 20м веке не определялся. Стоит отметить, что все изученные месторождения Дальнего Востока испытывали воздействие синхронного вулканизма, которое привело не только к обогащению месторождений туфами трахириолитового состава, но и к гидротермальному изменению угленосных толщ.

Монациты и редкоземельные фосфаты также обнаружены (Birk et al., 1991; Karayigit et al., 2000, 2001; Kalkreuth et al., 2006; Qi et. Al, 2007; Wang, 2009 и др.). Авторами делаются выводы, как о терригенном происхождении фосфатов редких земель, так и об их аутигенном происхождении.

Китайскими учеными (Dai et al, 2006, 2008) высокие концентрации La, Ce, и Nd обнаружены в гояците и бёмите.

Исходя из литературных данных, самой распространённой минеральной формой нахождения лёгких лантаноидов в углях считаются фосфаты редких земель (монацит). Отмечаются находки монацитов в тонштейнах и обогащение притонштейновых зон редкоземельными элементами. В притонштейновых зонах также отмечаются находки монацитов. Уникальные находки интерметаллических соединений, самородных форм и соединения REE-галоген-O приурочены к месторождениям с концентрацией суммы редких земель до 1000 г/т в угле (?), претерпевших воздействие субсинхронного вулканизма и последующие гидротермальные изменения. В них также отмечается значительная доля сорбированных форм редких земель.

На основании факторного анализа, корреляций, либо анализа концентраций в продуктах ступенчатого выщелачивания или золах уносов следующими авторами докладывается преобладание органической формы редких земель: Suárez-Ruizetal, 2006 (в лигните); Yossifova, 2007; Dai et al, 2006, 2008, 2010; Wang et al., 2008; Eskenazy, 2009. Связь с неорганическим веществом и алюмосиликатами отмечают Schatzel, 2003; Suárez-Ruizetal, 2006 (в битуминозмном угле); Zhuang et al, 2007; Chatziapostolou, 2006.

Анализ фракций группового состава угля

Анализ фракций группового состава показал, что угли Азейского месторождения характеризуются большим выходом легких редких земель в остаточную фракцию угля (Таблица 5.9). В рядовом угле и угле, отобранном над тонштейном, от 64 до 67%% элемента выходит в остаточную фракция после удаления гуминовых кислот. Самый низкий выход (60%) наблюдается у лантана в остаточной фракции рядового угля. В угле, отобранном под тонштейном, 73% легких редких земель сосредоточено в остаточной фракции.

Полученные данные не согласуются с данными, полученными Арбузовым и Ершовым (2007) изучавшими фракции группового состава бурых углей марки 2Б Латынцевского месторождения (Канско-Ачинский бассейн). По их результатам 77,4-78,8% легких редких земель сосредоточено в гумусовых кислотах (ГК+ФК).

Однако угли Латынцеского месторождения довольно бедны легкими лантаноидами (до 2 раз ниже кларка для бурых углей), тогда как угли Азейского месторождения обогащены ими в ~1,5 раза в сравнении с кларком. Кроме того, угли Азейского месторождения имеют большую степень метаморфизма, чем Латынцевские.

Таблица № 5.9. Содержание и выход легких лантаноидов во фракциях бурого угля (ICP-MS)

Фракция	Выход фр., %	**La, г/т**	Выход La, %	**Ce, г/т**	Выход Ce, %	**Nd, г/т**	Выход Nd, %
Аз 19-09							
исходный	100	25,4	100	51,9	100	24,6	100
битум	0,64	<0,02	1,03	<0.01	0	<0,008	2,26
ГК	46,6	21,2	38,6	38,8	34,2	17,2	32,4
Ост. уголь	52,8	29,2	60,3	65,9	65,8	30,6	65,3
Аз 29-09							
исходный	100	40,4	100	80,2	100	36,0	100
битум	0,31	<0,02	2,39	<0.01	0	<0,008	0,75
ГК	40,1	33,7	33,5	65,5	32,8	31,3	34,9
Ост. уголь	59,6	43,5	64,1	90,2	67.1	39,0	64,4
Аз 31-09							
исходный	100	15,5	100	32,5	100	16,0	100
битум	0,31	<0,02	4,88	<0.01	8,29	<0,008	0,31
ГК	40,2	8,38	21,7	14,8	18,2	10,5	26,4
Ост. уголь	59,5	19,2	73,4	40,2	73,5	19,8	73,3

Результаты сканирующей электронной микроскопии

В процессе изучения углей, зол углей, фракций углей, а также тонштейнов было обнаружено множество редкоземельных минеральных фаз различной формы и размерности, выявлены зоны обогащения теми или иными формами.

В углях Азейского месторождения преобладают карбонаты редких земель. Фосфатами обогащены только угли непосредственно на контакте с тонштейнами, тогда как фтор-карбонаты обнаружены во всех изученных угольных пробах.

Редкоземельные минералы фторкарбонатного состава, диагностированные по составу как бастнезит [(Ce,La)(CO_3)F] и паризит [Ca(Ce,La)$_2$(CO_3)$_3$$F_3$] являются самой распространенной формой лёгких лантаноидов в бурых углях Азейского месторождения. 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 (Рисунок 5.13). Редко встречаются зёрна другой формы. Все частицы имеют извилистую, петельчатую поверхность. Во всех минералах присутствует примеси Fe до 20%. Детальное картирование поверхности одного из сферических включений показало, что оксид железа заполняет полости между частицами фторкарбонатов (является цементирующим). Таким образом, можно предположить, что выявленные сферулы – это микроагрегаты частиц бастнезитового состава, сцементированные железом, и примесь железа в спектре минералов отражает количество железистого цемента. Эта разница в примеси железа и количестве цемента визуально хорошо демонстрируется СЭМ-снимками и спектрами (Рисунок 5.13).

Примечательно то, что сферулы бастнезита могут быть как сплошными, так и полыми внутри. В статье (Лазарева и др., 2015) приводятся примеры структур, в том числе и сферических, образованных при участии микроорганизмов. Не исключено участие микроорганизмов в образовании таких выделений, например, железообразующих бактерий (хемолитотрофов). Железообразующие бактерий, окисляя Fe (II) до Fe (III), получают энергию (Пиневич, 2005). Одной из распространенных разновидностей этих бактерий является Gallionella ferruginea, она способна накапливать лантаноиды в концентрациях, превышающих в миллионы раз концентрации этих элементов в почвах и водах (Anderson and Pederson, 2003). Известно, что 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.

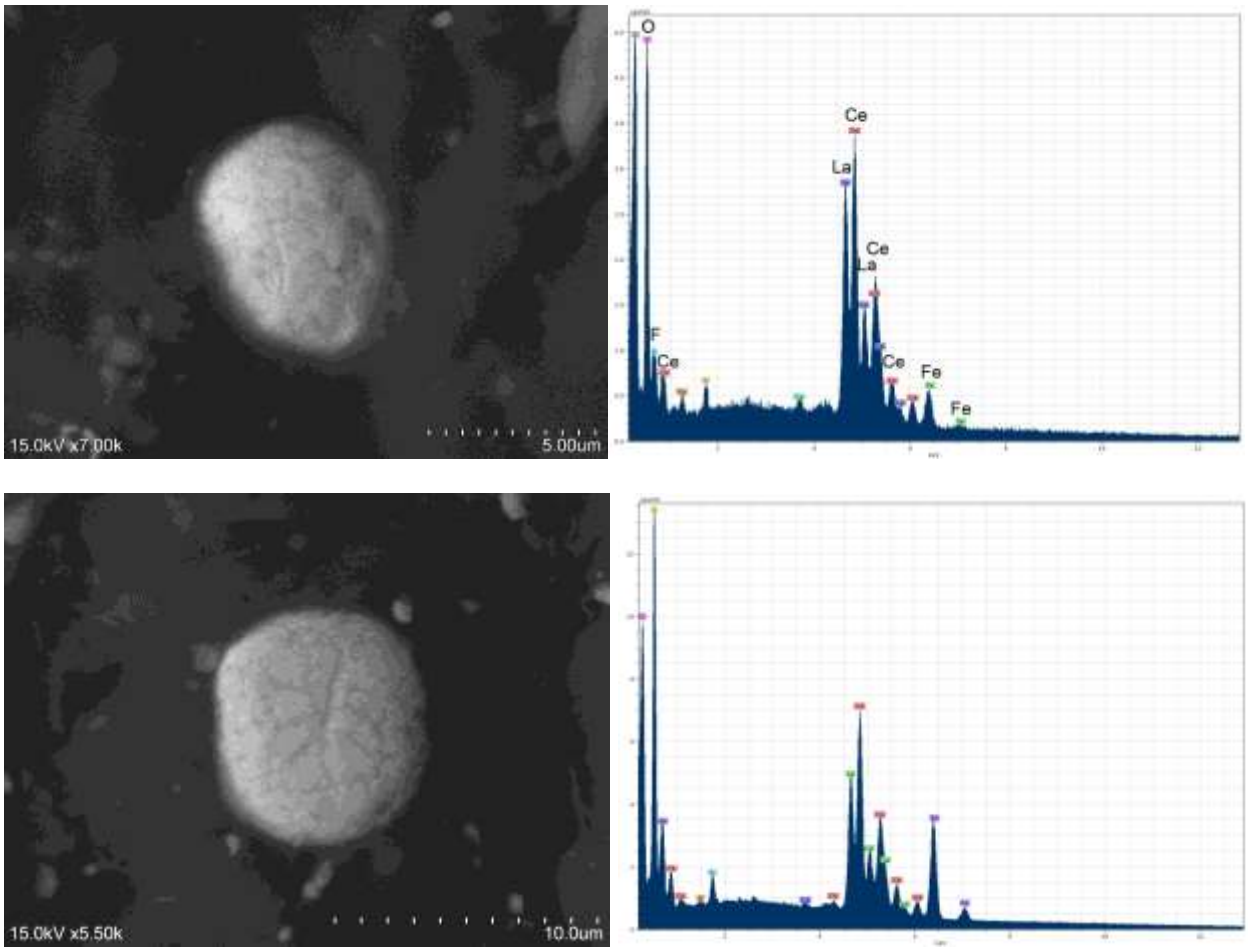


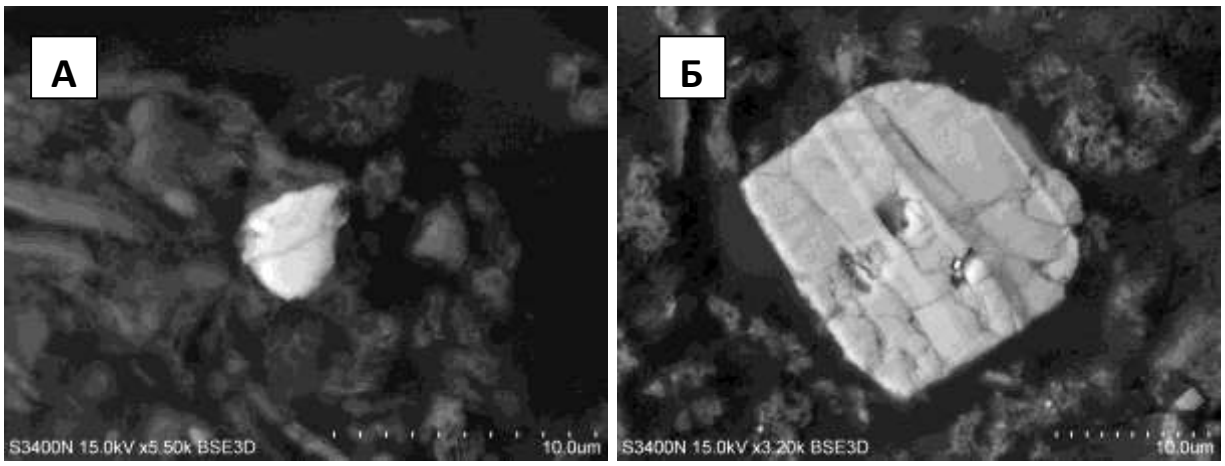
Рисунок 5.13. Фторкарбонаты редких земель в угле Азейского месторождения: сверху – сферическое включение бастнезита с малой примесью Fe; снизу – сферическое включение бастнезита с высокой примесью Fe.

Карбонатная форма нахождения лантаноидов в углях хотя и является довольно редкой для углей в целом, но не исключительна. Находки бастнезита и разнообразных соединений редких земель с сидерофильными металлами, главным образом с железом, описаны в работах В.В. Середина (Seredin, 1996, 2012; Середин, 2004 и др.), изучавшего аномально обогащенные лантаноидами угли Павловского месторождения в Приморье.

В угле на контакте с тонштейнами очень часто встречается микровкрапленность фосфатов редких земель (монацита?), как в органическом веществе угля, так и в каолините. Попадаются участки органического вещества, содержащие множество микровключений монацита размерностью ~0,5 мкм. Кроме

того, попадаются и частицы глинистых минералов (каолинит?), содержащие частую вкрапленность фосфатов редких земель (Рисунок 5.16).

В золе угля монацит обнаружен как в свободной форме (отдельные кристаллы и кристаллы в алюмосиликатной пленке), так и в глинистых минералах (Рисунок 5.10). Алюмосиликатные пленки, предположительно, являются продуктами разрушения органического вещества угля при озолении. Примесь тория в монацитах составляет от 1 до 5,8 %. Единичные включения монацита обнаружены в тонштейне. Все частицы характеризуются неправильной формой. В золе угля помимо монацита встречается кальциевая разновидность монацита обогащенная торием (Th до 15%), минерал диагностирован как чералит [(Ce,Ca,Th)(P,Si)O_4] – кальциевый монацит. Лантановый монацит выявлен в золе окисленного угля (Рисунок 5.14А). Располагается частица в алюмосиликатной матрице. Ее размер около 5 мкм. Все выявленные частицы характеризуются неправильной формой.



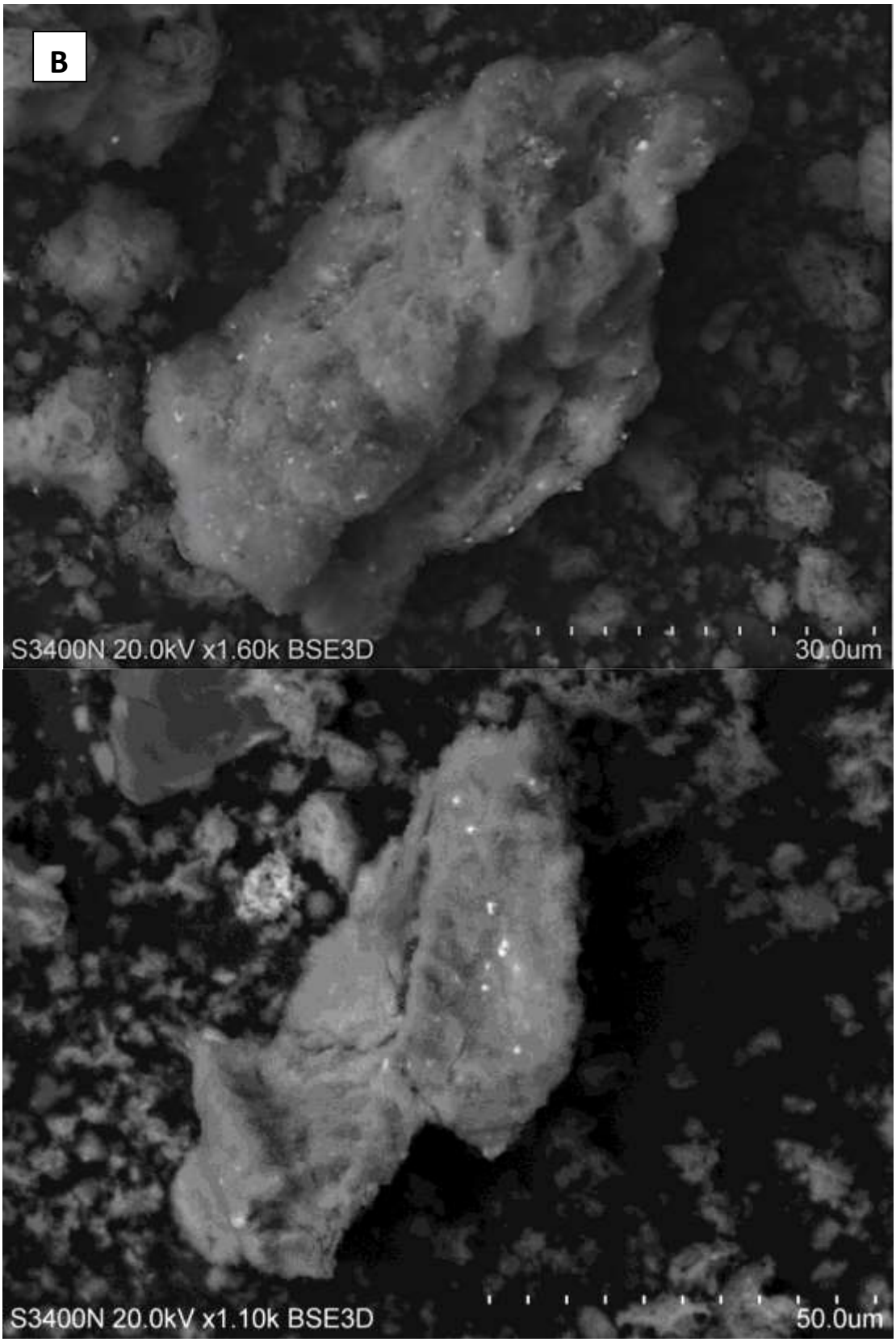


Рисунок 5.14. Снимок в режиме обратно-рассеянных электронов. Редкоземельные минералы в золе угля: включение La-монацита в алюмосиликатной пленке окисленного угля (А); Зерно кальциевого алюмосиликата редких земель в золе окисленного угля (Б); микровключения монацита в алюмосиликатной пленке (В);

Включение железо-цериевого оксида (карбоната?) найдено в тонштейне. Частица размером около 1,5 мкм располагается в углеродистом веществе тонштейна. Механизм формирования Fe-Ce оксидов (карбонатов) обсуждались ранее (Глава 4.2. Генетические типы обогащения углей редкоземельными элементами и La/Yb отношение).

Зерно сложного состава (Al-Si-Fe-Ca-Ce-La-O) размером 17 мкм обнаружено в золе окисленного угля (Рисунок 5.14Б). В поперечном срезе зерна наблюдается неоднородное строение. Вероятно, это объясняется рельефом поверхности, так как рентгеноспектральный анализ не показал различий в химическом составе.

Изучение свободных гуминовых кислот не дало значимых результатов. Было обнаружено всего одно микрозерно монацита.

В золе остаточного угля Азейского месторождения (Аз 19-09), не находящегося в контакте с прослоями, были выявлены наночастицы Ce (оксида?) размером до 500 нм. Такие же скопления наночастиц, образующие пленковидные агрегаты выявлены в золе остаточной фракции окисленного угля (Рисунок 5,15). Размеры единичных наночастиц не превышают 50 нм. В золе исходного угля встречаются подобные образования РЗЭ-фосфатного состава. По-видимому, такие образования могут быть пример перехода органической формы церия в минеральную при озолении угля.

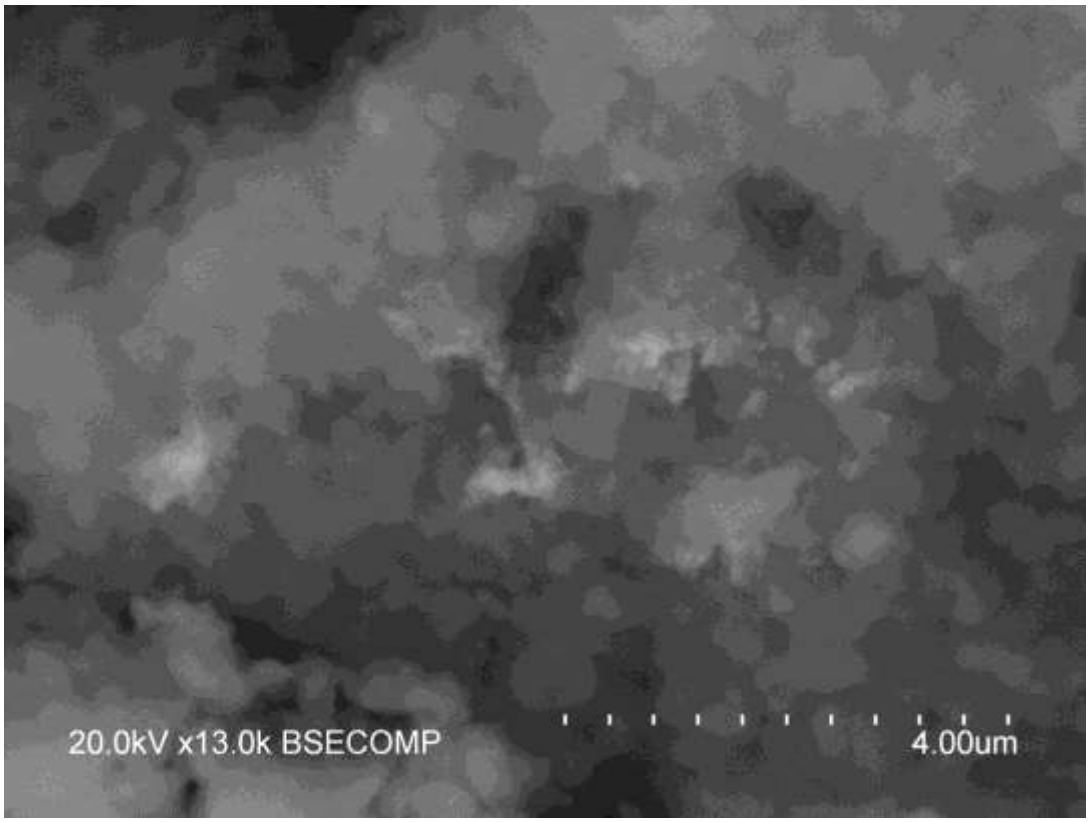


Рисунок 5.15 Снимок в обратно-рассеянных электронах. Наночастицы и наноагрегаты Ce (оксида?) в золе остаточного угля

Частица оксида церия размером ~1.2 мкм выявлена в золе общих гуминовых кислот.

В остаточной фракции окисленного угля (Аз 41-09), обнаружена частица кальциевого монацита.

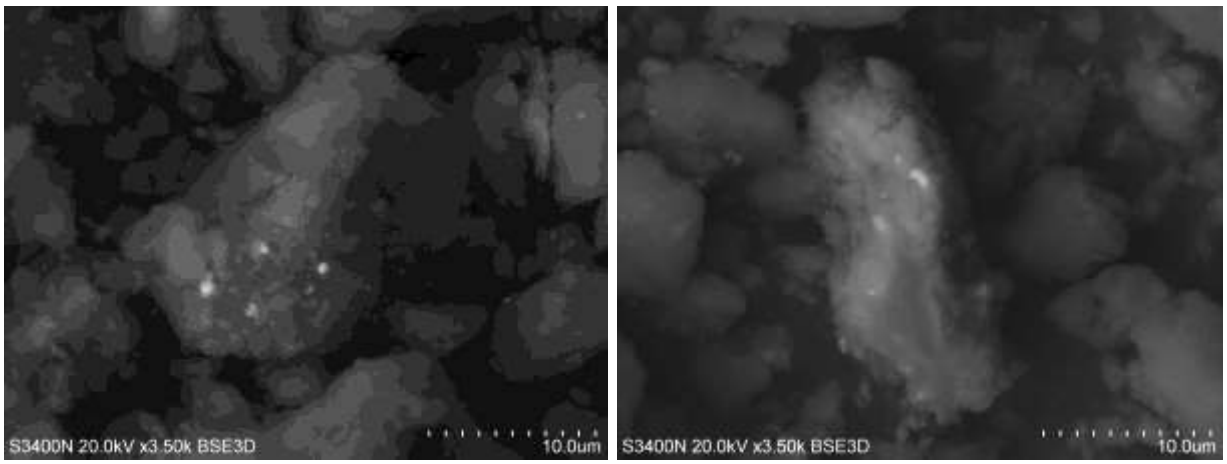


Рисунок 5.16. Снимок в режиме обратно-рассеянных электронов. Включения монацита в угле и каолините.

Средние лантаноиды (Eu, Sm)

Разделение на фракции

Европий демонстрирует связь, как с органическим веществом, так и с неорганическим (Таблица 5.10). В угле, не контактирующем с прослоями, доли европия в гуминовых кислотах и остаточном угле схожи. В угле перекрывающем тонштейн выход элемента во фракции гуминовых кислот и остаточного угля также близок. В угле подстилающем тонштейн, характеризующемся сравнительно низкими (околокларковыми) концентрациями европия (~0,85 г/т), в остаточный уголь выходит значительная доля элемента (58.1%).

Таблица № 5.10. Содержание и выход европия во фракциях бурого угля (ICP-MS)

	выход фракций, %	Eu, г/т	Выход Eu, %
Аз 19-09			
исходный	100	1,33	100
битум	0,64	0,11	0,64
ГК	46,60	1,33	47,0
Остат уголь	52,80	1,32	52,4
Аз 29-09			
исходный	100	1,60	100
битум	0,31	0,02	0,31
ГК	40,1	2,14	53,5
Остат уголь	59,6	1,24	46,2
Аз 31-09			
исходный	100	0,85	100
битум	0,31	0,85	0,31
ГК	40,2	0,88	41,6
Остат уголь	59,5	0,83	58,1

Результаты сканирующей электронная микроскопия

Примесь самария (до 2%), как правило, присутствует во всех монацитах.

В золе общих гуминовых кислот окисленного угля обнаружена частица Eu-Br оксида (карбоната?) (Рисунок 5.17).

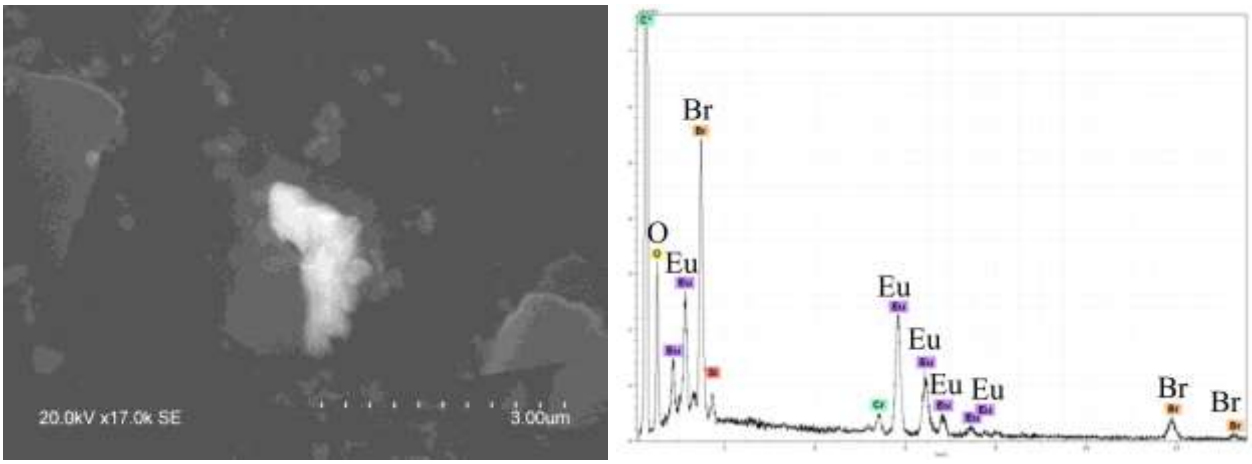


Рисунок 5.17 Частица Eu-Br оксида в золе общих гуминовых кислот

Тяжелые лантаноиды (Lu, Yb)

Результаты исследований

Среднее (средневзвешенное) содержание иттербия в углях Азейского месторождения 3,02 г/т. Средним содержанием для бурых углей мира по Юдовичу (2009) считается 1.0±0.05 г/т. То есть концентрация иттербия в углях Азейского месторождения превышает кларк для бурых углей в три раза. В пробах, отобранных для разделения на фракции концентрации иттербия ниже среднего содержания для месторождения, но всё еще превышают кларк для бурых углей 2,4-2,7 раз.

Среднее содержание иттербия в образцах, отобранных для электронной микроскопии, составляет 3,6 г/т (средневзвешанное). Это значение получилось завышенным за счет пробы окисленного угля, концентрация элемента в которой составляет 5,25 г/т. Эта же проба характеризуется аномальными содержаниями легких редких элементов и ряда редких, при средней зольности (Ad=14,3%).

Разделение на фракции

По результатам анализа фракций группового состава угля 70,7% элемента выходит в остаточную фракцию рядового угля (Таблица 5.11). Схожие результаты получаются при анализе углей, отобранных на контакте с тонштейнами, 74-76%% элемента уходит в остаточную фракцию.

Концентрация иттербия в пробе рядового угля выше, чем в притонштейновых углях. Содержание иттербия в притонштейновых углях

одинаковое как для исходного угля, так и для остаточного угля. Если сравнить содержание в приконтактном угле с другимим углями выше и ниже тонштейна, то видно, что обогащения приконтактных зон не было, либо оно было не значительным. Однако если проанализировать распространение иттербия в разрезе пласта по золе, то видно, что обогащаются угли под тонштейном, не только приконтактные 2 см, но и 5 см ниже.

Таблица № 5.11 Содержание и выход иттербия во фракциях бурого угля

фракция	выход фракций, %	**Yb, г/т**	Выход Yb, %
Аз 19-09			
Исходный уголь	100	2,74	100
битум	0,64	0,00	0,00
ГК	46,6	1,72	29,33
Остаточный уголь	52,8	3,67	70,67
Аз 29-09			
Исходный уголь	100	2,43	100
битум	0,31	0,00	0,00
ГК	40,1	1,58	26,12
Остаточный уголь	59,6	3,01	73,86
Аз 31-09			
Исходный уголь	100	2,40	100
битум	0,31	0,00	0,00
ГК	40,2	1,42	23,82
Остаточный уголь	59,5	3,07	76,16

5.1.7 Радиоактивные элементы (U, Th)

J.D. Ilger и др. (1987) сообщили, что в бурых углях (лигнитах) южного Техаса урановая минерализация была представлена редкими находками уранинита и кофинита, но основная форма урана – рассеянная. В эксперименте с извлечение урана-VI из карнатита с помощью ДМСО авторы выявили, что присутствие гуминовых кислот увеличивает экстракцию элемента. После многократной очистки в гуминовых кислотах оставались высокие концентрации урана. Авторами

в результате был сделан вывод, что очищенные гуминовые кислоты могут быть хорошим реагентом для извлечения урана из U^{VI}-минералов.

Р.Б. Финкельманом было рассчитано, что до 20% урана в углях Вэйнсбургского и Верхне Фрипортского месторождений с содержаниями 1-2 мг/кг U, находится в U-содержащем цирконе (Finkelman, 1981). Расчёты показали, что в цирконе содержится от 0.06 до 0.5% U. В угле Лередо (штат Миссури) с содержанием 50-60 мг/кг урана большая часть U находится в микронных зернах уранинита. В нескольких других пробах угля Миссури (содержание U 13-19 мг/кг), уран связан с апатитом, монацитом, уранинитом, цирконом, кальцитом, рутилом и Pb-Bi фазой. Последняя фаза была обнаружена в 2 образцах и является радиогенной.

Польскими учеными проводилось изучение угля месторождения Witwatersrand (Smieja-Król et al., 2009). В угле с волокнистой текстурой было обнаружено 2 урановых минерала: уранинит и кофинит. Авторами приводятся снимки с электронного микроскопа, в которых демонстрируется дендрическая структура зерна кофинита.

Следующими авторами по статистическим расчётам были получены данные, что U связан с органическим вещество угля: Chatziapostolou, 2006; Gürdal, 2008; Eskenazy, 2009.

По результатам анализа группового состава бурых углей Северной Азии получилось, что 70% урана выходит с гуминовыми кислотами, в остаточной фракции остается 30%, то есть уран находится главным образом в органической форме (Волостнов и др., 2013). Результаты деминерализации бурых углей показали, что большая часть урана находится в сорбированной форме, простых и комплексных гуматах.

Торий

В экспериментах с разделением угля и золы угля на фракции по плотности Р.Б. Финкельманом было выявлено, что Th находится в промежуточных фракциях (Finkelman, 1981). На SEM-EDX Th был выявлен в монаците. Для монацита

считается нормальным содержание порядка 7 % Th, однако в монаците изученных углей его содержание было в основном порядка 1-2%. Th был обнаружен в нескольких зернах циркона и ксенотима, а также он является основным компонентом в не диагностированном редкоземельном фосфате. Примесь тория обнаружена Dai (2008) в цирконе из угля месторождения Джунгар (Внутренняя Монголия, Китай).

Поскольку Th/Zr отношение в углях Вэйнсбургаского месторождения идентично кларку для земной коры по Тейлору (1988), это предполагает доминирование терригенного источника Th. Монацит – один из нескольких минералов, находящихся как в аутигенной, так и обломочной форме приблизительно в равных пропорциях. Р.Б. Финкельман считает, что относительно низкие содержания Th в угольном монаците соответствуют низким содержаниям Th в аутигенных частицах.

По данным Zhou и др. (2010), в углях месторождения Zhundong Th коррелирует с алюминием и зольностью.

По мнению (Gluskoter et al., 1977; Kuhn et al., 1978) терригенный, богатый Th монацит находится в высокозольных участках и при разделении в тяжелых жидкостях уходит в тяжелую фракцию, тогда как аутигенный обедненный Th монацит связан в органике и уйдет в легкую фракцию.

В бурых углях Северной Азии с гумусовыми кислотами связано 63% тория, 36% находятся в остаточной фракции угля (Волостнов и др., 2013). При этом только 4-5% выходит с раствором HCl, то есть находится в сорбированной форме, что говорит о том, что торий формирует комплексные соединения с органическим веществом.

Разделение на фракции

По результатам разделения углей на фракции получилось следующее: уран выходит поровну как в гуминовые кислоты, так и в остаточную фракцию угля (Таблица 5.12). В угле, не контактирующем с прослоями, выход элемента в гуминовые кислоты несколько выше (52.3%), чем в углях на контакте с

тонштейном. Можно сделать вывод, что значительная часть урана в буром угле находится в органической форме, в угле на контакте с тонштейнами доля органического урана несколько снижается.

Таблица № 5.12 Содержание и выход U во фракциях бурого угля (ICP-MS)

Фракции	Выход фракций, %	**U, г/т**	Выход U, %
Аз 19-09			
исходный	100	2,08	100
битум	0,64	<0,001	0,00
ГК	46,6	2,33	52,3
Остат уголь	52,8	1,87	47,7
Аз 29-09			
исходный	100	4,06	100
битум	0,31	<0,001	0,00
ГК	40,1	4,55	45,1
Остат уголь	59,6	3,74	54,9
Аз 31-09			
исходный	100	3,97	100
битум	0,31	<0,001	0,00
ГК	40,2	4,67	47,3
Остат уголь	59,5	3,52	52,7

Торий главным образом выходит в остаточную фракцию бурого угля (Таблица 5.13). В угле на контакте с тонштейнами доля элемента в остаточном угле возрастает с 55,8 до 62.8 – 66.7%%. То есть торий может находиться как в составе неорганического вещества, так и в форме трудно извлекаемых комплексных металлорганических соединений.

Таблица № 5.13 Содержание и выход Th во фракциях бурого угля (ICP-MS)

	выход фракций, %	**Th, г/т**	Выход Th, %
Аз 19-09			
исходный	100	5,10	100
битум	0,64	<0,005	0,00
ГК	46,6	4,83	44,2
Остат уголь	52,8	5,38	55,8
Аз 29-09			
исходный	100	22,63	100,00
битум	0,31	<0,005	0,00
ГК	40,1	20,94	37,2
Остат уголь	59,6	23,82	62,8
Аз 31-09			
исходный	100	16,48	100
битум	0,31	<0,005	0,00
ГК	40,2	0,22	33,2
Остат уголь	59,5	18,47	66,7

Результаты сканирующей электронная микроскопия

Уран. В изученных пробах выявлены немногочисленные включения 2х типов урановых минералов, по составу схожих с уранинитом и коффинитом. Уранинит обнаружен в угле и в тонштейне (Рисунок 5,18). Форма зерен разнообразна. В тонштейне встречаются сферические, скорлуповидные образования и зерна неправильной формы. Размеры частиц варьируют от 500 нм до 10 мкм в длину. В угле уранинит выявлен как в органическом веществе, так и в каолините. Форма выделений уранинита в тонштейне и наличие в энергодисперсионном спектре серы позволяет предположить модель его накопления путем восстановления урана на сероводородных пузырьках (Коченов и др., 1977, Арбузов, 2011). Единичные включения коффинита размером от 550 нм до 3 мкм выявлены в органическом веществе угля. Форма зерен неправильная. Во всех урановых минералах, найденных в угле и золе углей, за редким исключением, присутствует примесь Zr<1 % (Рисунок 5.18).

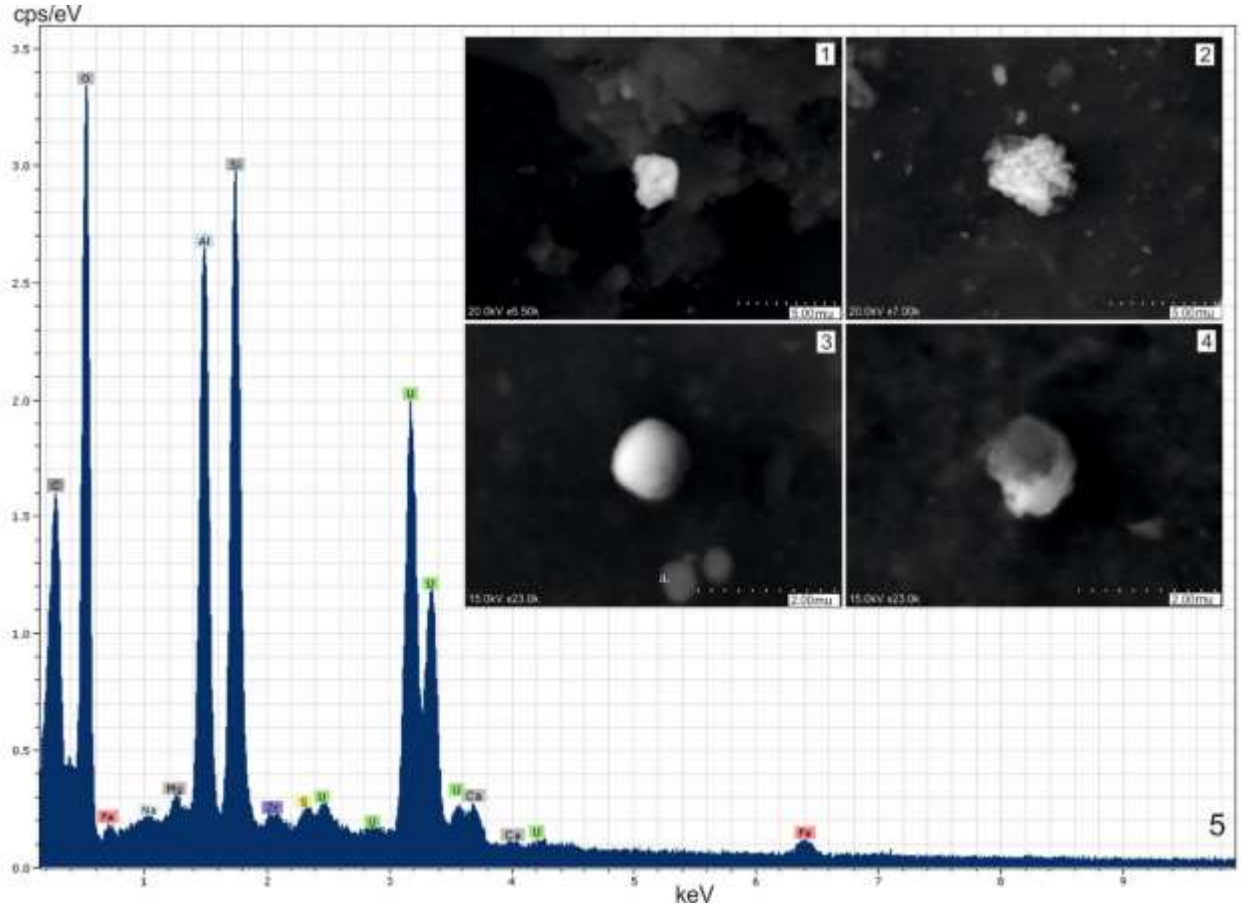


Рисунок 5.18. Урановые минералы в угле и тонштейне: 1. Силикат урана в угле; 2. Силикат урана в угле; 3. Глобулярное зерно уранинита в тонштейне; 4. Скорлуповидное зерно в тонштейне; 5. энергодисперсионный спектр скорлуповидной частицы.

Уранинит был обнаружен в углях Азейского месторождения. Форма зерен разнообразна, встречаются сферические, скорлуповидные, зерна неправильной формы. Размеры частиц варьируют от 500 нм до 10 мкм в длину. Уранинит был выявлен как в органическом веществе угля, так и в каолините.

Единичные включения коффинита размером от 550 нм до 3 мкм были выявлены в органическом веществе угля Азейского месторождения. Форма зерен неправильная.

Во всех урановых минералах, найденных в угле и золе углей, за редким исключением, нашлась примесь Zr (<1%). Это объясняется тем, что ионные радиусы урана и циркония схожие (97 и 79 соответственно). Кроме того, наблюдается значительное обогащение приконтактных зон тонштейна цирконием

(до 399г/т в угле), а урановые минералы обнаружены главным образом в тонштейне и приконтактном угле.

Основной формой нахождения тория в угле являются редкоземельные фосфаты и монацит.

Множество включений торий-содержащего монацита выявлено в золе угля Азейского месторождения. Примесь тория составляет от 1 до 5.8%. Монацит в золе представлен аморфными агрегатами, корками, пленками на алюмосиликатной матрице, а также включениями в алюмосиликатных пленках.

Кристаллы редкоземельного фосфата (чералит, или кальциевый монацит) встречается в золе угля Азейского. Содержание Th в минерале варьирует от 7 до 15%.

5.1.8 Вольфрам и кобальт

Самородная форма W, как и W-Co (W – 93, Co – 7%%) соединение были найдены только в золе окисленного угля (Аз 41-09), а также в тонштейне. Размеры зёрен не превышают 1 – 1,5 мкм. В одном из зёрен самородного W была определена 0,9% примесь Co (Рисунок 5,19). В основном, все зёрна имеют неправильную форму, одно из зёрен W имеет сферическую форму.

Соединение W-Co обнаружено также в золе битумов окисленного угля. Размер частицы составляет 600 нм в длину. Вероятно, за счет своих размеров частица могла пройти через фильтры в процессе очистки. В пользу этого говорит то, что в качестве примесей присутствуют медь и сера, по-видимому, осевшие на частице в процессе озоления битумов, так как эти элементы не являются характерными друг для друга.

Остальные минералы W в углях месторождения представлены шеелитом ($CaWO_4$), гюбнеритом ($MnWO_4$) и вольфрамитом ($(Fe,Mn)WO_4$). Также в золе окисленного угля (Аз 41-09) было обнаружено соединение W-Co-O (W – 60, Co – 18, O – 22%%), предположительно krasnoselskite ($CoWO_4$).

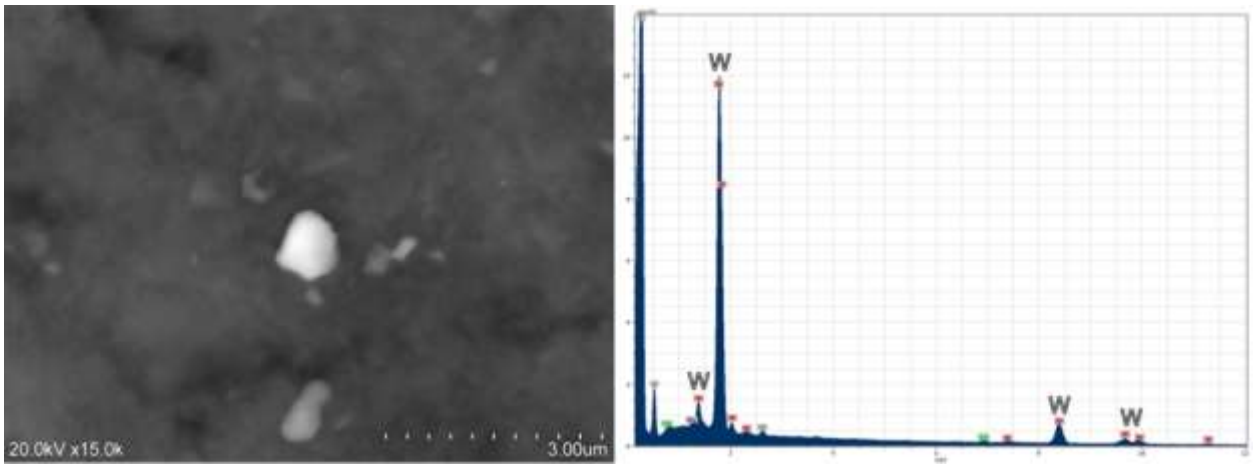


Рисунок 5.19. Самородный W(Co) в тонштейне.

5.1.9 Элементы халькофилы (Bi, Se, Pb, Sb, Sn, Cu, Ni, Zn, As)

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 сульфидов железа и единичными находками других сульфидов. Таким образом следует детальнее изучить формы нахождения серы в углях.

Ряд элементов-халькофилов (Sn, Cu, Ni, Zn) объединен в одну группу, поскольку все элементы этой группы главным образом представлены одними и теми же интерметаллическими соединениями переменного состава. Тогда как остальные элементы-халькофилы имеют главным образом собственные минеральные формы.

Сера

Отличительной чертой углей месторождения является низкая сернистость (~0,5%), предположительно, являющаяся причиной такого большого количества находок самородных и интерметаллических форм элементов.

Формы нахождения серы в углях могут быть следующими: сульфатная, сульфидная, самородная (?) органическая.

Серосодержащие минералы в углях и золах углей Азейского месторождения представлены главным образом редкими находками сульфатов стронция и бария (см. 5.1.3), а также пиритом. Единичные находки сфалерита, ковелина (Cu-S) и арсенопирита выявлены в окисленном угле.

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. Обилие сульфатов кальция демонстрируется картами распределений серы и кальция (Рисунок 5,20). Наравне с гипсом в золе битумов выявлены интерметаллиды (см. 5.1.9 Олово, Медь, Никель, Цинк). Помимо гипса обнаружены пленковидные образования Al-Ca-S-O состава, оставшиеся не диагностированными. Порядка 70% всей золы битумов слагают сульфаты Ca и Al-Ca. Сера в золе битумов также присутствует в рассеянной форме (в форме примеси?), то есть в любой точке матрицы и в каждой минеральной фазе фиксируется 0,4-0,9% примесь серы. Загрязнение серой в процессе вытяжки битумов исключено, поскольку единственным применяемым реагентом был – бензол (C_6H_6).

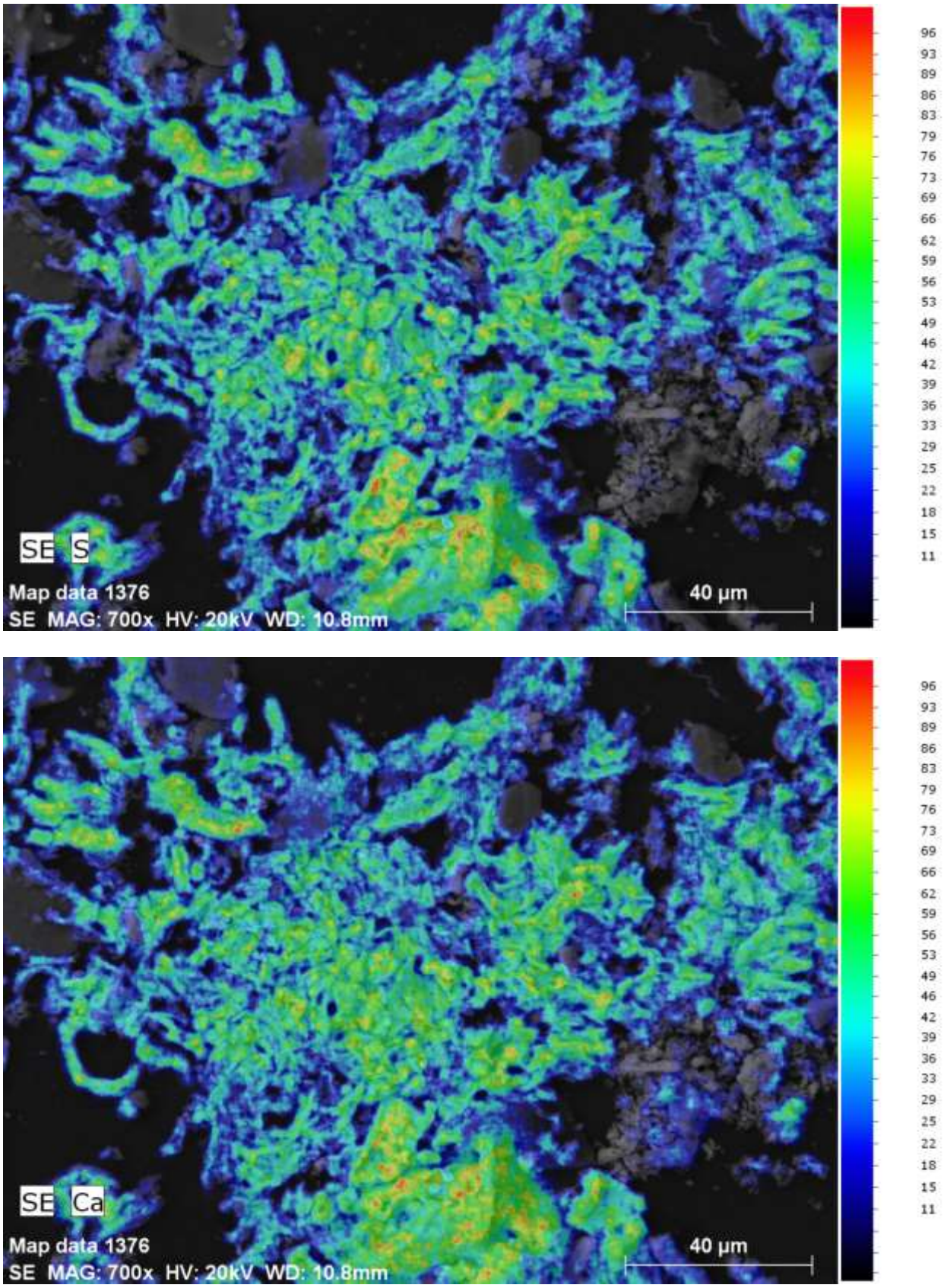


Рисунок 5.20. Карта распределения серы и кальция в золе битумов, извлеченных из угля

Состав гуминовых кислот угля, не находящегося на контакте с прослоями приведен в таблице 5.14. По результатам 5 измерений в разных точках (Рисунок 5.21) получается, что гуминовых кислотах содержится 0,33 % серы. В гуминовых кислотах угля, контактирующего с тонштейнами, доля серы несколько возрастает– 0.39% (Таблица 5.15). Состав гуминовых кислот окисленного угля не определялся, однако в золе гуминовых кислот в отдельных участках матрицы детектируется примесь серы ~2%, но не повсеместно. Приблизительно такие же концентрации могут получиться в золе гуминовых кислот угля и угля, на контакте с тонштейном после озоления.

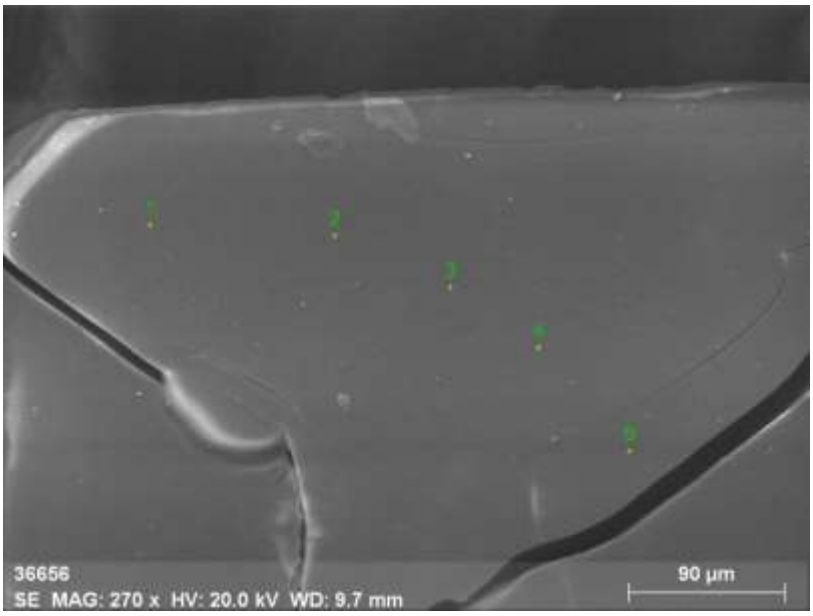


Рисунок 5.21 Расположение точек съемки спектров на поверхности кристалла гуминовой кислоты

Таблица № 5.14 Состав гуминовых кислот в угле

Аз 19-09	C	O	P	S
1	75,0	24,6	0,06	0,34
2	71,1	28,6	0,01	0,26
3	73,4	26,1	0,08	0,4
4	74,2	25,4	0,08	0,3
5	73,8	25,8	0,08	0,33

Таблица № 5.15 Состав гуминовых кислот в угле на контакте с тонштейном

Аз 31-09	C	O	P	S
1	76,5	23,0	0,08	0,41
2	76,8	22,7	0,12	0,37
3	76,5	23,0	0,12	0,36
4	76,1	23,4	0,12	0,41
5	77,6	21,9	0,11	0,4

В остаточной фракции окисленного угля сера обнаружена в составе пиритов. Пириты в остаточном угле встречаются довольно часто (Рисунок 5.22). 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 сульфидов железа, очевидно, что содержание серы в нём значительно выше, чем 0.5%.

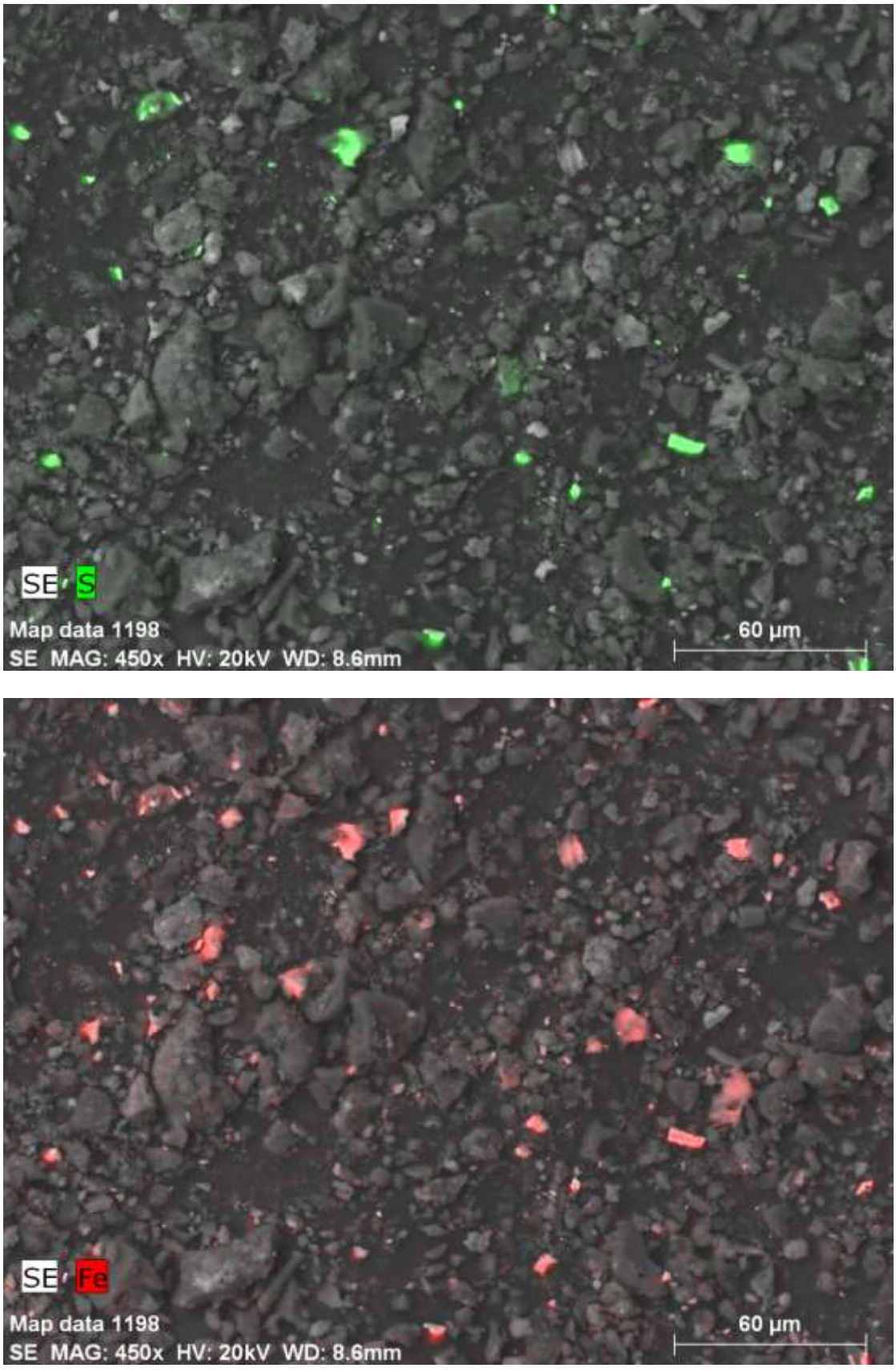


Рисунок 5.22. Карта распределения серы и железа в остаточном угле

В золе угля, подстилающего тонштейн, сера обнаружена в качестве примеси в матрице. В остаточной фракции угля, подстилающего тонштейн, методом рентгенофазового анализа был выявлен ангидрит.

Одной из причин отсутствия сульфидов в углях Азейского месторождения может быть наличие железообразующих бактерий в стадию формирования торфяника. Эти бактерии окисляют Fe (II) до Fe (III). После окисления сульфидов сера может переходить в H_2S (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 (водооупорами), так как там могут формироваться специфические окислительные обстановки. Находки сульфатов стронция и бария на контактах с тонштейном и кровлей задокументированы. 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 железообразующих бактерий в формировании фтор-карбонатов (бастнезита?) (см. 5,1,6 Лантаноиды).

Основные выводы

Из имеющейся информации можно сделать вывод, что в исходном угле сера присутствовала главным образом в виде $S_{орг}$. Концентрировалась $S_{орг}$ главным образом в битумах. На это указывает то, что зола битумов сложена главным образом из натечных/пленкообразных агрегатов гипса и Al-Ca сульфатов. До 0.39% серы ($S_{орг}$) содержится в гуминовых кислотах. Концентрация серы в гуминовых кислотах образцов, отобранных из разных участков пласта, различается не значительно. В остаточном угле содержание рассеянной серы варьирует от 0,3 до 0,7%.

Сульфаты встречаются довольно редко, их вклад в состав валового содержания серы не значителен.

Сульфиды в углях месторождения представлены лишь единичными находками пиритов, однако в остаточной фракции окисленного угля пириты присутствуют в достаточно большом количестве, но образование пиритов (марказитов) в окисленных углях не является чем-то новым. Сера для их образования могла принестись с водами.

Данные по анализу фракций угля на электронном микроскопе в целом сходятся со справочной информацией по содержанию серы в углях месторождения (0.5%).

По итогу можно сказать, что валовое содержание серы не влияет на содержание сульфидов или интерметаллических соединений в углях. Имеет значение только содержание серы сульфидной. Как регулируются пропорции разных форм серы, в данной работе не изучалось, но в углях Азейского месторождения, исходя из данных электронной микроскопии по всему массиву проб, сульфидов практически нет.

Мышьяк

В высоко мышьяковистых углях Гуиджоу на основании большого количества публикаций мышьяк находится главным образом в пирите (до 2.6%), арсенопирите, As-содержащих сульфидах (реальгар?), Fe-As оксиде, K-Fe сульфиде, скородите, As-содержащих глинах и гетчилите ($AsSbS_3$) (Zhang, 2002; Dai, 2006a и т.д.). Также примесь мышьяка в пирите (до 2.7%) была выявлена в углях месторождения Warrior, бассейна Black Warrior Basin, Северо-восточной Алабамы (Diehl et al., 2004). В углях пласта Fire Clay (восточный Кентуки) пириты содержат в среднем 0,05% мышьяка, и в одном из зерен примесь составила 3,5% (Ruppert et al., 2005).

Также была описана органическая форма мышьяка (Belkin et al., 1998; Zhao et al.,1998; Zheng et al., 1999; Ding et al., 2001; Dai et al., 2006).

Арсенопирит был выявлен М. Ёсифовой в углях месторождения Перник, Болгария (Yossifova, 2007).

Из имеющихся материалов следует, что мышьяк в углях встречается главным образом в качестве примеси в пирите, реже в других материалах. В ряде работа описывается органическая форма мышьяка, рассчитанная статистически.

В углях Азейского месторождения не обнаружено минеральных форм мышьяка, за исключением единственной находки арсенопирита в золе окисленного угля. Анализ фракций группового состава угля не позволил рассчитать выходы элементов во фракции, поскольку большинство фракций характеризуется концентрациями мышьяка ниже предела обнаружения.

Концентрация мышьяка в углях Азейского месторождения составляет 1.77 г/т, что ниже кларка в 4 раза. В Юрских углях Ирана, с такими же низкими концентрациями мышьяка (1.3 и 5.9 мг/кг), элемент связывают с мацералами (Goodarzi et. al, 2006).

Висмут

По минеральным формам нахождения висмута в углях существует крайне малое количество публикаций. Отчасти это может быть следствием того, что кларк висмута для бурых углей всего 0,84 г/т (Ketris, Yudovich, 2009). Поскольку висмут является элементом-халькофилом, можно предположить, что и в углях основная форма висмута – сульфидная. Р.Б. Финкельманом была обнаружена частица сульфида висмута (предположительно висмутина) в угле Южной Африки (Finkelman, 1981). Отмечена примесь висмута в единичных зернах сфалерита и галенита. Португальскими учеными изучались (Suárez-Ruiz et al., 2006), битуминозные угли Peñarroya и лигниты Rio Maior. Электронно-микроскопическими исследованиями были выявлены частицы самородного Bi.

Разделение на фракции

По результатам анализа фракций группового состава угля получилось, что в рядовом угле 92% элемента выходит с гуминовыми кислотами, и 8% элемента уходит в остаток (Таблица 5.16). В угле, отобранном над тонштейном, 32,6% элемента выходит с гуминовыми кислотами и 67,4% находится в остаточном угле.

В подтонштейновом угле 80% элемента находится в остаточном угле, остальная часть связана с гуминовыми кислотами.

Стоит заметить, что угли Азейского месторождения в принципе обеднены висмутом относительно кларка для бурых углей (Юдович, 2009).

Фазой-концентратором висмута в рядовом угле являются гуминовые кислоты. Содержание висмута в гуминовых кислотах рядового угля составляет 1,18 г/т. В притонштейновых углях концентрации висмута во всех фракциях различаются довольно слабо (0,19-0,31 г/т). Однако фазой-концентратором в притонштейновых углях можно назвать угольный остаток.

Таблица № 5.16 Содержание и выход Bi во фракциях бурого угля (ICP-MS)

	выход фракций, %	**Bi, г/т**	Выход Bi, %
Аз 19-09			
исходный	100	0,60	100
битум	0,64	0,00	0,64
ГК	46,6	1,18	92,1
Остат уголь	52,8	0,09	7,92
Аз 29-09			
исходный	100	0,23	100
битум	0,31	0,00	0,00
ГК	40,1	0,186	32,6
Остат уголь	59,6	0,26	67,4
Аз 31-09			
исходный	100	0,23	100
битум	0,31	0,00	0,00
ГК	40,2	0,00	20,00
Остат. уголь	59,5	0,31	80,03

Результаты сканирующей электронная микроскопия

Методом электронной микроскопии в углях Азейского месторождения выявлены единичные включения висмутовых минералов. Пластинчатые и чешуйчатые кристаллы Bi-Cl-O состава (добреит?) обнаружены в окисленном угле, золе угля, а также в породном прослое (тонштейне) (Рисунок 5.23) внутри

угольного пласта. Размеры частиц – 3,5–5 мкм в длину. Породный прослой сильно углефицирован, частица установлена в органической матрице, на сколе. Одно включение также установлено в органическом веществе угля. Известно, что добреит является продуктом разрушения (окисления) висмутина (Минералогическая энциклопедия, 1981). Можно предположить, что это аутигенный добреит, образовавшийся по висмутину. Не исключено, что добреит в золе сформировался в процессе сжигания угля. Угли Азейского месторождения являются малосернистыми. Это может быть причиной того, что сульфидной формы висмута не обнаружено.

Хлорсодержащий оксид висмута выявлен в золе битумов, извлеченных из пробы окисленного угля. По составу минерал соответствует бисмоклиту (BiOCl).

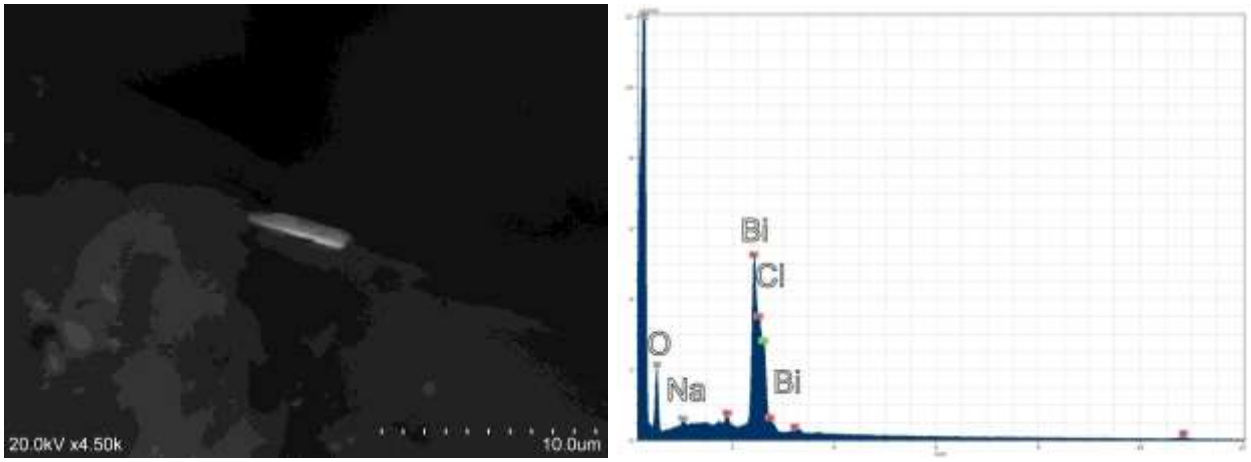


Рисунок 5.23 Пластинчатое включение добреита в угле Азейского месторождения

Единичные кристаллы Bi-Cl-O состава выявлены в золе углей Азейского месторождения. В одном из кристаллов выявлена примесь Na (<1%). Форма кристаллов пластинчатая. Размеры кристаллов ~3,5 мкм.

Селен и свинец

Селенид свинца (клаусталит) был обнаружен Р.Б. Финкельманом в порах инертенита и в витрините Аппалачского угольного бассейна (в 50% проб) (Finkelman, 1981). Единственным исключением является нарост клаусталита на кристалле кварца. Даже в зонах с зольностью до 90% селенид Pb автором находится

заключенным в органических включениях. По наблюдениям автора PbSe часто находится в срастании со сфалеритом, но редко с халькопиритом. Примесь селена обнаружена в As-содержащем халькопирите и галените, а также в сложных сульфидах. Минкиным и Финкельманом при изучении углей Верхне Фрипортского месторождения были обнаружены локальные примеси Se (0,2%) в зернах пирита (Minkin et al., 1984). При низкотемпературном озолении эмитировало около 50% селена, что, по мнению авторов, указывает на связь с органикой.

Клаусталит также был выявлен J.C.Hower (2001) в брекчированном угле (в фюзините и семифюзините) Belkin (2010) в битуминозных углях Jiu Valley, Petroşani бассейн, Румыния.

Бразильскими учеными проводились эксперименты по ступенчатому выщелачиванию пермских углей бассейна Paraná (Kalkreuth et al., 2006). Селен выщелачивается HNO_3, то есть связан с сульфидами.

Галенит, клаусталит и Se-галенит были обнаружены Dai et al (2006) в углях пласта № 6 месторождения Джунгар на СЭМ, все зерна были обнаружены в пустотах в фюзините. Также авторами был обнаружен минерал с эмпирической формулой $Pb_{1.71}Cu_{1.05}Fe_{0.87}S_2$.

Юдовичем Я.Э. и Кетрисом М.П. была написана обзорная статья по селену в углях (Yudovich, Ketris, 2006).

Авторы предлагают выделить следующие форму селена:

- Сульфидная форма. Примесь Se в пирите.
- Микроминеральная форма. В основном авторами описываются находки клаусталита и его ассоциации с сульфидами.
- Органическая форма.
- Силикатная форма

Крокоит ($PbCrO_4$) .был выявлен (впервые) Li (2001) в углях Cretaceous Main Seam (Новая Зеландия), при помощи сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Авторы изучали пробы, озоленные в кислородной

плазме (при 170°С), после чего изучали пробы на СЭМ с ЭДС, где и нашли минерал Pb-Cr состава. Отобрав зерно минерала и изучив РФА авторы диагностировали минерал как крокоит.

По формам нахождения исключительно селена в углях (Yudovich, Ketris, 2006; Riley et al., 2007; Vesper et al., 2008; Zhu et al., 2012), и в частности по находкам клаусталита в углях (Hower, 2003), на данный момент существует не малое количество публикаций.

Разделение на фракции

Исходя из полученных данных, свинец главным образом сосредоточен в органике (Таблица 5.17). До 63.9% элемента выходит с гуминовыми кислотами. Согласно Я.Э. Юдовичу (2006), в углях с околокларковыми концентрациями свинца доли органической формы и минеральной соизмеримы.

Таблица № 5.17. Содержание и выход Pb во фракциях бурого угля (ICP-MS)

	выход фракций, %	**Pb, г/т**	Выход Pb, %
Аз 19-09			
исходный	100	10,8	100
битум	0,64	10,8	0,63
ГК	46,6	14,3	60,8
Остат уголь	52,8	7,75	37,2
Аз 29-09			
исходный	100	11,3	100
битум	0,31	11,3	0,31
ГК	40,1	13,6	48,2
Остат уголь	59,6	9,80	51,5
Аз 31-09			
исходный	100	13,7	100
битум	0,31	0,14	0,31
ГК	40,2	0,49	63,9
Остат уголь	59,5	8,27	35,8

Результаты сканирующей электронная микроскопия

В углях Азейского месторождения селен был выявлен только в соединениях Pb-Se состава.

Включение Pb-Se состава размером 1x1 мкм обнаружено в тонштейне Азейского месторождения. Зерно находилось в органическом веществе, оконтуренное веществом алюмосиликатного состава (Рисунок 5,24).

Единственная частица галенита выявлена в золе битумов окисленного угля.

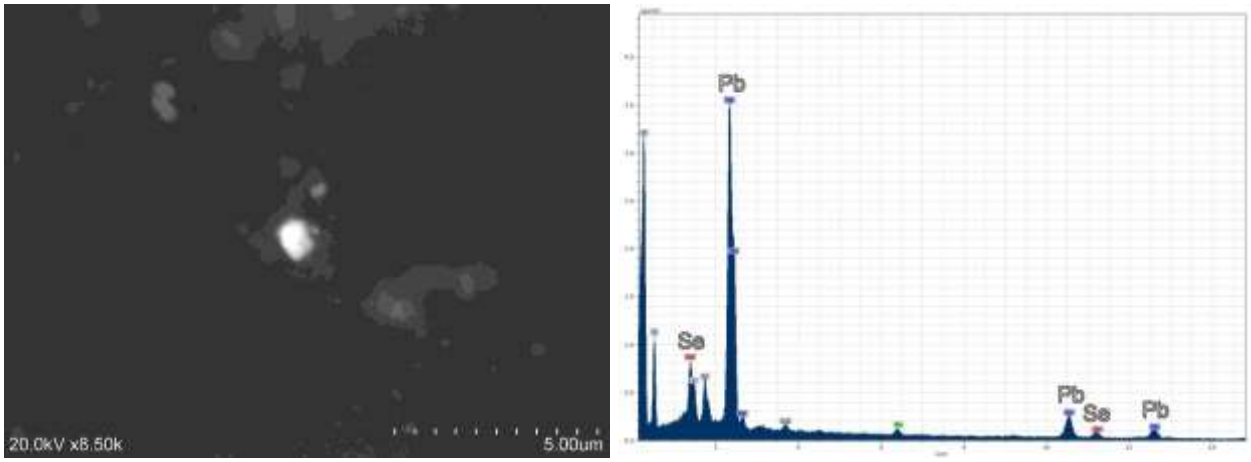


Рисунок 5.24 Включение Pb-Se состава в органическом веществе тонштейна Азейского месторождения.

Сурьма

Dai (2006) были обнаружены следы гетчилита ($AsSbS_3$) методом рентгенофазового анализа и СЭМ анализом. Минерал был обнаружен только в поперечных прожилках каолинита, предположительно образовавшихся благодаря алюмосиликатным растворам в стадию эпигенеза.

Частица самородной Sb размером ~1 мкм в длину (Рисунок 5,24) была найдена в золе угля, находящегося на контакте с тонштейном (Аз 31-09). Возможно, она является продуктом разложения антимонита в процессе озоления угля, так как в углях антимонит считается самой распространенной минеральной формой сурьмы. Содержание Sb в золе, где была обнаружена частица сурьмы на уровне кларка – 5,9 г/т.

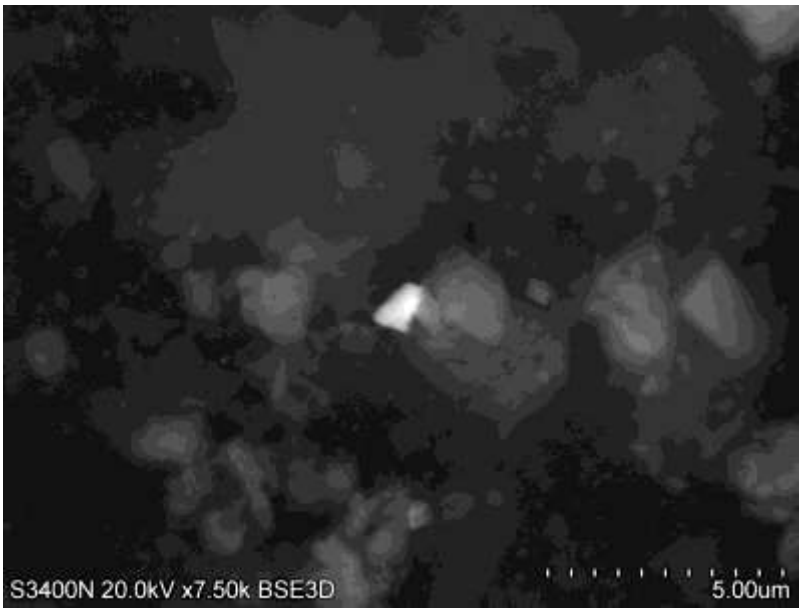


Рис 5.25. Зерно Sb в золе угля.

Олово, Медь, Никель, Цинк

Олово

Соединениями Sn оказались обогащены: тонштейн и уголь на контакте с тонштейном. Основной формой нахождения Sn в тонштейне и прилегающем к нему угле является – Cu-Sn и Cu-Sn(Co). В золе битумов окисленного угля выявлено натечное (шлакоподобное?) образование оксида олова (Рисунок 5,25).

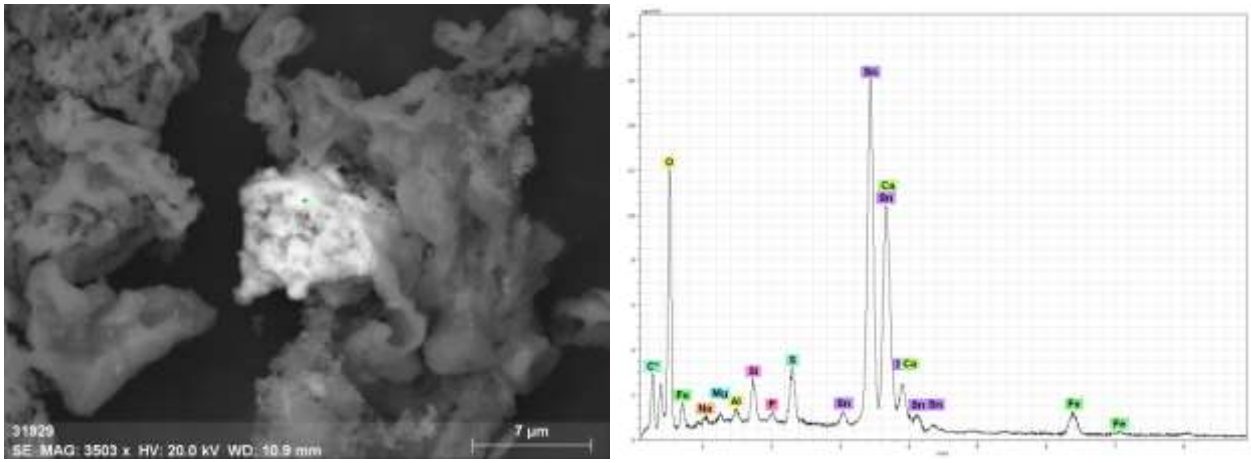


Рисунок 5.25. Оксид олова (светлый) в гипсовой пленке

В тонштейне обнаружены зерна с эмпирическими формулами: $Cu_{11}Sn(Co)$, $Cu_{12}SnCo_2$ и $(Cu,Sn,Zn)_3Fe_7$. Размеры зёрен не превышают 3 мкм. Форма зёрен неправильная.

В золе угля, находящегося в притонштейновой зоне (под тонштейном) были найдены Sn-Ni-Cu(Zn), Sn-Ni-Zn, Cu-Sn(Co). Кристаллы Sn гладкие, имеют ксеноморфное строение, размеры доходят до 4 мкм, а зёрна интерметаллического состава имеют чешуйчатую и губчатую формы.

В золе свободных гуминовых кислот была выявлена биогенная (?) частица сложенная оловом (оксидом?) (Рисунок 5.26). На биогенное происхождение указывает специфическая форма частицы.

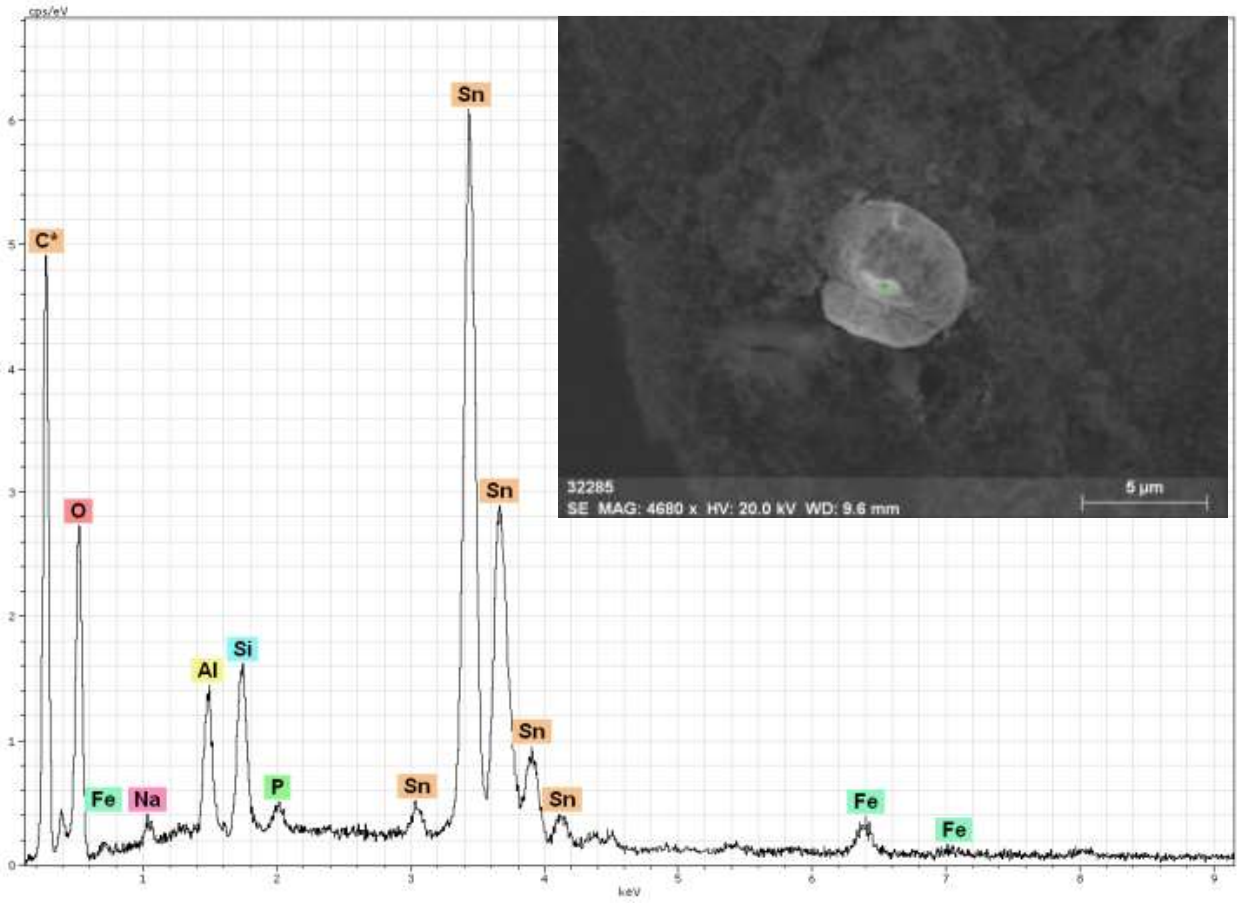


Рисунок 5,26. биогенная частица олова (оксида?) в золе свободных гуминовых кислот

В пробе золы общих гуминовых кислот окисленного угля Азейского месторождения были выявлены сферулы Sn-P оксида (Рисунок 5,27)

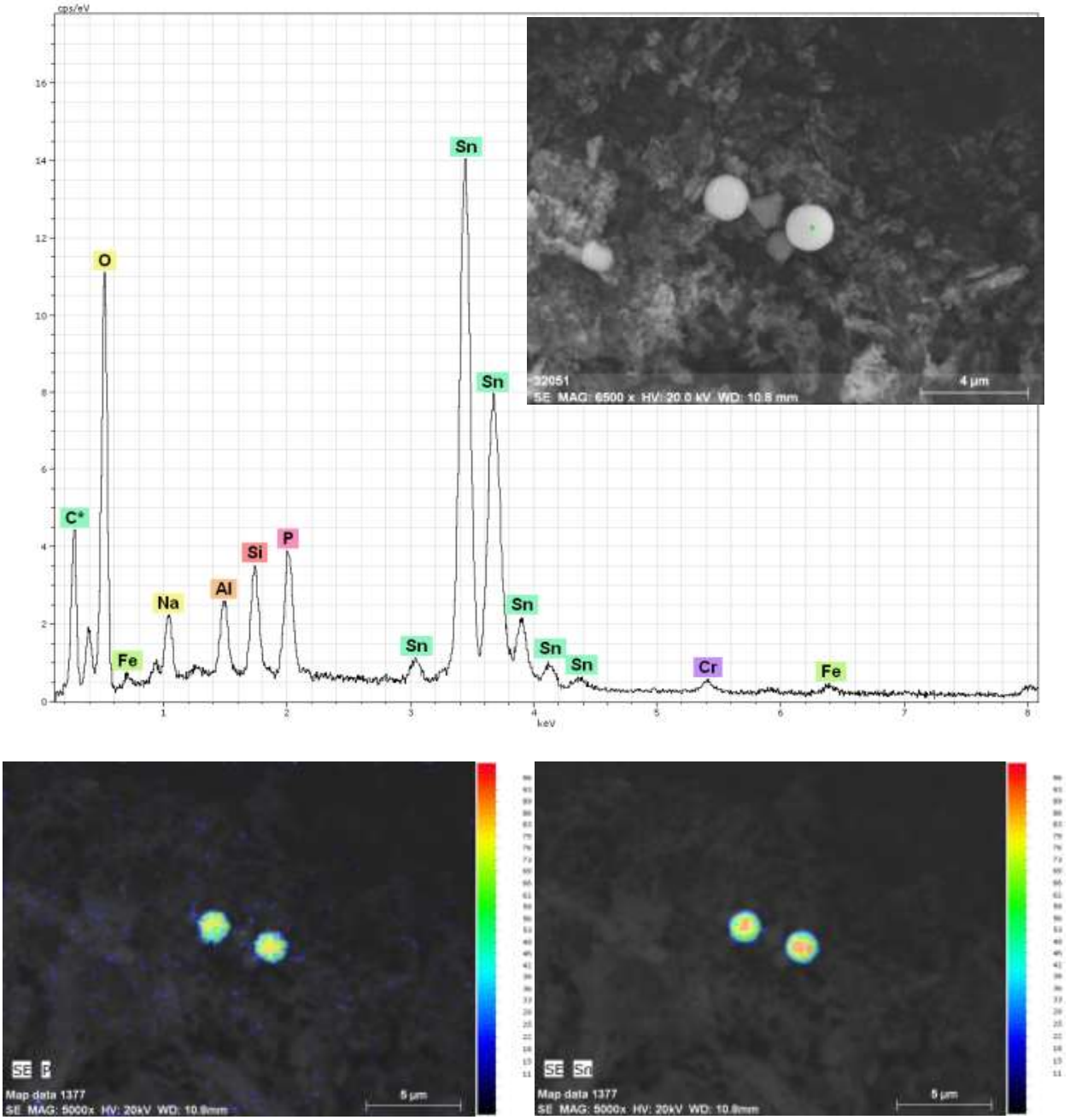


Рисунок 5.27. Сферические частицы Sn-P оксида в золе общих гуминовых кислот окисленного угля: Снимок частиц, энергодисперсионный спектр и картирование по фосфору и олову.

Кроме того, были обнаружены: касситерит (SnO_2) и ромарчит (SnO).

Медь

Халькопирит был обнаружен в сидерите, находящимся в глинистом включении в битуминозном угле месторождения Jiu Valley, бассейн Петросани, Румыния (Belkin, 2010).

Ш. Даем (Dai, 2005) Cu, Ni, Pb и Zn были выявлены в составе прожилка анкерита в угле пласта №11 месторождения Dafang (Guizhou).

Медь в углях месторождения представлена следующими соединениями: Cu, Cu-Zn, Cu-Ni-Zn, Cu-Ni. Как было упомянуто ранее, встречаются сплавы: Au(Cu), Au-Cu-Ag, Cu-Sn, Sn-Ni-Cu(Zn), Cu-Sn-Co, Fe-Cu-Sn(Zn), Ag-S-Cu.

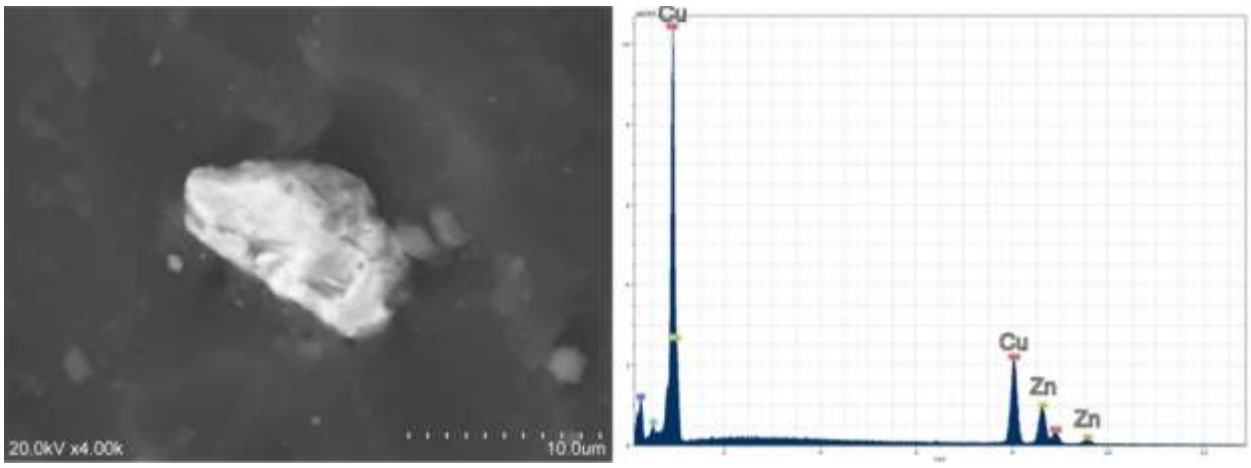


Рисунок 5.28. Cu-Zn соединение в органическом веществе угля Азейского месторождения

Наиболее часто в углях месторождения Cu встречалась в виде сплавов Cu-Zn с различным соотношением металлов (Рисунок 5.28). Размеры их в угле варьируют от сотен нанометров до первых микрон, в золе находились кристаллы до 25 мкм в длину. Самое распространённое соединение – Cu_3Zn_2 (Cu ~ 62%), реже Cu_2Zn (Cu ~64%). В золе угля, подстилающего тонштейн, на частице сажи были обнаружены несколько почковидных зёрен Cu-Zn со значительно разнящимися содержаниями Cu – от 7,8 до 82,2%% (Рисунок 5.29).

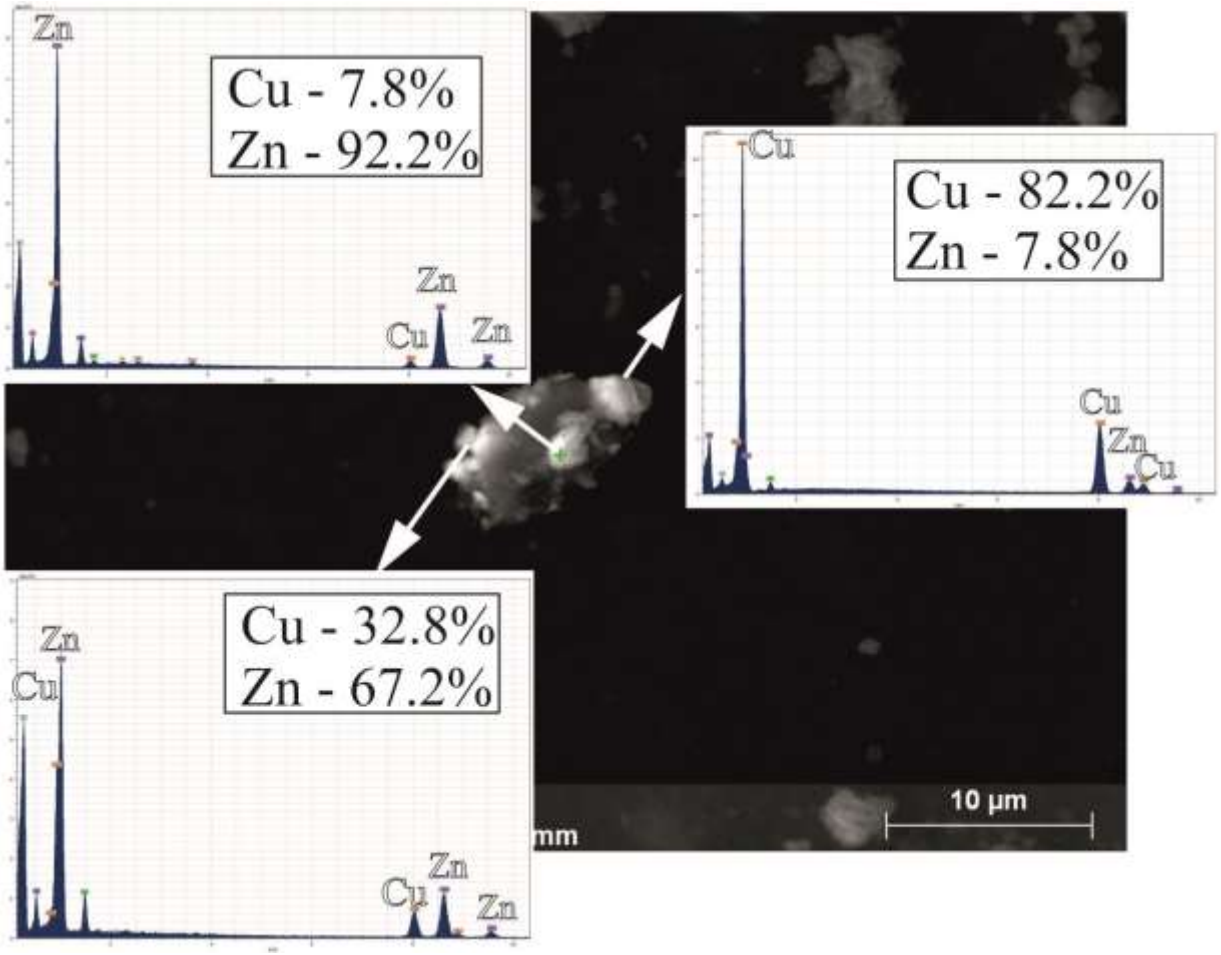


Рисунок 5.29. Cu-Zn соединение в органическом веществе угля Азейского месторождения

Частицы Cu-Zn чашуйчатой формы обнаружены в золе битумов окисленного угля (Рисунок 5.30). В некоторых частицах присутствуют примесь олова и свинца от 1 до 4.5%.

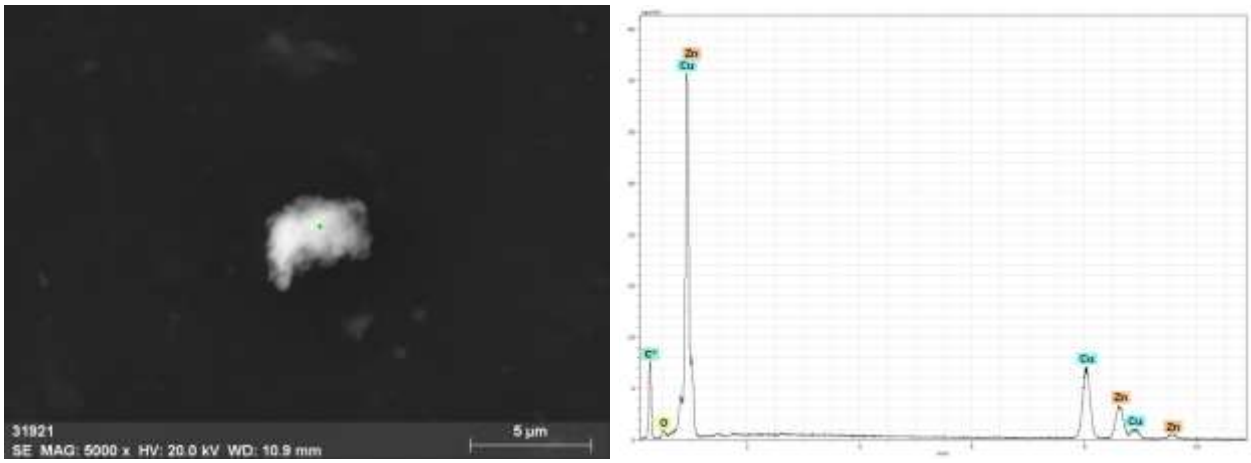


Рисунок 5.30. Латунь (?) в золе битумов Азейского месторождения

Часто встречается соединение Cu-Ni-Zn. Содержание Cu в сплавах колеблется в широких пределах (14,22 – 57,64%%). Форма зёрнен неправильная, чешуйчатая, чешуйчато-губчатая. Зёрна с высоким содержанием Cu имеют более неправильную, пористую поверхность. Размеры зёрен от сотен нанометров до 8 мкм. Частица Cu-Ni-Zn чашуйчатой формы, размером порядка 4 мкм в длину, обнаружены в золе битумов окисленного угля. В частице обнаружено включение кварца.

Было найдено несколько зёрен Cu-Ni, содержащих ~81,8% Cu. Размеры зёрен от 5 до 8 мкм в длину. Все зёрна находились в органическом веществе угля.

Самородная медь (Cu) имеет губчатую структуру, она была найдена только в золе угля. Размеры её от 0,5 до нескольких микрон. Исходя из специфической формы частиц меди можно предположить, что они образовались при озолении угля.

Помимо сплавов в угле были найдены Fe-Cu-O, Fe-Ni-S(Cu), Cu-S ($Cu_{1.4}S$ - Spionkopite), CuFeS, PbS(Cu).

Никель

Белкиным (2010) примесь никеля (до 2.7%) была выявлена в концентрических кольцах сульфата железа (?) и в концентрических кольцах вокруг фромбоэдров пирита. Кроме того, никель был выявлен в составе включения пентландита в сидерите.

Помимо ранее упомянутых соединений (Au(Ni), Sn-Ni-Cu(Zn), Sn-Ni-Zn, Cu-Ni-Zn, Cu-Ni), никель был найден в самородной форме (Рисунок 5.31).

В основном микроминеральные формы элемента обнаружены в золе угля, подстилающего тонштейн. Зёрна в длину достигают 1,5-2 мкм, однако в золе угля Аз-41-09 было найдено единственное зерно размером 7 мкм.

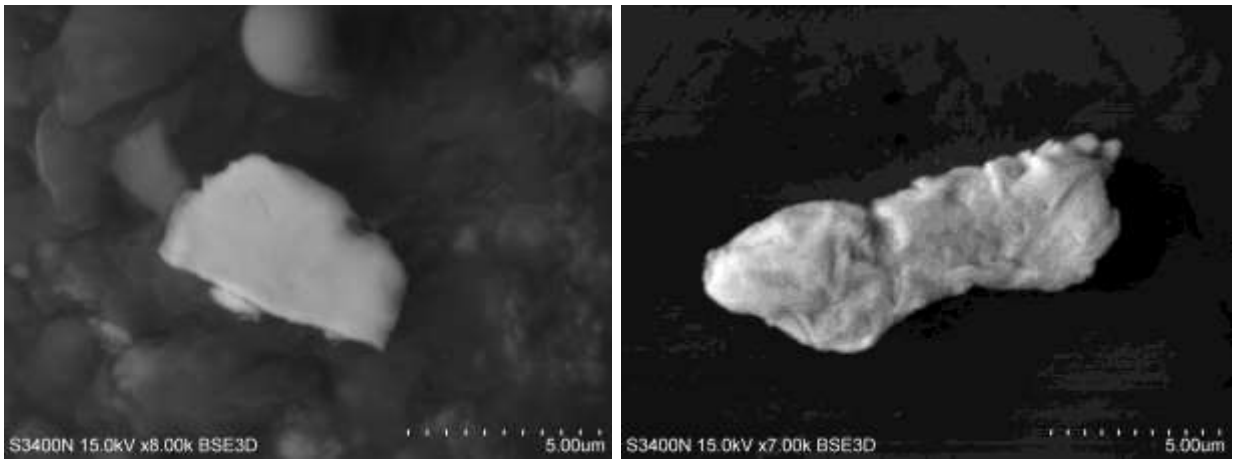


Рис 5.31. Самородные элементы и интерметаллические соединения в угле: 1 – самородный Ni, 2 – CuNi соединение

Натечное образование Ni на зерне Cu-Zn было обнаружено в пробе золы Аз 31-09 (Рисунок5.32).

Также были обнаружены $Ni(OH)_2$ и Ni-Fe-Co-S.

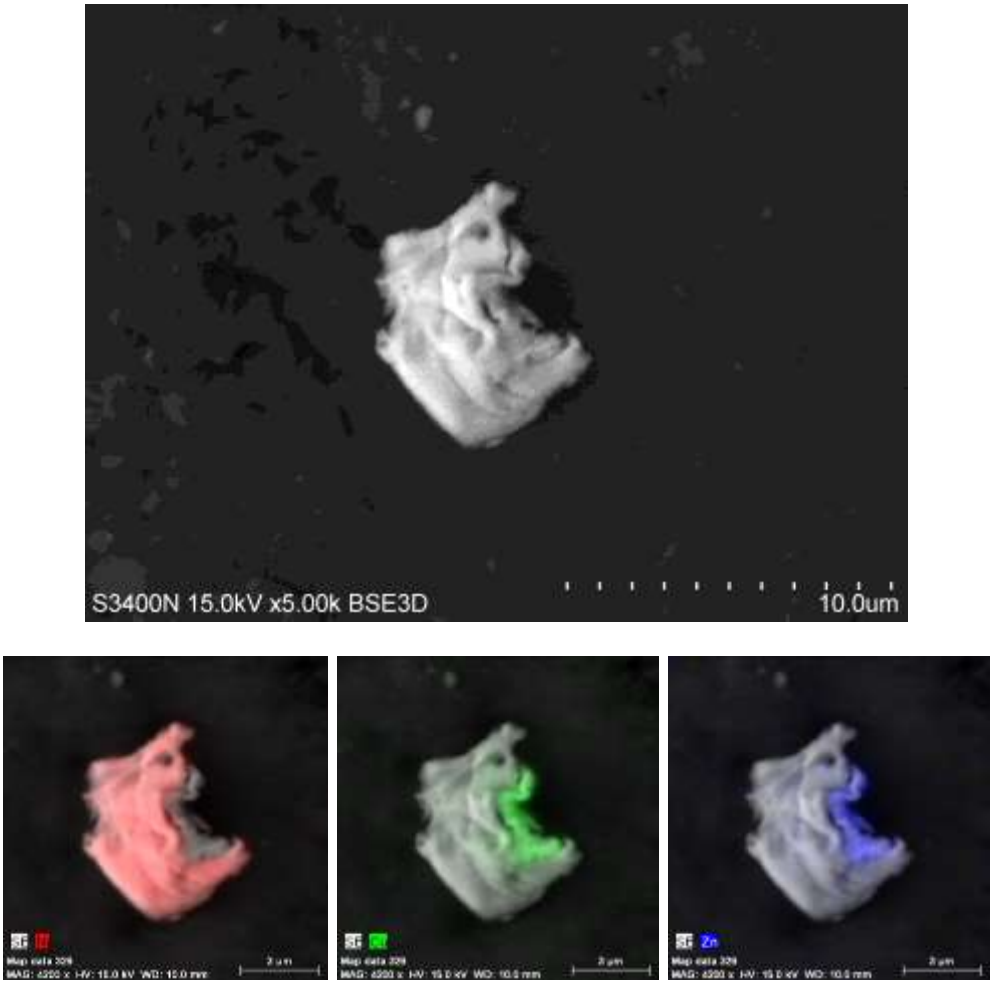


Рисунок 5.32. Распределение Ni, Cu и Zn в зерне

Цинк

Ранее J.C. Hower (2001) в брекчированном угле был обнаружен сфалерит в фюзините.

Включая ранее описанные формы нахождения, цинк в углях Азейского месторождения присутствует в самородной форме (Zn), Cu-Zn, Fe-Cu-Sn(Zn), Sn-Ni-Cu(Zn), Sn-Ni-Zn и Cu-Ni-Zn.

В основном самородная форма элемента была обнаружена в золе угля, подстилающего тонштейн. Два включения были найдены в пробе тонштейна, одно включение находилось в органическом веществе, другое – в алюмосиликатной массе. Зерно Zn ~6,5 мкм в длину было найдено в золе угля, находящегося над тонштейном, на его поверхности наблюдаются нановолокнистые образования (Рисунок 5,33, снизу).

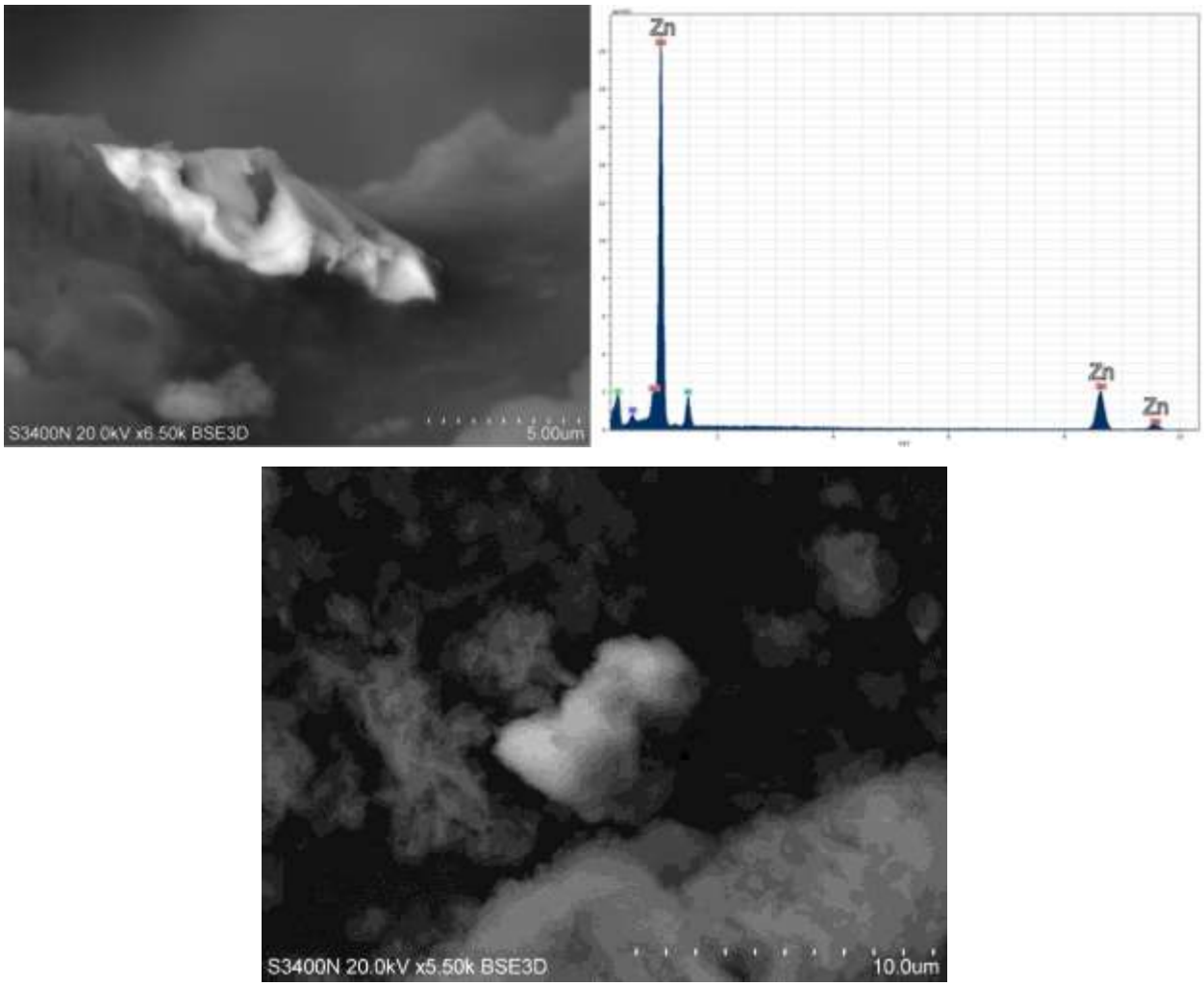


Рис 5.33. Самородный Zn в золе угля.

На спектрах самородных металлов часто видны пики C, O, Al, Si и прочих породообразующих элементов. В одних случаях это фоновые пики элементов матрицы, в которой находится включение. В других – на поверхности зёрен могут образовываться плёнки оксидов, карбонатов и галогенидов (Середин, 1997). По мнению Сорокина (2010) это связано «с тонкой структурной организацией минералов».

Следует отметить, что морфология всех самородных и интерметаллических частиц схожа между собой – частицы главным образом имеют чашуйчатую форму. Примечательно и то, что такая морфология характерна для самородных находок других средах: черные сланцы (Лукин, 2009, 2014), базальты (Лукин, 2012), вулканические андезитовые пеплы (Карпов и Мохов, 2010). Такая морфология не только подтверждает схожие механизмы образования самородных и интерметаллических частиц, но и то, что находки этих частиц в угле, фракциях угля и золе угля не являются загрязнением.

Встречаемость минералов, содержащих элементы-примеси

За время изучения образцов угля, золы угля и тонштейнов было обнаружено множество минералов, в результате чего была построена таблица встречаемости (Таблица 5.15). Таблица относится не только к углям Азейского месторождения и носит исключительно ознакомительный характер.

Примечание:

Часто – часто встречаемые минералы, обнаруженные в нескольких пробах.

Не редко – не так часто встречаемые минералы, также обнаруженные в нескольких образцах.

Редко – минералы, обнаруженные в переделах одного образца несколько раз.

Очень редко/единичные находки – минералы, обнаруженные в переделах одного образца не более двух раз.

Таблица 5,15. Встречаемость минералов в углях

Элемент	Часто	не редко	редко	Очень редко/единичные находки
Sc				ксенотим, пангит (?)
Co	Cu-Co-Sn	W-Co, W-Co-O	Ni-As-Co-S	Fe-Ni-S (Co), Cu-Fe-Mn-Ni-Co (Sn,Cr,S)
Ni	Fe-Ni-S, Cu-Zn-Ni, Ni, Cu-Ni		Fe-Cr-Ni, Ni-As-Co-S, Fe-Ni (Mn), Fe-Ni-Cu, Sn-Ni-Cu, Sn-Ni-Zn, Fe-Ni	Si-Fe (Ni), As (Ni, Co, S), Fe-Ni (Mn), Au-Ni, Ti-V-Fe-Zr-Ni, Cu-Fe-Mn-Ni-Co (Sn, Cr, S), Cu-Mn-Fe-Ni (Sn), Au-Ag-Cu (Ni, Zn), Fe (Ni, Cr, V), Fe-Ni-Si, Ti-Fe-Ni
Cu	Cu-Zn, Cu-Sn, халькопирит	Cu-Zn-Ni	Cu-Sn-Co, Fe-Cu-Zn-Sn, Cu-S, Au-Ag-Cu, Cu-Co-Sn, Cu, Fe-Cu-O, Fe-Ni-Cu-S, Zn-Fe-Cu-S, Ni-Cu	Cu-Fe-S (Ag), Cu-S (Ag), Ag-Cu, Au-Ag-Cu(Ni, Zn), Pb-Cu-Zn, Zn-S(Cu)
Zn	сфалерит, Cu-Zn	Cu-Zn-Ni, Zn	Fe-Cu-Zn-Sn, Zn-Al, Sn-Ni-Zn, Fe-Pb-As (Cu, Sb, Zn), Zn-Fe-Cu-S	Zn-S(Cu), Zn (Fe), Zn-S (Fe, Cd), Al (Mg, Zn), Fe-Zn-O, Sn-Ni-Cu (Zn), Ni-Zn, Au-Ag-Cu(Ni, Zn), Pb-Cu-Zn,
As	арсенопирит		Ni-As-Co-S,	Pb-S (As), As (Ni, Co, S), Fe-Pb-As,
Se	клаусталит			
Sr	Sr-Барит, целестин			
Y	ксенотим			
Zr	Циркон, бадделеит		U-O (Zr)	Ba-Zr-Si-Al-O, Si-O-Ti-V-Fe-Zr-Ni, Zr-ксенотим
Mo	Молибденит			

Продолжение таблица 5.15. Встречаемость минералов в углях Азейского месторождения

Элемент	Часто	не редко	редко	Очень редко/единичные находки
PGE				Au-Pd, Pd, Pt-Pd, Os-Ir, Os-Ir-Ru
Th	РЗЭ фосфаты			
U	U-O	U-Si-O		U-W-Hg-O
Ag	Au-Ag-Cu		Акантит (аргентит?), Ag	
Cd	сфалерит (Cd)			
Sn	касситерит	Cu-Sn-Co, Cu-Sn		Cu-Mn-Fe-Ni (Sn), Sn-Ni-Cu (Zn),
Sb	антимонит	Sb-O		Pb-Sb, Fe-Pb-As (Sb, Zn)
Ba	барит			Ba-Cr-O, Ba-O (C?), Ba-P-O,
LREE	Монацит, чералит, бастнезит, Fe-бастнезит (?)	Ce-O?		Ce-C-O (Zr), Si-Al-O-Ca-Fe (Ce, La), Fe-Ce-O
MREE	Монацит (Sm)			Eu-Br-O
HREE	ксенотим			
Hf	Циркон, бадделеит			
Au	Au-Ag-Cu, Au	Au-Ag		Au-Pd, Au-Ni, Au-Ag-Cu (Ni, Zn), Au-S, Au-Cu-S
Hg	киноварь			U-W-Hg-O
Pb	галенит		клаусталит	Pb-Sb, Fe-Pb-As (Sb, Zn), Pb-Cu-Zn
Bi	Bi-Cl, Bi-S			

Основные выводы по главе

Элементы-примеси в углях Азейского месторождения находятся главным образом в минеральной форме (Sc, Zr, Hf, REE, Th, Ba, Sr, Nb). Уран при этом находится равно, как в органической, так и в минеральной формах. Благородные металлы (Au, Ag) находятся главным образом в органической форме. Основные места находок минеральных форм благородных металлов – тонштейны, контакты с тонштейнами и окисленный уголь. Главной минеральной формой является Au-Cu-Ag соединение.

Скандий, не смотря на доминирующую минеральную форму, обнаружен только в составе единичного зерна Si-Al-Na-Ca-Zr-Sc-Ti-V-Fe-O состава.

Как стронций, так и барий связаны с минеральным веществом угля. Целестин и Sr-барит выявлены только в тонштейне и золей углей на контакте с тонштейнами. Барит с примесью стронция выявлен в окисленном угле.

Цирконий и гафний находятся главным образом в минеральной форме. Цирконы выявлены в тонштейне и окисленном угле, в остальных углях месторождения встречаются лишь единичные находки. В золе остаточного угля обнаружены пластинчатые частицы, форма которых указывает на то, что они образовались в процессе озоления угля, то есть являются продуктом преобразования органической формы. Бадделеитом обогащены угли на контакте с тонштейном, в остальных углях бадделеит не встречается. Примесь циркония выявлена во всех урановых минералах.

Главной минеральной формой легких редкоземельных элементов в углях является фтор-карбонатная форма (бастнезит?). Не исключается участие железообразующих бактерий в формировании сферических образований бастнезита с высокой долей железа. Монациты распространены, главным образом, в углях на контакте с тонштейном. В золе углей находятся наноразмерные пленковидные агрегаты и отдельные наночастицы оксидов церия, по-видимому, являющиеся продуктами преобразования комплексных металлорганических форм.

Средние редкие земли находятся как в органической форме, так и в минеральной приблизительно в равных пропорциях, исключение составляет уголь подстилающий тонштейн, в котором при околокларковых концентрациях элемента большая часть европия выходит в остаточный уголь. Единственный MREE минерал (Eu-Br оксид?) найден в золе гуминовых кислот.

Тяжелые редкоземельные элементы преимущественно находятся в минеральной форме, либо в форме сложных Me-органчиеских комплексов. Однако минеральных форм в углях Азейского месторождения не выявлено.

Уран при околокларковых концентрациях в тонштейне и угле был обнаружен в виде сферических и скорлуповидных частиц в тонштейне, и в виде единичных микровключений в угле.

Торий в углях Азейского месторождения находится главным образом в минеральной форме. Элемент выявлен в составе монацитов и редкоземельных фаосфатов в качестве примеси. Собственных минералов не обнаружено.

Вольфрам при содержаниях ниже кларка в углях обнаружен в самородном виде, а также в виде W-Co соединений. Также обнаружены единичные находки других минералов вольфрама.

При валовом содержании серы в углях месторождения 0.5%, практически вся сера находится в органической форме. Фазой концентратором серы являются битумы, зола которых состоит главным образом из гипса и Ca-Al сульфата. Окисленные угли обогащены сульфидами железа (пиритами?).

Главной формой нахождения группы элементов халькофилов (Sn, Cu, Ni, Zn) является самородная форма и интерметаллические соединения. Реже встречаются оксиды (карбонаты?), находки сульфидов единичные.

Висмут выявлен в составе хлорсодержащих минералов (добреит, бисмоклит?) не смотря на нижекларковые содержания элемента в углях.

Свинец находится главным образом в составе гуминовых кислот. Минеральные находки элемента представлены единичными находками

клаусталита (?). Клаусталит также является единственной минеральной формой селена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Угли Азейского месторождения обогащены группой редких элементов (REE, Th, Hf, Sc, Ta). Золы углей характеризуются концентрациями Sc, Co и Yb превышающими минимальные содержания, определяющие возможную промышленную значимость, более чем в 2 раза. Золы углей Азейского месторождения могут считаться пригодными для промышленного извлечения Sc и Yb. Ресурсы скандия по 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 (тонштейнам), 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. Значительная доля Sc находится в составе комплексных гуматов. Уран, при околокларковых 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, находящихся в удалении от неорганических прослоев, являются – фтор-карбонаты (бастнезит, паризит?), в единичных случаях встречаются фосфаты. В углях, находящихся на контактах с породными прослоями 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: 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: пиритом, 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 пирита.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ЭДС – энерго-дисперсионный спектрометр;

РЗЭ (REE) – редкоземельные элементы;

ЛРЗЭ (LREE) – легкие редкоземельные элементы;

СРЗЭ (MREE) – средние редкоземельные элементы;

ТРЗЭ (HREE) – тяжелые редкоземельные элементы;

ИНАА – инструментальный нейтронно-активационный анализ;

ICP-MS – масспектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

Кк – коэффициент концентрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адмакин, Л.А. Тонштейны Иркутского бассейна / Л.А. Адмакин, А.Г. Портнов // Литология и полезные ископаемые. – 1987. №3. – с. 88-98.

2. Арбузов, С.И. Сравнительная радиогеохимическая характеристика гранитоидов Саянского и Таракского комплексов юго-западного обрамления Сибирской платформы / С.И. Арбузов, В.М. Левицкий // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Матер. Междунар. конф. 22–24 мая 1996 г. – Томск: Издательство ТПУ, 1996. – С. 86–89.

3. Арбузов, С.И. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна / С.И. Арбузов, В.В. Ершов, А.А. Поцелуев, Л.П. Рихванов // Кемерово: Изд. дом «Д-Принт», 2000. – 248 с.

4. Арбузов, С.И. Редкометалльный потенциал углей Минусинского бассейна / С.И. Арбузов, В.В. Ершов, Л.П. Рихванов, Т.Ю. Усова, В.В. Кяргин, А.А. Булатов, Н.Е. Дубовик // Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал “Гео”, 2003. – 347 с.

5. Арбузов, С.И. Геохимия редких элементов в углях Сибири / С.И. Арбузов, В.В. Ершов // Томск: Изд. дом «Д-Принт», 2007. – 468 с.

6. Арбузов, С.И. Геохимия и металлоносность углей Красноярского края / С.И. Арбузов, А.В. Волостнов, В.В. Ершов, Л.П. Рихванов, В.С. Миронов, В.С. Машенькин // Томск: STT, 2008. – 300 с.

7. Арбузов, С.И. Благородные металлы в бурых углях / С.И. Арбузов, С.С. Ильенок // Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований: Всеросс. конф. – М.: ИГЕМ РАН, 2010. – Т. I. – С. 44–46.

8. 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.

9. Арбузов, С.И. Природа тонштейнов Азейского месторождений Иркутского угольного бассейна / С.И. Арбузов, А.В. Волостнов, С.С. Ильенок, В.И. Рыбалко // Известия ТПУ, 2012. - Т. 321. - № 1. – С.89-97.

10. Арбузов, С.И. Природа аномальных концентраций скандия в углях / С.И. Арбузов // Известия ТПУ, 2013. – Т. 323. №1. – С. 56–64.

11. Арбузов, С.И. Скандий в углях Сибири / С.И. Арбузов, А.В. Волостнов, С.С. Ильенок // Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В.А., Усова М.А., Урванцева Н.Н. до наших дней: материалы Всероссийского форума с международным участием, посвященного 150-летию академика Обручева В.А., 130-летию академика Усова М.А. и 120-

летию профессора Урванцева. Томский политехнический университет, 24-27 сентября 2013г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. - С. 117-121

12. Арбузов, С.И. Скандий в углях Северной Азии / С.И. Арбузов, А.В. Волостнов, В.С. Машенькин, А.М. Межибор // Геология и геофизика, 2014. – Т. 55. №11. – С. 1649–1660.

13. 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.

14. Башмаков, Д.И. Эколого-физиологические аспекты аккумуляции и распределения тяжелых металлов у высших растений / Д.И. Башмаков, А.С. Лукаткин // Саранск: Изд-во Мордов. ун- та. 2009. – 236 с.

15. Бессолицын, Е.П. Некоторые данные о корах выветривания юга Сибирской платформы в границах Иркутской области / Е.П. Бессолицын, Г.Х. Файнштейн // Кора выветривания. – М.: Изд. ак. наук СССР. 1963. – с. 226 – 230.

16. Беус, А.А. Геохимические методы поисков и разведки месторождений твердых полезных ископаемых / А.А. Беус, С.В. Григорян // М., «Недра». 1975. – 280 с.

17. Бок, Р. Методы разложения и аналитической химии / Р. Бок // Пер. с англ./под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова. – М.: Химия, 1984. – 432 с.

18. Борисова, Т.Ф. Распределение скандия в угольном веществе / Т.Ф. Борисова, Г.Ф. Гурен, Л.Н. Комиссарова и др. // Химия твердого топлива. 1974. - № 5. - С. 10 - 13.

19. Вах, Е.А. Редкоземельные элементы в природных и техногенных водах Дальнего Востока России / Е.А. Вах // Диссертация на соискание ученой степени к. г.-м. н. – Владивосток. 2012. – 152 с.

20. Вернадский, В.И. Очерки геохимии / В.И. Вернадский // Ленинград: 4-я типография ОПТИ ПКТП СССР „Красный Печатник". 1934. –383 с.

21. Волостнов, А.В. Формы нахождения урана и тория в углях Северной Азии / А.В. Волостнов, С.И. Арбузов, С.С. Ильенок, С.Г. Маслов // Материалы IV Международной конференции: Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. Томск. – 2013. с. 126 – 130.

22. Галимова, Т.Ф. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Ангаро-Енисейская. Лист N-47 – Нижнеудинск. Объяснительная записка./ Галимова Т. Ф., Пашкова А. Г., Поваринцева С. А., Перфильев В. В. и др. // СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2012. 652 с.

23. Голубева, И.И. Пьемонтитсодержащие риолиты полярного Урала / И.И. Голубева // Решение IV Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии. г. Петропавловск-Камчатский. – 2009. 154-157 с.

24. Гордон, С.А. О характере распределения скандия в угле / С.А. Гордон, Г.Ф. Гурен, Л.Н. Комиссарова и др. // Исследования по химии горных пород. М.: Недра, 1968.-С. 32-37.

25. Горная энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия. Под редакцией Е. А. Козловского. 1984—1991.

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. ГОСТ 10969-91. Угли бурые и лигниты. Методы определения выхода толуольного экстракта и содержания в нем растворимых в ацетоне веществ (смолистые вещества). М.: ИПК Издательство стандартов, 2016.

28. ГОСТ 9517-94. Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. М.: ИПК Издательство стандартов, 1996.

29. ГОСТ 11022-95. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. М.: Стандартинформ, 2006.

30. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: Том II / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Э. Лифшин // М.: Мир, 1984 – 303 с.

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

32. Гурен, Г.Ф. О характере распределения скандия и фосфора в угле / Г.Ф. Гурен, Л.Н. Комиссарова, М.А. Менковский, В.М. Шацкий // Хим. тверд, топлива, 1968. – № 6. – С. 148-151.

33. Егоров, А.П. Изучение потерь при озолении ископаемых углей / Егоров А.П., Лактинов Н.В., Попинаков В.П. // Химия твердого топлива, 1979. – № 2. – С. 30–33.

34. Зильберминц, В.А., Русанов А.К. О распространенности бериллия в ископаемых углях / В.А. Зильберминц, А.К. Русанов // Док. АН СССР, 1936. – Т2. - №1. – С. 25-29.

35. Зильберминц, В.А. К вопросу о распространении германия в ископаемых углях / В.А. Зильберминц, А.К. Русанов, В.М. Кострикин // Академику Вернадскому к пятидесятилетию научной педагогической деятельности. – М.: Изд. АН СССР. 1936а. – С. 169-189.

36. Иванов, О.К. Циркон: зависимость облика кристаллов от состава материнских пород, связанных с ним свойств и условий кристаллизации / О.К. Иванов // Уральский геологический журнал, 2012. – № 1 (85). – С. 21–47.

37. Ильенок, С.С. Самородные элементы в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна / С.С. Ильенок // Известия ТПУ, 2013. – Т 323. – № 1. – С. 65–71.

38. Ильенок, С.С. Минеральные формы редких элементов в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна / С.С. Ильенок, С.И. Арбузов // Известия ТПУ, 2016. – Т 327. – № 2. – С. 6–20.

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

40. Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас // Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.

41. Карпов, Г.А. Микрочастицы самородных металлов, сульфидов и оксидов в андезитовых пеплах Крымского вулкана / Г.А. Карпов, А.В. Мохов // Вулканология и сейсмология, 2010. – № 3, с. 19–35.

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

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

44. Коробецкий, И.А. Генезис и свойства минеральных компонентов углей / И.А. Коробецкий, М.Я. Шпирт // Новосибирск: Наука, 1988. – 255с.

45. Коченов, А.В. Об условиях осаждения урана из водных растворов по экспериментальным данным / А.В. Коченов, К.Г. Королев, В.Т. Дубинчук, Ю.Л. Медведев. // Геохимия. – 1977. – № 11. – С. 1711–1716.

46. Крюкова, В.Н. Угли Иркутского бассейна: состав и свойства / В.Н. Крюкова, Т.Н. Комарова, В.П. Латышев, Н.А. Попова // Иркутск: Изд-во Иркутского университета. – 1988. – 256 с.

47. Крюкова, В.Н. Стронций в бурых углях Ирша-Бородинского и Березовского месторождений Канско-Ачинского бассейна, Хандинского и Азейского месторождений Иркутского бассейна / В.Н. Крюкова, Т.Г. Парамонова, Н.Г. Вязова, В.П. Латышев // Химия твердого топлива. – 2000. - №4 – С. 80-84.

48. Крюкова, В.Н. Распределение скандия в веществе углей Восточной Сибири / В.Н. Крюкова, Н.Г. Вязова, В.П. Латышев // Химия твердого топлива. – 2001. – № 3. – С. 73–76.

49. Кузьмин, В.И. Неорганические компоненты в угле Бородинского месторождения / В.И. Кузьмин, В.Н. Кузьмина, Г.Л. Пашков и др. // Химия твердого топлива. 1999.- № 6. С. 72-79.

50. Лаврик, Н.А. Микроминеральная составляющая бурых углей и золы Ушумунского и Сутарского месторождений (юг Дальнего Востока) и перспективы использования / Н.А. Лаврик, Н.М. Литвинова // Вестник ЗабГУ. 2015. – № 03 (118). С. 38-47.

51. Лазарева, Е.В. Главные рудообразующие минералы аномально богатых руд месторождения Томтор / Е.В. Лазарева, С.М. Жмодик, Н.Л. Добрецов, А.В. Толстов, Б.Л. Щербов, Н.С. Карманов, Е.Ю. Герасимов, А.В. Брянская // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 6. – С. 1080–1115.

52. 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.

53. Лукин, А.Е. Самородно-металлические микро - и нановключения в формациях нефтегазоносных бассейнов – трассеры суперглубинных флюидов/ А.Е. Лукин // Геофиз. журн. - 2009. - №2.-С.61-92:ил. - Библиогр.: с.91-92.

54. Лукин, А.Е., Мельничук В.Г. О природных сплавах в меденосных нижневендских базальтах Волыни / А.Е. Лукин, В.Г. Мельничук // Доповіді Національної академії наук України. - 2012. - № 1. - С. 107-116.

55. Лукин, А.Е. О дисперсных самородно-металлических частицах в черносланцевых формациях эвксинского типа мегаловушках природного газа / А.Е. Лукин, И.И. Самойленко // Доповіді Національної академії наук України. – 2014. - № 6. - С. 92-99.

56. Менковский, М.А. Распределение скандия в продуктах кислотной деминерализации каменного угля / М.А. Менковский, Л.Н. Комиссарова, Г.Ф. Гурен, В.М. Шацкий // Исследования по химии горных пород. М.: Недра, 1968. С. 38-42.

57. Мешалкин, С.М. Вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы Прииркутской впадины / С.М. Мешалкин, Г.П. Кизияров, Л.П. Лосева // Геология и геофизика. – Новосибирск: ВИНИТИ, 1982. – С. 2-15.

58. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. – М.: Наука, 1979. – 399с.

59. Миронов, К.В. Справочник геолога-угольщика. – 2-е издание, переработанное и дополненное / К.В. Миронов // М.: «Недра», 1991. – 363 с.

60. Маликов, Ю.И. Подготовка препаратов для анализа на микрозонде. Методическое указание / Ю.И. Маликов // Новосибирск.: Ротапринт, 1984. – 35с.

61. Минералогическая энциклопедия / под ред. К. Фрей // М.: Недра, 1985. – 512 с.

62. Менковский, М.А. Распределение скандия в продуктах кислотной деминерализации каменного угля / М.А. Менковский, Л.Н. Комиссарова, Г.Ф. Гурен и др. // Исследования по химии горных пород: Тр. МГИ. №. 38. - М.: Недра, 1968. - С. 38 - 42.

63. Миронов, К.В. Справочник геолога-угольщика. Издание 2 / К.В. Миронов // М.: Недра, 1991. - С. 363.

64. Перельман, А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза / А.И. Перельман // М.: Недра, 1972.

65. Петрографический словарь. М.: Недра, 1981. – с.496.

66. Пиневич, А. В. Микробиология железа и марганца / А.В. Пиневич // С.-Пб.: Изд. С.-Пб унив. 2005. 372 с.

67. Поваренных, М.Ю. Результаты изучения формы нахождения редких и рассеянных элементов в бурых углях Тарбагатайского месторождения (Западное Забайкалье) / М.Ю. Поваренных, Е.С. Мейтов // Литология и полезные ископаемые. 1995. - № 4. - С. 402 -411.

68. Рид, С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / С.Дж.Б. Рид // М.:Техносфера, 2008 – 232 с.

69. 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.

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

71. 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. – М.: ООО «Геоинформ-марк», 2004. – 779 с.

72. Середин, В.В. Новый потенциально промышленный тип иттриевоземельной минерализации в юго-западном Приморье / В.В. Середин, А.А. Кременецкиий, Г.Н. Трач, С.В. Коваленко, Е.Ф. Семенов // Разведка и охрана недр. – 2006. – № 9-10. С. 37-42.

73. Сорокин, А.П. Золото в бурых углях: условия локализации, формы нахождения, методы извеления / А.П. Сорокин, В.М. Кузьминых, В.И. Рождествина // доклады академии наук. 2009. Т. 424. №2, с. 239-243.

74. Сорокин, А.П. Благородные металлы в бурых углях / А.П. Сорокин, В.И. Рождествина // Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований: Всеросс. конф. – М.: ИГЕМ РАН, 2010. – Т. I. – С. 223–226.

75. Судыко, А.Ф. Определение урана, тория, скандия и некоторых редкоземельных элементов в двадцати четырех стандартных образцах сравнения инструментальным нейтронно-активационным методом / А.Ф. Судыко // Материалы V Международной конференции:

Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. г. Томск, 13–16 сентября 2016 г.

76. Тейлор, С.Р. Континентальная кора: её состав и эволюция / С.Р. Тейлор, С.М. Мак-Леннан // М.: Мир, 1988 г. – 384 с.

77. Ткачев, Ю.А. Обработка проб полезных ископаемых / Ю.А. Ткачев, А.А. Шеин // М.: Недра, 1987. – 190с.

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

79. Торикова, М.В. Редкие металлы в не-фтях, ископаемых углях, продуктах их переработки и минерализованных водах / М.В. Торикова, Ю.А. Кудинов, П.В. Тимофеев // Разведка и охрана недр. 1996. – №8. - С. 21 - 23.

80. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник / под ред. В.Ф. Черповского, В.М. Рогового и В.Р. Клера // М.: Недра, 1996. – 238 с.

81. Юдович, Я.Э. Распределение элементов в вертикальном профиле угольных пластов // Матер. к 9му совещанию работников лабораторий геологических организаций. Вып. 7 / Я.Э. Юдович // Л.: Недра, 1965. – С. 134–142.

82. Юдович, Я.Э. Геохимия ископаемых углей / Я.Э. Юдович // Л.: Наука, 1978. – 262 с.

83. Юдович, Я.Э. Грамм дороже тонны / Я.Э. Юдович // М.: Наука, 1989. – 160 с.

84. Юдович, Я. Э. Неорганическое вещество углей / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис // Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 423 с.

85. Юдович, Я.Э. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях / Юдович Я.Э., Кетрис М.П. // Екатеринбург: УрОРАН, 2005. – 648 с.

86. Юдович, Я.Э. Ценные элементы примеси в углях / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис // Екатеринбург: УрОРАН, 2006. – 538 с.

87. Юровский, А.З. Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых / А.З. Юровский // М.: Недра, 1968. – 214 с.

88. Addison, R. Volcanogenic tonsteins from tertiary coal measures, East Kalimantan, Indonesia / R. Addison, R.K. Harrison, D.H. Land and B.R. Young // International Journal of Coal Geology. – 1983. – V. 3, pp. 1–30.

89. Anderson, C.R. In Situ Growth of Gallionella Biofilms and Partitioning of Lanthanides and Actinides Between Biological Material and Ferric Oxyhydroxides / C.R. Anderson and K. Pederson // Geobiology. 2003. Vol. 1, 169–178.

90. Andrews, William M. Lithologic and geochemical investigations of the Fire Clay coal bed, southeastern Kentucky, in the vicinity of sandstone washouts / William M. Andrews, Jr., James C. Hower, John K. Hiett. // International Journal of Coal Geology. – 1994. – V. 26, pp. 95–115.

91. Arbuzov, S.I.. Anomalous gold contents in brown coals and peat in the south-eastern region of the Western-Siberian platform / S.I. Arbuzov, L.P. Rikhvanov, S.G. Maslov, V.S. Arhipov, A.M. Belyaeva. // International Journal of Coal Geology. – 2006. – V. 68, pp. 127–134.

92. 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 (a) – Vol. 125 – P. 22–35.

93. Arbuzov, S.I. Scandium in the coals of Northern Asia (Siberia, the Russian Far East, Mongolia, and Kazakhstan) / S.I. Arbuzov, A.V. Volostnov, V.S. Mashen'kin, A.M. Mezhibor // Russian Geology and Geophysics, 2014 (b). – Vol. 55.- Issue 11. - P. 1306–1315.

94. Arbuzov, S.I. Modes of Occurrence of Scandium in Coals and Peats (A Review) / S.I. Arbuzov, S.G. Maslov, S.S. Il'enok // Solid Fuel Chemistry, 2015, Vol. 49, No. 3, pp. 167–182.

95. 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.

96. Belkin, H.E. Human health effects of domestic combustion of coal: a causal factor for arsenosis and fluorosis in rural China / H.E. Belkin, R.B. Finkelman, B.S. Zheng, D.X. Zhou // Proceedings of the Air Quality Conference. Energy and Environmental Research Center, University of North Dakota, McLean, VA, 1998.

97. Belkin, H.E. Petrography and geochemistry of Oligocene bituminous coal from the Jiu Valley, Petroşani basin (southern Carpathian Mountains), Romania / H.E. Belkin, Susan J. Tewalt, James C. Hower, J.D. Stucker, Jennifer M.K. O'Keefe, Calin A. Tatu, Grigore Buia. // International Journal of Coal Geology. – 2010. – V. 82, pp. 68–80

98. Bieg, Gerd. Preliminary study of tonsteins of the Pastora Formation (Stephanian B) of the Cifiera-Matallana Coalfield, northwestern Spain / Bieg Gerd, Kurt Burger. // International Journal of Coal Geology. – 1992. – V. 21. – P. 139–160.

99. Birk, D. Rare earth elements in bituminous coals and underclays of the Sydney Basin, Nova Scotia: element sites, distribution, mineralogy / D. Birk, J.C. White // International Journal of Coal Geology. – 1991. – V. 19. – P. 219–251.

100. Brown, H.R. Inorganic constituents of Australian coals / H.R. Brown, D.J. Swaine // J. Inst. Fuel. – 1964. – V. 37. – P. 422–440.

101. Burger, Kurt. Petrography and geochemistry of tonsteins from the 4th Member of the Upper Triassic Xujiahe formation in southern Sichuan Province, China / Kurt Burger, Yiping Zhou, Youliang Ren // International Journal of Coal Geology. – 2002. – V. 49. – P. 1–17.

102. Chatziapostoloua, A. Mode of occurrence of trace elements in the Pellana lignite (SE Peloponnese, Greece) / A. Chatziapostoloua, S. Kalaitzidisa, S. Papazisimoua, K. Christanisa, D. Vagias. // International Journal of Coal Geology. – 2004. – V. 65. – P. 1–16.

103. 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. – 315–331 pp.

104. Dai, Shifeng. Concentrations and origins of platinum group elements in Late Paleozoic coals of China / Shifeng Dai, Deyi Ren, Junying Zhang, Xiaoqiang Hou // International Journal of Coal Geology. – 2003a. – V. 55, pp. 59–70.

105. Dai, Shifeng. Geochemical and mineralogical anomalies of the late Permian coal in the Zhijin coalfield of southwest China and their volcanic origin / Shifeng Dai, Deyi Ren, Xiaoqiang Hou, Longyi Shao // International Journal of Coal Geology. – 2003b. – V. 55, pp. 117–138.

106. Dai, Shifeng. Geochemistry of the late Permian No. 30 coal seam, Zhijin Coalfield of Southwest China: influence of a siliceous low-temperature hydrothermal fluid / Shifeng Dai, Dahua Li, Deyi Ren, Yuegang Tang, Longyi Shao, Huibo Song // Applied Geochemistry. – 2004. – V. 19, pp. 1315–1330.

107. Dai, S. Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Province, China / S. Dai, D. Ren, Y. Tang, M. Yue, L. Hao // International Journal of Coal Geology. – 2005. – V. 61, pp. 119–137.

108. Dai, Shifeng. Mineralogy and geochemistry of a Late Permian coal in the Dafang Coalfield, Guizhou, China: influence from siliceous and iron-rich calcic hydrothermal fluids / Shifeng Dai, Chen-Lin Chou, Mei Yue, Kunli Luo, Deyi Ren // International Journal of Coal Geology. – 2005b. – V. 61, pp. 241–258.

109. Dai, Shifeng. Enrichment of arsenic, antimony, mercury, and thallium in a Late Permian anthracite from Xingren, Guizhou, Southwest China / Shifeng Dai, Rongshu Zeng, Yuzhuang Sun // International Journal of Coal Geology. – 2006a. – V. 66, pp. 217–226.

110. Dai, Shifeng. Mineralogy and geochemistry of the No. 6 Coal (Pennsylvanian) in the Junger Coalfield, Ordos Basin, China / Shifeng Dai, Deyi Ren, Chen-Lin Chou, Shengsheng Li, Yaofa Jiang // International Journal of Coal Geology. – 2006b. – V. 66, pp. 253–270.

111. Dai, Shifeng. Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: New insights from the Haerwusu Surface Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, China / Shifeng Dai, Dan Li, Chen-Lin

Chou, Lei Zhao, Yong Zhang, Deyi Ren, Yuwen Ma, Yingying Sun // International Journal of Coal Geology. – 2008. – V. 74. – P. 185–202.

112. Dai, Shifeng. Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China / Shifeng Dai, Lei Zhao, Suping Peng, Chen-Lin Chou, Xibo Wang, Yong Zhang, Dan Li, Yingying Sun // International Journal of Coal Geology. – 2010. – V. 81. – P. 320–232.

113. Dai, Shifeng. A high-pyrite semianthracite of Late Permian age in the Songzao Coalfield, southwestern China: Mineralogical and geochemical relations with underlying mafic tuffs / Shifeng Dai, Xibo Wang, Wenmei Chen, Dahua Li, Chen-Lin Chou, Yiping Zhou, Changsheng Zhu, Hang Li, Xingwei Zhu, Yunwei Xing, Weiguo Zhang, Jianhua Zou // International Journal of Coal Geology. – 2010a. – V. 83. – P. 430–445.

114. Dai, Shifeng. 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 / Shifeng Dai, Yiping Zhou, Mingquan Zhang, Xibo Wang, Jumin Wang, Xiaolin Song, Yaofa Jiang, Yangbing Luo, Zhentao Song, Zong Yang, Deyi Ren // International Journal of Coal Geology. – 2010b. – V. 83. – P. 55–63.

115. Dai, Shifeng. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization / Shifeng Dai, Deyi Ren, Chen-Lin Chou, Robert B. Finkelman, Vladimir V. Seredin, Yiping Zhou // International Journal of Coal Geology. – 2012. – V. 94. – P. 3–21.

116. Dai, Shifeng. Origin of minerals and elements in the Late Permian coals, tonsteins, and host rocks of the Xinde Mine, Xuanwei, eastern Yunnan, China / Shifeng Dai, Tian Li, Vladimir V. Seredin, Colin R. Ward, James C. Hower, Yiping Zhou, Mingquan Zhang, Xiaolin Song, Weijiao Song , Cunliang Zhao // International Journal of Coal Geology. – 2014. – V. 121. – P. 53–78.

117. Dai, Shifeng. Elemental andmineralogical anomalies in the coal-hosted Ge ore deposit of Lincang, Yunnan, southwestern China: Key role of N2–CO2-mixed hydrothermal solutions / Shifeng Dai, Peipei Wang, Colin R.Ward, Yuegang Tang, Xiaolin Song, Jianhua Jiang, James C. Hower, Tian Li, Vladimir V. Seredin, Nicola J.Wagner, Yaofa Jiang, Xibo Wang, Jingjing Liu // International Journal of Coal Geology. – 2015. – V. 152. – P. 19–46.

118. Dai, Shifeng. Metalliferous coal deposits in East Asia (Primorye of Russia and South China): A review of geodynamic controls and styles of mineralization / Shifeng Dai, Igor Yu. Chekryzhov, Vladimir V. Seredin, Victor P. Nechaev, Ian T. Graham, James C. Hower, Colin R. Ward, Deyi Ren, Xibo Wang // Gondwana Research. – 2016. – V. 29. – P. 60–82.

119. Diehl, S.F. Modes of occurrence of mercury and other trace elements in coals from the warrior field, Black Warrior Basin, Northwestern Alabama / S.F. Diehl, M.B. Goldhaber, J.R. Hatch. // International Journal of Coal Geology. – 2004. – V. 59. – P. 193–208.

120. Ding, Z. Geological and geochemical characteristics of high arsenic coals from endemic arsenosis areas in southwestern Guizhou Province / Z. Ding, B. Zheng, J. Zhang, J. Long, H.E. Belkin, R.B. Finkelman, F. Zhao, C. Chen, D. Zhou, Y. Zhou // China. Applied Geochemistry. – 2001. V. 16, 1353–1360.

121. Du, Gang. Ge distribution in the Wulantuga high-germanium coal deposit in the Shengli coalfield, Inner Mongolia, northeastern China / Gang Du, Xinguo Zhuang, Xavier Querol, Maria Izquierdo, Andrés Alastuey, Teresa Moreno, Oriol Font // International Journal of Coal Geology. – 2009. – V. 78. – P. 16–26.

122. Eskenazy, G.M. Trace elements in the Goze Delchev coal deposit, Bulgaria / G.M. Eskenazy, Y.S. Stefanova. // International Journal of Coal Geology. – 2007. – V. 72. – P. 257–267.

123. Eskenazy, G.M. Trace elements geochemistry of the Dobrudza coal basin, Bulgaria / G.M. Eskenazy // International Journal of Coal Geology. – 2009. – V. 78. – P. 192–200.

124. Eskanazy, G.M. Some considerations concerning the use of correlation coefficients and cluster analysis in interpreting coal geochemistry data / G.M.Eskanazy, Robert B. Finkelman, Suman Chattarjee // International Journal of Coal Geology. – 2010. – V. 83. – P. 491–493.

125. Filby, R.H. A study of trace element distribution in the solvent refined coal (SRC) process using neutron activation analysis / R.H. Filby, K.R. Shah, CA. Sautter // J. Radioanal. Chem. – 1977. – Vol. 37, № 2. – P. 693-704.

126. 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.

127. Finkelman, R.B. Combustion and Leaching Behavior of Elements in the Argonne Premium Coal Samples / R.B. Finkelman, C. A. Palmer, M. R. Krasnow, P. J. Aruscavage, G. A. Sellers, and F. T. Dulong // Energy & Fuels. – 1990. – V. 4. – P. 755–766

128. 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.

129. Gluskoter, H.J. Trace elements in Coal: Occurrence and Distribution / H. J. Gluskoter, R.R. Ruch, W.G. Miller et al. // Geol. Circ. 1977. - № 499. - 154 p.

130. Goldschmidt, V.M. Ueber das Vorkommen des Germaniums in Steinkohlen und in Steinkohlen-Produkten / V.M. Goldschmidt // Nachrichten von der Gesellschatl der Wissenschatten zu Gottingen, Math.-Phys. Kl. 1930. – 398 – 401 pp.

131. Goldschmidt, V.M. Ueber die Anreicherung seltener Elemente in Steinkohlen / V.M. Goldschmidt, C. Peters // Nachrichten von der Gesellschatl der Wissenschatten zu Gottingen, Math.-Phys. Kl. 1933. S. 371—387.

132. Goldschmidt, V.M. Rare elements in coal ashes / V.M. Goldschmidt // Insdustrial and engineering chemistry. – 1935. Vol. 27. – P. 1100—1102.

133. Goodarzi, F. A preliminary study of mineralogy and geochemistry of four coal samples from northern Iran / F. Goodarzi, H. Sanei, L.D. Stasiuk, H. Bagheri-Sadeghi, J. Reyes. // International Journal of Coal Geology. – 2006. – V. 65. – P. 35–50.

134. 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. – V. 55. – P. 27–46.

135. Guangdong Geological Survey Central Laboratory. Atlas of Minerals. 1979. – Beijing.: Geological Publishing House, 320pp.

136. Guerra-Sommer, Margot. Radiometric age determination of tonsteins and stratigraphic constraints for the Lower Permian coal succession in southern Paraná Basin, Brazil study / Margot Guerra-Sommer, Miriam Cazzulo-Klepzig, João Orestes Schneider Santos, Léo Afraneo Hartmann, João Marcelo Ketzer, Milton Luis Laquintinie Formoso // International Journal of Coal Geology. – 2008. – V. 74. – P. 13–27.

137. Gürdal, Gülbin. Geochemistry of trace elements in Çan coal (Miocene), Çanakkale, Turkey / Gülbin Gürdal // International Journal of Coal Geology. – 2008. – V. 74. – P. 28–40.

138. Hill, Patick A. Tonsteins of Hat Creek, British Columbia: a preliminary study / Patick A. Hill // International Journal of Coal Geology. – 1988. – V. 10. – P. 155–175.

139. Hoehne, K. Zirconkristalle in Kohlenflozen / K. Hoehne // Chemie der Erde, 1957, V. 19. pp. 38-50.

140. Hoskin, P.W.O. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesi / P.W.O. Hoskin, U. Schaltegger // Zircon: Revieus in mineralogy and Geochemistry. – 2003. Vol. 53. pp.28 – 62.

141. Hower, James C. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky / James C. Hower, Leslie F. Ruppert, Cortland F. Eble // International Journal of Coal Geology. – 1999. – V. 39. – P. 141–153.

142. Hower, James C. Brecciated and mineralized coals in Union County, Western Kentucky coal field / James C. Hower, David A. Williams, Cortland F. Eble, Tanaporn Sakulpitakphon, David P. Moecher // International Journal of Coal Geology. – 2001. – V. 47. – P. 223–234.

143. James C. Hower. Clausthalite in coal / James C. Hower, J. David Robertson // International Journal of Coal Geology. – 2003. – V. 53. – P. 219–225.

144. Huggins, F.E. Elemental modes of occurrence in an Illinois #6 coal and fractions prepared by physical separation techniques at a coal preparation plant / F.E. Huggins, L.B.A. Seidu, N. Shah, G.P. Huffman, R.Q. Honaker, J.R. Kyger, B.L. Higgins, J.D. Robertson, S. Pal, M.S. Seehra // International Journal of Coal Geology. – 2009. – V. 78. – P. 65 – 76.

145. Ilger, J.D. Modes of occurrence of uranium in carbonaceous uranium deposits: Characterization of uranium in a south Texas (U.S.A.) lignite / J.D. Ilger, W.A. Ilger, R.A. Zingaroand M.S. Mohan // Chem. Geol., 1987. – Vol. 63. P. 197-216.

146. Kalkreuth, W. Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil / W. Kalkreuth, M. Holz, M. Kern, G. Machado, A. Mexias, M.B. Silva, J. Willett, R. Finkelman, H. Burger // New York: Springer-Verlag. – 2006. – V. 68. – P. 79–116.

147. Karayigit, A.I. Contents of major and trace elements in feed coals from Turkish coal-fired power plants / A.I. Karayigit, R.A. Gayer, X. Querol, T. Onacak // International Journal of Coal Geology. – 2000. – V. 44. – P. 169 – 184.

148. Karayigit, A. Ihsan. Trace elements in the Lower Pliocene fossiliferous Kangal lignites, Sivas, Turkey / A. Ihsan Karayigit, Rod A. Gayer, F. Engin Ortac, Sarah Goldsmith // International Journal of Coal Geology. – 2001. – V. 47. – P. 73 – 89.

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

150. 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. – V. 47. – P. 115 – 135.

151. Kuhn, J. K. Geochemical evaluation and characterization of a Pittsburgh No. 8 and a Rosebud seam coal / J.K. Kuhn, F. Fiene, and R. Harvey // Department of Energy, Morgantown Energy Technology Center. 1978, document METC/CR-78/8, 40+Xiii p.

152. Lewińska-Preis, Lucyna. Geochemical distribution of trace elements in Kaffioyra and Longyearbyen coals, Spitsbergen, Norway / Lucyna Lewińska-Preis, Monika J. Fabiańska, Stanisław Ćmiel, Andrzej Kita // International Journal of Coal Geology. – 2009. – V. 80. – P. 211 – 223.

153. Li, Zhongsheng. Crocoite: an unusual mode of occurrence for lead in coal / Zhongsheng Li, T.A. Moore, S.D. Weaver, R.B. Finkelman // International Journal of Coal Geology. – 2001. – V. 45. – P. 289 – 293.

154. Liu, Guijian. Distribution and mode of occurrence of As, Hg and Se and Sulfur in coal Seam 3 of the Shanxi Formation,Yanzhou Coalfield, China / Guijian Liu, Liugen Zheng, Ying Zhang,

Cuicui Qi, Yiwei Chen, Zicheng Peng // International Journal of Coal Geology. – 2007. – V. 71. – P. 371 – 385.

155. Ma, Chi. Panguite, $(Ti^{4+},Sc,Al,Mg,Zr,Ca)_{1.8}O_3$, a new ultra-refractory titania mineral from the Allende meteorite: Synchrotron micro-diffraction and EBSD / Chi Ma, Oliver Tschauner, John R. Beckett, George R. Rossman, and Wenjun Liu.// American Mineralogist. – 2012. – V. 97. – P. 1219 – 1225.

156. Ma, Chi. Kangite, $(Sc,Ti,Al,Zr,Mg,Ca)_2O_3$, a new ultra-refractory scandia mineral from the Allende meteorite: Synchrotron micro-Laue diffraction and electron backscatter diffraction / Chi Ma, Oliver Tschauner, John R. Beckett, George R. Rossman, and Wenjun Liu // American Mineralogist. – 2013. – V. 98. – P. 870 – 878.

157. Matos, S.L.F. Tonsteins da Formação Rio Bonito no depósito de carvão de Candiota, RS / S.L.F. Matos, J.K. Yamamoto, J. Hachiro, A.M. Coimbra // Revista Brasileira de Geociências. 2000. – 30, pp. 679–684.

158. Matos, S.L.F. Absolute dating of Permian ash-fall in the Rio Bonito Formation, Paraná Basin, Brazil / S.L.F.Matos, J.K. Yamamoto, C. Riccomini, J. Hachiro, C.C.G. Tassinari // Gondwana Research. 2001. – 4 (3), pp. 421–426.

159. Minkin, J.A. Arsenic-and selenium-bearing pyrite in Upper Freeport coal, Indiana County, Pennsylvania / J.A. Minkin, R.B. Finkelmen, C.L.Thompson, C.B. Cecil, R.W. Stanton, and E.C.T. Chao // Submitted to IX International Carboniferous Congress, 1984. – pp. 1515-1529.

160. Mitsios, I.K. Biovailability of trace elements in relation to root modification in the rhizosphere / I.K. Mitsios, N.G. Danalatos // Trace elements in the environment: biogeochemistry, biotechnology, and bioremediation. 2006. Boca Raton, London, New York: CRC Press, Taylor&Fansis Group, 2006. – Ch.2. PP. 25 – 37.

161. Pentari, D. Trace element contents in the Domeniko lignite deposit, Elassona basin, Central Greece / D. Pentari, A.E. Foscolos, V. Perdikatsis // International Journal of Coal Geology. – 2004. – V. 58. – P. 261–268.

162. Qi, Huawen. Concentration and distribution of trace elements in lignite from the Shengli Coalfield, Inner Mongolia, China: Implications on origin of the associated Wulantuga Germanium Deposit / Huawen Qi, Ruizhong Hu, Qi Zhang // International Journal of Coal Geology. – 2007a. – V. 71. – P. 129–152.

163. Qi, Huawen. REE Geochemistry of the Cretaceous lignite from Wulantuga Germanium Deposit, Inner Mongolia, Northeastern China / Huawen Qi, Ruizhong Hu, Qi Zhang // International Journal of Coal Geology. – 2007b. – V. 71. – P. 329–344.

164. Radmacher, W. Die direkte Bestimmung des Mineralstoff – gehalters von steinkphlen / W. Radmacher, P. Mohrhauer // Brennstoff – Chemie, 1955. – 36. №15-16. – P. 236-239.

165. Riley, K.W. Origin and occurrence of selenium in some Australian coals R.A. Wood a, F.E. Huggins / K.W. Riley, D.H. French, N.A. Lambropoulos, O.P. Farrell // International Journal of Coal Geology. – 2007. – V. 72. – P. 72–80.

166. Ruch, R.R. Survey of trace elements in coals and coal-related materials by neutron activation analysis / R.R., Ruch, R.A. Cahill, J.K. Frost, L.P. Camp, H.J. Gluskoter // Journal of Radioanalytical Chemistry, 1977. Vol. 38. – P. 415 – 424.

167. Ruppert, Leslie F. Arsenic-bearing pyrite and marcasite in the Fire Clay coal bed, Middle Pennsylvanian Breathitt Formation, eastern Kentucky / Leslie F. Ruppert, James C. Hower, Cortland F. Eble. // International Journal of Coal Geology. – 2005. – V. 63. – P. 27–35.

168. Senior, C.L. Distribution of trace elements in selected pulverized coals as a function of particle size and density / C.L. Senior, T. Zeug, J. Che, M. R. Ames, A.F. Sarofim, Olmez I., F.E. Huggins, N. Shah, G.P. Huffman, A. Kolker, S. Mroczkowski, C. Palmer, R. Finkelman // Fuel Processing Technology. – 2000. – V. 63. – P. 215–241.

169. Seredin, V.V. Metalliferous coals: a new potential source of valuable trace elements as by-products / V.V. Seredin, M.Y. Shpirt // Coal Science and Technology. – 1995. – V. 24. – P. 1649–1652.

170. Seredin, V.V. Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East deposits / V.V. Seredin // International Journal of Coal Geology. – 1996. – V. 30. – P. 101–129.

171. Seredin, V.V. Elemental metals in metalliferous coal-bearing strata / V.V. Seredin // Proceed. ICCS'97. – Essen: DGMK, 1997. – V. 1. – P. 405–408.

172. Seredin, V.V. The Au–PGE Mineralization at the Pavlovsk Brown Coal Deposit, Primorye / V.V. Seredin // Geology of Ore Deposits. – 2004. – V. 46. – № 1. – P. 36–63.

173. Seredin, V.V. Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types / V.V. Seredin, R.B. Finkelman // International Journal of Coal Geology. – 2008. – V. 76. – № 4. – P. 253–289.

174. Seredin, V.V. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium / V.V. Seredin, S. Dai // Int. J. Coal Geol. – 2012. – V. 94. – P. 67–93.

175. Seredin, V.V. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies / V.V .Seredin, S. Dai, Y. Sun, I. Yu. Chekryzhov // Applied Geochemistry. – 2013. – V. 31. – P. 1–11.

176. Seto, M. Chemical Condition for the Appearance of a Negative Ce Anomaly in Stream Waters and Groundwaters / M. Seto and A. Akagi // Geochem. J. – 2008. V. 42, pp. 371–380.

177. Silva, Luis F.O. Nanominerals and ultrafine particles in sublimates from the Ruth Mullins coal fire, Perry County, Eastern Kentucky, USA / Luis F.O. Silva, Marcos L.S. Oliveira, Erika R. Neace,

Jennifer M.K. O'Keefe, Kevin R. Henke, James C. Hower // International Journal of Coal Geology. – 2011. – V. 85. – P. 237–245.

178. Schatzel, Steven J. Rare earth element sources and modification in the Lower Kittanning coal bed, Pennsylvania: implications for the origin of coal mineral matter and rare earth element exposure in underground mines / Steven J. Schatzel, Brian W. Stewart. // International Journal of Coal Geology. – 2003. – V. 54. – P. 223–251.

179. Shannon, R.D. Acta Crystallogr / R.D. Shannon, C.T. Prewitt // 1970. B-26. P. 1046.

180. Shaver, Stephen A. Trace element geochemistry and surface water chemistry of the Bon Air coal, Franklin County, Cumberland Plateau, southeast Tennessee / Stephen A. Shaver, James C. Hower, Cortland F. Eble, Elizabeth D. McLamb, Karen Kuers // International Journal of Coal Geology. – 2006. – V. 67. – P. 47–78.

181. Smieja-Król, Beata. Multiscale organisation of organic matter associated with gold and uranium minerals in the Witwatersrand basin, South Africa / Beata Smieja-Król, Stanisław Duber, Jean-Noël Rouzaud // International Journal of Coal Geology. – 2009. – V. 78. – P. 77–88.

182. Song, Dangyu. Concentration and distribution of trace elements in some coals from Northern China / Dangyu Song, Yong Qin, Junying Zhang, Wenfeng Wang, Chuguang Zheng // International Journal of Coal Geology. – 2007. – V. 69. – P. 179–191.

183. Spears, D.A. The geochemistry of environmentally important trace elements in UK coals, with special reference to the Parkgate coal in the Yorkshire–Nottinghamshire Coalfield, UK / D.A. Spears, S.J. Tewalt // International Journal of Coal Geology. – 2009. – V. 80. – P. 157–166.

184. Sun, Ruoyu. Geochemistry of trace elements in coals from the Zhuji Mine, Huainan Coalfield, Anhui, China / Ruoyu Sun, Guijian Liu, Liugen Zheng, Chen-Lin Chou // International Journal of Coal Geology. – 2010. – V. 81. – P. 81–96.

185. Swaine, D.J. Scandium in Australian coals and related minerals / D.J. Swaine // American Chemical Society Preprints, Division Of Fuel Chemistry, 1964. Vol. 8. №3. –P. 172 – 177.

186. Swaine, D.J. Inorganic Constituents in Australian Coals / D.J. Swaine // Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Bern. – 1967. – V. 24. – P. 49–61.

187. Swaine, D.J. Trace elements in coal / D.J. Swaine // London: Butterworth&Co, 1990. – 278 p.

188. Suárez-Ruiz, I. Geochemistry, mineralogy and technological properties of coals from Rio Maior (Portugal) and Peñarroya (Spain) basins / I. Suárez-Ruiz, D. Flores, M.M. Marques, M.R. Martinez-Tarazona, J. Pis, F. Rubiera // International Journal of Coal Geology. – 2006. – V. 67. – P. 171–190.

189. Thoresby, P. Heavy metals and arsenic in soil, pasture herbage and barley in some mineralised areas in Britain, in: Trace Subst / P. Thoresby, I. Thornton // Environ. Health, Vol. 13, Hemphill D. Ed., University of Missouri, Columbia, Mo., 1979, p. 93.

190. Vassilev, S.V. Mineralogy and geochemistry of Bobov Dol coals, Bulgaria / S.V. Vassilev, M.G. Yossifova, C.G. Vassileva / S.V. Vassilev // International Journal of Coal Geology. 1994. - Vol. 26. - №3 - 4. - P. 185 -213.

191. Vassileva, Stanislav V. Phase-mineral and chemical composition of fractions separated from composite fly ashes at the Soma power station, Turkey / Stanislav V. Vassileva, Christina G. Vassileva, Ali I. Karayigit, Yilmaz Bulut, Andres Alastuey, Xavier Querol // International Journal of Coal Geology. 2005. - Vol. 61. – P. 65 – 85.

192. Vavra G. A guide to quantitive morphology of accessore zircon / G. Vavra // Chem. Geol. –1993. V. 110. pp. 15 - 28.

193. Vesper, Dorothy J. Selenium distribution and mode of occurrence in the Kanawha Formation, southern West Virginia, U.S.A. / Dorothy J. Vesper, Mimi Roy, Christina J. Rhoads. // International Journal of Coal Geology. 2008. - Vol. 73. – P. 237 – 249.

194. Vodyanitskii, Yu. N. Geochemical Fractionation of Lanthanides in Soils and Rocks: A Review of Publications / Yu. N. Vodyanitskii // Eurasian Soil Science, 2012, Vol. 45, No. 1, pp. 56–67.

195. Wada, Koji. Characterization of zinc adsorption sites in two mineral soils / Koji Wada, Abd-Elfattah Aly // Soil Science and Plant Nutrition.1978. – V. 24, P. 417-426.

196. Wang, Wenfeng. Geochemistry of rare earth elements in a marine influenced coal and its organic solvent extracts from the Antaibao mining district, Shanxi, China / Wenfeng Wang, Yong Qin, Shuxun Sang, Yanming Zhu, Chaoyong Wang, Dominik J. Weiss. // International Journal of Coal Geology. 2008. - Vol. 76. – P. 309 – 317.

197. Wang Xibo. Geochemistry of Late Triassic coals in the Changhe Mine, Sichuan Basin, southwestern China: Evidence for authigenic lanthanide enrichment / Xibo Wang // International Journal of Coal Geology. 2009. - Vol. 80. - P. 167 – 174.

198. Winchester, J.A. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements / J.A. Winchester, P.A. Floyd // Chem. Geol. 20, - 1977. 325–343 pp.

199. Wüst, Raphael. Neo-mineral formation during artificial coalification of low-ash – mineral free-peat material from tropical Malaysia-potential explanation for low ash coals / Raphael Wüst, R. Marc Bustin, John Ross // International Journal of Coal Geology. 2008. - Vol. 74. – P. 114 – 122.

200. Yossifova, Mariana G. Mineral and inorganic chemical composition of the Pernik coal, Bulgaria / Mariana G. Yossifova // International Journal of Coal Geology. 2007. – Vol. 72. – P. 268 – 292.

201. Yudovich, Ya.E., M.P. Ketris. Selenium in coal: A review / Ya.E. Yudovich, M.P. Ketris.// International Journal of Coal Geology. 2006. - Vol. 67. – P. 112 – 126.

202. Zielinski, R.A. Element mobility during alteration of silicic ash to kaolinite-a study of tonstein / R.A. Zielinski // Sedimentology. 1985. – Vol. 32. – 567–579 pp.

203. Zhang, Junying. Trace element abundances in major minerals of Late Permian coals from southwestern Guizhou province, China / Junying Zhang, Deyi Ren, Chuguang Zheng, Rongshu Zeng, Chen-Lin Chou, Jing Liu.// International Journal of Coal Geology. 2002. – Vol. 53. – P. 55 – 64.

204. Zhao, F. Modes of occurrence of arsenic in high-arsenic coal by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy / F. Zhao, D. Ren, B. Zheng, T. Hu, T. Liu // Chinese Science Bulletin. – 1998. – V. 43, pp. 1660–1663.

205. Zheng, B. Issues of health and disease relating to coal use in southwest China / B. Zheng, Z. Ding, R. Huang, J. Zhu, X. Yu, A. Wang, D. Zhou, D. Mao, H. Su // International Journal of Coal Geology. – 1999. – V. 40, 119–132.

206. Zhou, Yi-Ping. Origin and distribution of tonsteins in late permian coal seams of Southwestern China / Yi-Ping Zhou, You-Liang Ren and Bruce F. Bohor // International Journal of Coal Geology. 1982. – Vol. 2. – P. 49 – 77.

207. Zhou, Yiping. Characteristics of zircons from volcanic ash-derived tonsteins in Late Permian coal fields of eastern Yunnan, China / Yiping Zhou, Youliang Ren, Dazong Tang, Bruce Bohor // International Journal of Coal Geology. 1994. – Vol. 25. – P. 243 – 264.

208. Zhou, Yiping. Trace element geochemistry of altered volcanic ash layers (tonsteins) in Late Permian coal-bearing formations of eastern Yunnan and western Guizhou Provinces, China / Yiping Zhou, Bruce F. Bohor, Youliang Ren // International Journal of Coal Geology. 2000. – Vol. 44. – P. 305 – 324.

209. Zhou, Jibin. Geochemistry and mineralogy of coal in the recently explored Zhundong large coal field in the Junggar basin, Xinjiang province, China / Jibin Zhou, Xinguo Zhuang, Andrés Alastuey, Xavier Querol, Jinghong Li // International Journal of Coal Geology. – 2010. Vol. – 82. – P. 51–67.

210. Zhu, Jian-ming. The occurrence and origin of selenium minerals in Se-rich stone coals, spoils and their adjacent soils in Yutangba, China / Jian-ming Zhu, Thomas M. Johnson, Robert B. Finkelman, Bao-shan Zheng, Ivana Sýkorová, Jiri Pešek.// Chemical Geology. – 2012. Vol. – 330-331. – P. 27–38.

211. Zhuang, Xinguo. Determination of elemental affinities by density fractionation of bulk coal samples from the Chongqing coal district, Southwestern China / Xinguo Zhuang, X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, A. Lopez-Soler, Hua Wang // International Journal of Coal Geology – 2003. – V. 55. – 103– 115.

212. Zhuang, Xinguo. Geochemistry and mineralogy of the Cretaceous Wulantuga high-germanium coal deposit in Shengli coal field, Inner Mongolia, Northeastern China / Xinguo Zhuang, Xavier Querol, Andres Alastuey, Roberto Juan, Felicia Plana, Angel Lopez-Soler, Guang Du, Victor V. Martynov // International Journal of Coal Geology – 2006. – V. 66. – 119– 136.

213. Zhuang, Xinguo. Mineralogy and geochemistry of the coals from the Chongqing and Southeast Hubei coal mining districts, South China / Xinguo Zhuang, X. Querol, A. Alastuey, F. Plana, N. Moreno, J.M. Andrés, Jielin Wang // International Journal of Coal Geology. – 2007. – V. 71. – P. 263–275.

Интернет-источники

1. Разрез «Тулунуголь» - ВостСибУголь [http://www.kvsu.ru/companies/90/]
2. Coal production - EuroSibEnergo [https://www.eurosib.ru/ru/activity/businesses/coal_mining/]