

ГЕОХИМИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕНЕЗИС РЕДКОМЕТАЛЛЬНО-УГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ПЛАСТЕ XI НА ЮГЕ КУЗНЕЦКОГО БАСЕЙНА



С.И. Арбузов¹, А.В. Вергунов¹, С.С. Ильенок¹, В.А. Иванов²,
В.П. Иванов¹, Б.Р. Соктоев¹

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

² Публичное акционерное общество «Угольная компания «Южный Кузбасс»», Междуреченск, Россия

Выполнено исследование редкометалльных руд Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga состава, выявленных в пласте XI кемеровской свиты на юге Кузнецкого бассейна. Установлена связь их формирования с наличием в угольном пласте измененных вулканогенных пирокластических горизонтов, контрастно обогащенных редкими элементами. Рудное вещество сконцентрировано преимущественно в тонкодисперсной минеральной фазе, представленной в основном Zr-Nb-Ti-Fe оксидами, тонкодисперсными цирконами, редкоземельными карбонатами (бастнезит) и фосфатами (монацит, ксенотим, гойяцит). Обоснование связи комплексного редкометалльного оруденения с вулканогенной пирокластикой щелочного состава существенно расширяет перспективы выявления подобного оруденения в углях Восточной и Центральной Азии.

Ключевые слова: уголь, геохимия, редкие металлы, минералогия, генезис руд.

Введение

Уголь, как и его прекурсор торф, является контрастным геохимическим барьером, обуславливающим накопления различных химических элементов, и, как следствие, благоприятен для формирования в угольных пластах геохимических аномалий, проявлений и месторождений многих металлов. Уже более 100 лет с переменным успехом решается вопрос извлечения из угля и отходов его использования попутных элементов-примесей. В настоящее время известна большая группа разнообразных типов месторождений редких, благородных и цветных металлов в углях и углистых породах [Середин, 2004; Seredin, Finkelman, 2008; Seredin, Dai, 2012; Seredin et al., 2013; Арбузов и др., 2014; Dai et al., 2016a, 2016b; Dai et al., 2018]. В промышленных масштабах из угля добывается только германий, а с недавнего времени – литий и галлий [Seredin, 2012; Lin et al., 2013; Qin et al., 2015]. Общие тенденции возрастания спроса на редкие металлы, появление новых технологий переработки сырья позволяют с оптимизмом смотреть на перспективы освоения традиционных и новых типов редкометалльно-угольных месторождений. Попытки выявления новых месторождений не прекращаются. Помимо группы германий-угольных месторождений в Китае в последние годы выявлено несколько месторождений комплексных REE-Zr(Hf)-Nb(Ta)-Ga руд [Dai et al., 2010, 2012]. Аналогичные по составу редкометалльно-угольные месторождения с прошлого века известны в России Кузбассе и в Минусинском бассейне [Середин, 1994; Арбузов и др., 2000, 2003; Арбузов, Ершов, 2007]. Особый интерес представляет оруденение в

пласте XI в Кузнецком бассейне в связи с его высокой контрастностью и значительными масштабами. Природа такого типа комплексного оруденения трактуется по-разному: от сингенетичного гидрогенного [Середин, 1994] до вулканогенного [Арбузов и др., 2003; Арбузов, Ершов, 2007; Seredin, Finkelman, 2008; Dai et al., 2010; 2012] и вулканогенно-гидротермального [Середин, 1994; Dai et al., 2016a; 2016b; Zhao, 2017a, 2017b, 2017c]. Понимание механизмов образования таких руд, создание моделей формирования месторождений подобного типа позволят эффективно прогнозировать и выявлять аналогичное оруденение на ранее не опроискованных территориях.

В данной работе исследованы основные минералогическо-геохимические особенности комплексного Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga-оруденения в пласте XI на юге Кузбасса, выбранного в качестве эталонного объекта, и рассмотрена возможная природа его формирования. Оруденение было выявлено в 1989 г. В.В. Ершовым и кратко описано В.В. Серединым [1994, 2004]. Предварительно были оценены ресурсы этих руд [Арбузов и др., 2000, Арбузов, Ершов 2007], однако детального комплексного исследования их не проводилось в связи с ограниченными техническими возможностями того периода.

Характеристика объекта исследований

Исследуемый пласт находится в южной части Кузнецкого бассейна в непосредственной близости к области питания древнего бассейна угленакопления. Кузнецкий бассейн представляет собой межгорную впадину, сформировавшуюся в С-Р время на палеозойском фундаменте. В южном и юго-восточном

обрамлении в непосредственной области сноса бассейна угленакопления наряду с терригенно-карбонатными отложениями распространены вулканогенные толщи преимущественно базитового, ще-

лочно-базитового состава, разнообразные интрузивные массивы кислого, щелочного и основного состава, многочисленные эндогенные месторождения и проявления цветных и редких металлов (рис. 1).

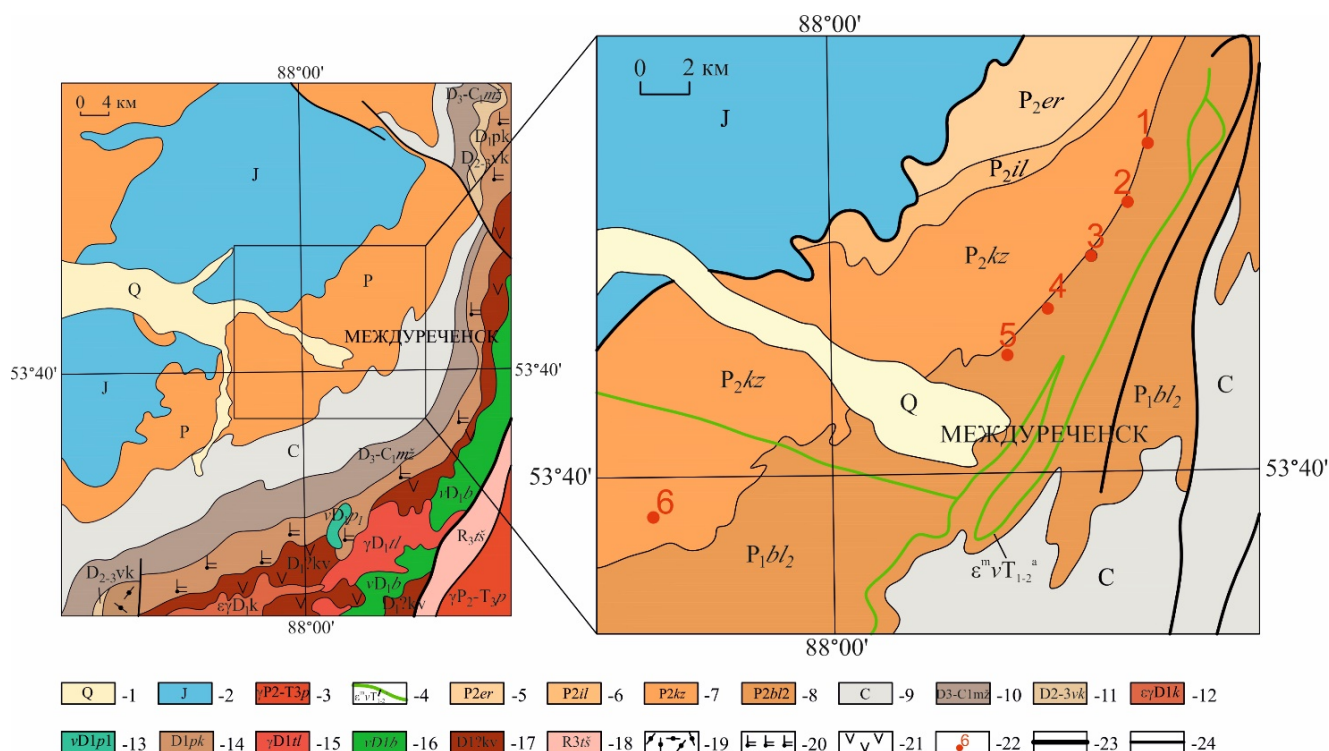


Рис. 1. Фрагмент геологической карты юга Кузбасса и положение на ней участков опробования пласта XI
 1 – четвертичные образования; 2 – юрские образования; 3, 4 – позднепалеозойско-раннемезозойские интрузивные образования: 3 – порожинская серия гранитоидных комплексов, 4 – абинский трапповый трахибазальтовый комплекс; 5–8 – пермь: 5 – ерунаковская подсерия (ленинская, грамотейнская, тайлуганская свиты), 6 – ильинская подсерия (казанково-маркинская, ускатская свиты), 7 – кузнецкая подсерия, 8 – верхнебалахонская подсерия (промежуточная, ишановская, кемеровская свиты); 9 – каменноугольные образования; 10 – верхний девон – нижний карбон: мозжухинская группа свит; 11 – восточно-кузбасская серия; 12, 13 – ранне-среднедевонские интрузивные образования: 12 – кистальский граносиенит-гранит-лейкогранитовый комплекс, 13 – патинская группа сиенит-габбровых комплексов; 14 – палатинско-копьевская группа свит; 15, 16 – раннедевонские интрузивные образования: 15 – тельбесский ряд габбро-гранитоидовых комплексов (нерасчлененные образования), 16 – болшереченский диорит-габброноритовый комплекс; 17 – лохковский ярус. Кувасская толща; 18 – ташелгинский мраморо-гнейсовый-амфиболитовый полиметаморфический комплекс; 19 – вулканы кислого состава умереннощелочного и нормального рядов, преимущественно лавы и туфы; 20 – трахибазальты с трахитами и умереннощелочными риолитоидами, преимущественно лавы и туфы; 21 – лейкобазальты, андезитобазальты, андезиты умереннощелочной и известково-щелочной серии: лавы и туфы; 22 – точки отбора проб; 23, 24 – разрывные нарушения: 23 – главные, 24 – прочие

Fig. 1. Fragment of the geological map of the southern part of Kuzbass and the position of sampling sites from the seam XI

1 – Quaternary sediments; 2 – Jurassic sediments; 3, 4 – Late Paleozoic-Early Mesozoic intrusive formations: 3 – Porozhinskaya series of granitoids, 4 – Abinsky trap-trachybasalt complex; 5–8 – Permian sediments: 5 – Yerunakovskaya sub-series (Leninskaya, Gramoteinskaya and Tayluganskaya suites), 6 – Ilinskaya sub-series (Kazankovo-Markinskaya and Uskatskaya suites), 7 – Kuznetskaya sub-series, 8 – Verkhnebalakhonskaya sub-series (Promezhuotochnaya, Ishanovskaya and Kemerovskaya suites); 9 – Carboniferous sediments; 10 – Upper Devonian – Lower Carboniferous sediments: Mozhukhinskaya group of suites; 11 – Vostochno-Kuzbasskaya series; 12, 13 – Lower-Middle Devonian intrusive formations: 12 – Kistalsky granosyenite-granite-leucogranite complex, 13 – Patynskaya group of syenite-gabbro complexes; 14 – Palatinsko-Kopevskaya group of suites; 15, 16 – Lower Devonian intrusive formations: 15 – Telbessky series of gabbro-granitoid complexes (poorly defined formations), 16 – Bolsherechensky diorite-gabbro-norite complex; 17 – Lohkovsky stage, Kuvasskaya stratum; 18 – Tashelginsky marble-gneissic-amphibolite polymetamorphic complex; 19 – acidic volcanic rocks of the moderately alkaline and normal series, mainly lava and tuff; 20 – trachybasalts with trachytes and moderately alkaline rhyolitoids, mainly lava and tuff; 21 – leucobasalts, andesitobasalts, andesites of the moderately alkaline and calc-alkaline series: lava and tuff; 22 – sampling points; 23, 24 – faults: 23 – major, 24 – other

Угленосная толща на юге Кузбасса, в пределах которой выделен пласт XI, представляет собой крупную моноклираль с погружением пластов на запад, тогда как сама моноклираль погружается в юго-западном направлении. В северо-восточной части моноклинали углы падения пластов угленосной толщи более пологие, а мощность верхнебалахонских отложений больше, чем в юго-западной части. В северо-западном направлении они перекрываются верхнепермскими угленосными отложениями, выделяемыми в кольчугинскую серию (см. рис. 1).

Пласт XI вскрыт преимущественно на юге Кузнецкого бассейна и прослежен на расстояние более 50 км с востока на запад (рис. 1). По падению пласт прослежен более чем на 5 800 м. Наиболее детально он изучен в восточной части бассейна. На западе также вскрыт в шахте Абашевская. В центральной и северной частях бассейна пласт XI не выделяется в связи с тем, что здесь принята иная схема корреляции угольных пластов с другими названиями. Для выявления этого пласта в составе кемеровской свиты в центре и на севере бассейна необходимо проведение специализированных работ по корреляции угленосного разреза. Имеющаяся корреляция не позволяет однозначно идентифицировать пласт XI на всей территории Кузбасса.

Стратиграфически пласт XI находится в составе отложений кемеровской свиты верхнебалахонской

подсерии раннепермского возраста [Угольная база... 2003].

Пласт имеет достаточно невыдержанную мощность, но протягивается на значительные расстояния при колебаниях мощности от 0,3 до 5,0 м. Средняя мощность уменьшается с востока на запад. На западе бассейна пласт XI выклинивается и промышленного значения не имеет.

Строение пласта достаточно выдержанное. Обычно он представлен двумя угольными пачками, разделенными неугольным прослоем мощностью от 6 до 15 см, редко более (рис. 2). На отдельных участках в нижней пачке появляются 1–2 маломощных (1–4 см) прослоя аргиллитов.

Угли в разрезе пласта характеризуются переменной зольностью от малозольных до высокозольных, в целом они малофосфористые ($P_2O_5 < 0,02\%$) и малосернистые ($S_t < 0,6\%$). Уголь трудно обогатим. В мацеральном составе изученных сечений преобладает группа витринита (42,2%) с небольшой долей семивитринита (6,9%) (табл. 1). Содержание инертинита также достаточно велико, в среднем 33,1%.

Соотношение мацералов группы витринита и инертинита значительно варьирует, что указывает на неустойчивые условия палеоторфонакопления. Отмечается периодическое осушение болота, приводившее к возрастанию доли инертинита.

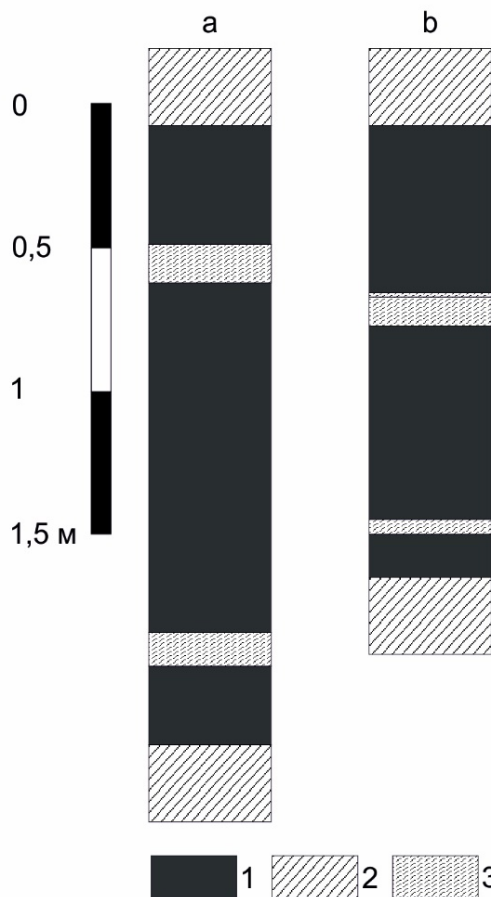


Рис. 2. Строение пласта XI
1 – уголь, 2 – аргиллит, 3 – алевролит

Fig. 2. Structure of the seam XI
1 – coal, 2 – argillite, 3 – siltstone

Таблица 1

Мацеральный состав, зольность и отражательная способность витринита углей пласта XI (разрез Распадский)

Table 1

The maceral composition, ash content and reflectivity of vitrinite in coals of the seam XI (open-pit coal mine Rapsadsky)

Номер образца	Мощность интервала, см	Мацералы, %			ΣOK	Wa, %	A^d , %	$R_{o,n}$
		Vt	Sv	I				
PK-2-18	5,0	28	7	32	37	0,66	28,5	1,532
PK-3-18	5,0	41	7	36	41	0,46	9,9	1,482
PK-4-18	5,0	25	8	48	53	0,40	15,4	1,482
PK-5-18	5,0	38	6	45	49	0,31	6,9	1,477
PK-6-18	5,0	16	5	38	41	0,44	12,3	1,460
PK-7-18	5,0	47	6	29	33	0,39	8,7	1,488
PK-8-18	5,0	12	10	51	58	0,36	18,7	nd
PK-9-18	5,0	33	7	22	27	0,33	10,5	1,500
PK-10-18	5,0	7	8	65	70	0,35	19,4	nd
PK-11-18	5,0	45	11	29	36	0,36	8,3	1,491
PK-12-18	5,0	44	6	35	39	0,30	9,9	1,502
PK-13-18	3,0	48	6	28	32	0,30	13,1	1,490
PK-14-18	1,5	nd	nd	nd	nd	0,86	71,9	nd
PK-15-18	10,0	nd	nd	nd	nd	1,20	87,8	nd
PK-16-18	2,0	16	9	22	28	0,49	46,4	nd
PK-17-18	5,0	46	7	24	29	0,37	17,0	nd
PK-18-18	3,0	37	5	35	38	0,32	14,3	1,487
PK-19-18	3,0	43	6	34	38	0,28	13,4	1,494
PK-20-18	5,0	35	6	23	27	0,33	9,4	1,496
PK-21-18	5,0	35	13	40	49	0,38	10,9	1,504
PK-22-18	5,0	14	10	33	40	0,36	17,8	nd
PK-23-18	5,0	15	6	39	43	0,42	13,9	1,491
PK-24-18	5,0	40	6	26	30	0,50	8,3	1,490
PK-25-18	5,0	41	7	27	32	0,36	5,4	1,509
PK-26-18	8,0	39	5	21	24	0,36	5,4	1,497
PK-27-18	5,0	50	5	15	18	0,36	3,5	1,487
PK-28-18	5,0	28	6	23	27	0,34	5,2	1,487
PK-29-18	5,0	48	3	30	32	0,36	5,0	1,494
PK-30-18	5,0	50	9	30	36	0,34	3,7	1,502
PK-31-18	2,0	17	1	10	11	0,73	67,1	nd
PK-32-18	5,0	47	5	37	40	0,36	5,0	1,486
PK-33-18	10,0	10	nd	8	8	0,52	57,2	nd
Среднее		35,3	6,9	33,1	37,8	0,39	11,4	1,493

Примечание: nd – данные отсутствуют; Vt – витринит, Sv – семивитринит, I – инертинит, ΣOK – сумма окисляющих компонентов, Wa – содержание влаги, A^d – зольность на сухое вещество, $R_{o,n}$ – отражательная способность витринита в масляной иммерсии.

Note: nd – no data; Vt – vitrinite, Sv – semivitrinite, I – inertinite, ΣOK – is the sum of oxidizing components, Wa – moisture content, A^d – ash content on dry matter, $R_{o,n}$ – the reflectivity of vitrinite in oil immersion.

Сумма окисляющих компонентов в углях колеблется от 18 до 70%. Уголь непосредственно под внутрипластовым породным прослоем и над ним имеет близкие характеристики по содержанию основных мацералов и по сумме окисляющих компонентов. Это указывает на отсутствие влияния изменения геодинамической обстановки внутри бассейна на накопление данного горизонта. По-видимому, эта особенность отражает незакономерный, катастрофический характер накопления породного прослоя в угольном пласте, обусловленный аэрогенным выпа-

дением минерального вещества из удаленного источника. Наиболее вероятным представляется поступление вулканогенной пирокластики в бассейн угленакопления. Отчасти это подтверждается значительными площадями распространения данного горизонта при сравнительно малой, но довольно выдержанной мощности от 6 до 15 см, редко более. В разрезах и подземных горных выработках верхний прослой распознается по повышенной радиоактивности в 30–50 мкР/ч, существенно превышающей радиоактивность углевмещающих пород. Благодаря

наличию породного прослоя с повышенной радиоактивностью пласт XI легко идентифицируется методом гамма-каротажа.

Методика исследований

Методика опробования. Опробование проводилось в горных выработках (в разрезах и подземных выработках) в период с 1989 по 2018 г. Всего опробовано 12 сечений. Два сечения опробовано на шахте им. Л.Д. Шевякова, семь – на шахте им. В.И. Ленина, на остальных предприятиях – по одному. Наиболее детальный разрез выполнен в 2018 г. на разрезе Распадский (рис. 3).

Опробование проводилось бороздовым методом с сечением борозды 15×5 см. Длина секций опробования зависела от степени однородности пласта в вертикальном разрезе и колебалась от 1,5 до 10 см при детальном исследовании и от 5 до 70 см в других сечениях. Всего в детальном разрезе при мощности пласта 1,5 м было взято 34 пробы. Помимо угля были опробованы кровля и подошва пласта, а также внутрипластовые породные прослои. При опробовании в предыдущие годы (1989–2002) в других сече-

ниях тем же методом отбиралось от 8 до 15 проб [Арбузов и др., 2000; Арбузов, Ершов, 2007]. Дубликаты проб с шахты им. Л.Д. Шевякова в 1992 г. были переданы Б.Ф. Нифантовым для исследования В.В. Середину [1994, 2004].

Аналитические методы. В исследованиях использован комплекс современных высокоразрешающих аналитических методов: масс-спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) и инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА).

Аналитические исследования методом ICP-AES и ICP-MS выполнены в аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН, г. Владивосток. Основные породообразующие элементы (Al, Ti, Fe, Ca, Mg, K, Na и P в форме оксидов) определены с помощью ICP-AES на спектрометре iCAP 7600 Duo (Thermo Scientific, США). Анализ малых элементов выполнен на Agilent 7500c ICP-MS (Agilent Technologies, Япония) в варианте сплавления с матабора́том лития и на Agilent 7700x ICP-MS в варианте разложения в смеси кислот (HF, HNO₃ и HClO₄).

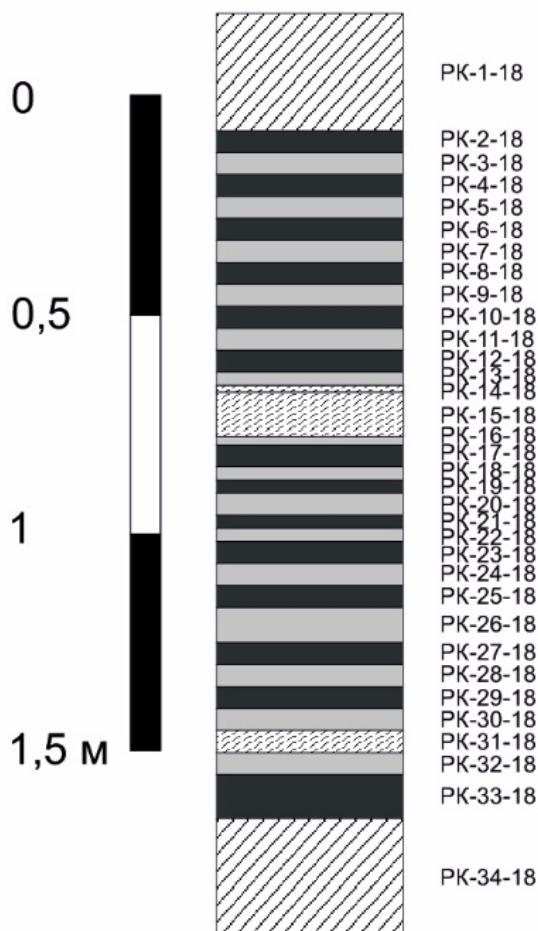


Рис. 3. Схема опробования углей пласта XI на разрезе Распадский

Fig. 3. Coals sampling scheme at the seam XI on the Raspadsky open-pit coal mine

Анализ методом ИНАА производился в ядерно-геохимической лаборатории отделения геологии Национального исследовательского Томского политехнического университета (ТПУ) (исполнитель – А.Ф. Судыко). Для определения содержания использовали метод ИНАА из навески 200 мг для угля и 100 мг для золы угля и углевмещающих пород. Определение содержания 29 элементов в углях, углевмещающих породах и внутриугольных прослоях во всех пробах производилось без предварительного концентрирования с целью избежать потерь некоторого количества химического элемента при озоле. Для контроля одновременно их содержание определялось и в золе угля. Облучение проб нейтронами выполнено на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т Научно-исследовательского института ядерной физики ТПУ. Качество нейтронно-активационного анализа контролировалось по различным стандартам золы угля и горных пород, в том числе по стандарту ЗУК-2 (зола угля Канско-Ачинского бассейна).

Содержание ртути в пробах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре РА-915+ с использованием пакета программ RA915P (ПНД Ф 16.1:2.23–2000). Пробы угля и горных пород анализировали с помощью пиролитической приставки ПИРО-915 (метод пиролиза). Диапазон измерений для массовой доли общей ртути в пробах составляет от 10^{-3} г/т до 10 г/т.

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

Диагностика состава минерального вещества неугольных прослоев, в том числе глинистых минералов, проведена рентгенофазовым методом анализа. Рентгенофазовый анализ выполнен в лаборатории литологии Томского научно-исследовательского и проектного института нефти и газа на рентгеновском дифрактометре RIGAKU ULTIMA IV с реализацией

съемки рентгенограмм в геометрии Брэгга-Брентано (исполнитель Е.С. Кондрашова). Съемка дифрактограмм проводилась при следующих параметрах: анод – Cu (медь), напряжение рентгеновской трубки – 40 кВ, ток – 30 мА, мощность – 1,2 кВт, скорость съемки $1^\circ/\text{мин}$, шаг $0,02^\circ$, 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]. Основной минеральный состав во внутриугольных породных прослоях и углевмещающих породах определен также на дифрактометре D2 Phaser фирмы Bruker (исполнитель Б.Р. Соктоев).

Изучение микроминеральных форм элементов в углях и золах углей производилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-3400N в МИНОЦ «Урановая геология» в отделении геологии ТПУ. Состав включений определялся с помощью энерго-дисперсионного спектрометра Bruker XFlash 4010/5010 для проведения рентгеноспектрального анализа. Исследование проб выполнялось в режиме низкого вакуума с детектором обратно-рассеянных электронов. Отбор проб для изготовления препаратов и последующего СЭМ исследования осуществлялся на основании результатов анализа проб методами ИНАА и ICP-MS. Главным критерием отбора проб угля и золы угля было аномальное содержание в них исследуемых редких элементов.

Результаты исследований

Химический состав угля, золы угля и породного прослоя в пласте XI

Среднее содержание элементов-примесей в углях, золе угля и в партинге пласта XI показано в табл. 2. Как следует из этих данных, угли и особенно зола углей характеризуются аномально высокими концентрациями Nb, Ta, Zr, Hf, Ag, Be, Sn, Y, REE, повышенными по сравнению с угольным кларком содержаниями Li, Ga, Co, Ni, Cu, Ba, Mo, W, Pb и Th.

Таблица 2

Содержание элементов-примесей в углях, золах углей и породном прослое в пласте XI, г/т

Table 2

Content of the trace elements in coals, coal ashes and rock interlayer in the seam XI, ppm

Элемент	Верхняя пачка		Порода ¹	Нижняя пачка		Весь пласт			Кларк ³		КК ⁴
	Уголь	Зола		Уголь	Зола	Уголь	Зола	Зола ²	Уголь	Зола	
Li	34,0	239	43,2	12,7	128	21,9	186	136	12	66	2,8
Be	5,9	41,5	14,6	2,9	29,3	4,2	36,6	26,4	1,6	9,4	3,9
Sc	2,4	16,9	7,8	0,92	9,3	1,6	13,7	10,4	3,9	23,0	0,6
V	17,6	123,9	49,6	7,2	72,7	11,7	103	78,0	25,0	155	0,7
Cr	15,0	106	79,6	8,4	84,8	11,2	98,5	86,2	16,0	100	1,0
Co	18,5	130	12,1	8,6	86,9	12,9	113	68,6	5,1	32,0	3,5
Ni	27,7	195	25,5	24,9	252	26,1	229	140	13,0	76,0	3,0
Cu	19,0	134	60,5	10,7	108	14,3	126	97,2	16,0	92,0	1,4
Zn	16,3	115	291	11,9	120	13,8	121	176	23,0	140	0,9

Элемент	Верхняя пачка		Порода ¹	Нижняя пачка		Весь пласт			Кларк ³		КК ⁴
	Уголь	Зола		Уголь	Зола	Уголь	Зола	Зола ²	Уголь	Зола	
Ga	5,3	37,3	80,6	3,2	32,3	4,1	36,1	51,6	5,8	33,0	1,1
Ge	0,9	6,2	3,4	0,9	8,9	0,9	7,5	6,0	2,2	15,0	0,5
As	1,6	11,4	6,0	3,8	38,2	2,8	24,2	16,8	8,3	47	0,5
Se	1,1	7,7	6,8	0,8	7,7	0,9	7,7	7,5	1,3	8,8	0,9
Br	1,5	10,7	0,83	0,8	7,9	1,1	9,7	5,8	5,2	32	0,3
Rb	6,0	42,2	62,8	2,6	26,3	4,1	35,8	44,5	14,0	79	0,5
Sr	28,8	203	205	94,0	949	65,8	578	417	110	740	0,8
Y	20,7	146	118	15,0	152	17,4	153	129	8,4	51,0	3,0
Zr	207	1 457	1 910	217	2 191	213	1 870	1 751	36,0	210	8,9
Nb	65,5	461	264	78,5	793	72,9	650	482	3,7	20	32,5
Mo	4,9	34,4	0,7	2,3	23,7	3,5	30,3	17,8	2,2	14,0	2,2
Ag	0,39	2,8	2,8	0,38	3,8	0,38	3,4	3,1	0,095	0,61	5,6
Cd	0,18	1,3	2,6	0,16	1,6	0,17	1,5	1,8	0,22	1,2	1,3
Sn	1,0	7,0	35,0	1,2	11,7	1,1	9,4	17,6	1,1	6,4	1,5
Sb	1,0	6,9	1,3	0,6	6,1	0,76	6,7	4,4	0,92	6,3	1,1
Te	0,017	0,12	0,2	0,020	0,20	0,018	0,16	0,17	Н.д.	Н.д.	
Cs	0,30	2,1	4,0	0,17	1,7	0,22	2,0	2,7	1,0	6,6	0,3
Ba	157	1 105	565	151	1 525	154	1 348	1 006	150	940	1,4
La	12,1	85,2	149	19,1	193	16,1	141	140	11	69,0	2,0
Ce	23,6	166	302	36,6	370	31,0	272	277	23	130	2,1
Pr	2,7	19,0	32,5	4,1	41,4	3,5	30,9	30,7	3,5	20,0	1,5
Nd	9,7	68,3	107	14,1	142	12,2	107	104	12,0	67,0	1,6
Sm	2,3	15,9	24,0	3,0	30,3	2,7	23,5	22,5	2,0	13,0	1,8
Eu	0,29	2,0	1,6	0,26	2,6	0,27	2,4	2,0	0,47	2,5	1,0
Gd	2,7	18,7	26,0	2,92	29,5	2,8	24,7	23,6	2,7	16,0	1,5
Tb	0,47	3,3	4,5	0,46	4,6	0,46	4,1	3,9	0,32	2,1	2,0
Dy	3,1	21,5	24,2	2,6	26,0	2,8	24,4	22,5	2,1	14,0	1,7
Ho	0,71	5,0	4,5	0,54	5,5	0,61	5,4	4,7	0,54	4,0	1,4
Er	2,16	15,2	12,2	1,56	15,8	1,82	16,0	13,5	0,93	5,5	2,9
Tm	0,31	2,2	1,8	0,22	2,2	0,26	2,3	1,9	0,31	2,0	1,2
Yb	1,82	12,8	9,7	1,34	13,5	1,55	13,6	11,0	1,0	6,2	2,2
Lu	0,28	2,0	1,5	0,19	1,9	0,23	2,0	1,7	0,20	1,2	1,7
Hf	3,4	23,7	76,4	4,1	41,3	3,6	31,8	42,1	1,2	8,3	3,8
Ta	0,45	3,2	56,4	0,99	10,0	0,79	6,9	22,0	0,28	1,7	4,1
W	2,1	14,6	2,7	0,87	8,8	1,4	12,2	8,2	1,1	6,9	1,8
Re, мг/т	<1	<7	<1	1,5	16	1,0	8,0	4,6	Н.д.	Н.д.	
Au	<0,002	<0,01	<0,002	<0,002	<0,01	<0,002	<0,01	<0,01	0,0037	0,022	
Hg ⁵	12	84,5	763	17	172	15	127	379	100	750	0,2
Tl	0,052	0,36	0,76	0,054	0,55	0,053	0,47	0,62	0,63	4,9	0,1
Pb	11,3	79,6	39,8	7,4	75,1	9,1	79,9	62,0	7,8	47,0	1,7
Th	4,5	31,7	80,7	3,9	39,5	2,9	25,6	32,4	3,3	21,0	1,2
U	1,72	12,1	15,9	1,70	17,2	1,6	13,6	14,3	2,4	16,0	0,9
ΣРЗЭ	62,1	437	700	87,1	880	76	670	660	60,1	353	1,9

Примечание: Н.д. – нет данных; 1 – вулканогенный прослой; 2 – в золе угля с породным прослоем; 3 – кларк для углей по [Ketris, Yudovich, 2009]; 4 – КК – отношение среднего содержания в золе угля к кларку для золы углей; 5 – в мг/т. Содержание Hg, Tl, Re, Li, As, Sb, Br в золе угля определено путем пересчета с содержания в угле.

Note: Н.д. – no data; 1 – volcanogenic interlayer; 2 – in coal ash with rock interlayer; 3 – clarke for coal according to [Ketris, Yudovich, 2009]; 4 – КК – the ratio of the average content in coal ash to clarke for coal ash; 5 – in ppb. The content of Hg, Tl, Re, Li, As, Sb, Br in coal ash is determined by recalculating from the content in coal.

На локальных интервалах их содержание может достигать значительных величин. Так, концентрации циркония непосредственно над породным прослоем достигают 1,39%, а ниобия – 0,43%. Вблизи породного прослоя и непосредственно в нем аномальны многие литофильные элементы. Содержание иттрия достигает 286 г/т, гафния – 173 г/т, олова – 31 г/т, галлия – 81 г/т, бериллия – 109 г/т, суммы лантаноидов – 0,19%, тория – 97,8 г/т, урана – 59,4 г/т, вольфрама – 43 г/т, тантала 71 г/т. Все эти аномалии от-

четливо приурочены к маломощному породному горизонту. Горизонт выделяется повышенной радиоактивностью (30–50 мкР/ч) и аномальным содержанием большой группы литофильных редких металлов, включая Zr, Nb, Ta, Hf, Y, РЗЭ, Sn, Th и U (табл. 2).

Аномальны в золах углей концентрации и некоторых других элементов. Так, в различных участках пласта содержание меди в отдельных пробах золы угля превышает 400 г/т, цинка – 400 г/т, свинца – 196 г/т.

В совокупности эти данные позволяют выделить в пласте XI специфическое Nb(Ta)-Zr(Hf)-PЗЭ(Y) оруденение с группой попутных литофильных металлов (Ga, Li, Sn и др.) Руды такого состава выявлены и детально изучены в Китае [Dai et al., 2010, 2012]. Однако оруденение в пласте XI обладает своей ярко выраженной спецификой, обусловленной как особенностями их состава, так и особенностями состава пород, рассматриваемых в качестве источника оруденения.

Ниобий и тантал. Наиболее значимы в пласте XI уровни накопления ниобия и тантала. Концентрация ниобия в среднем для золы угля составляет 650 г/т, что в 32,5 раза превышает средние данные для золы угля мира. Средневзвешенное для золы угля с учетом породного прослоя несколько ниже – 482 г/т. В пересчете на оксиды это, соответственно, 930 и

689 г/т. В породном внутрипластовом прослое содержание ниобия составляет 264 г/т, что также в 10,6 раза выше кларка для земной коры.

Распределение ниобия в разрезе пласта весьма неравномерно. Видна отчетливая приуроченность наибольших концентраций к породному прослою (рис. 4), что позволяет связать их генезис. При этом уровни накопления ниобия в золе угля над тонштейном выше, чем под ним. Зона обогащения над прослоем более контрастная, но меньше по мощности, а под ним – менее контрастная, но больше по мощности. Содержание ниобия в золе здесь составляет 0,43–0,13%. Средние содержания и особенно локальные концентрации ниобия в золе угля существенно превышают те, что описаны в угленосных отложениях в Китае и в других регионах мира [Середин, 2004; Seredin, Finkelman, 2008; Dai et al., 2010, 2012, 2014].

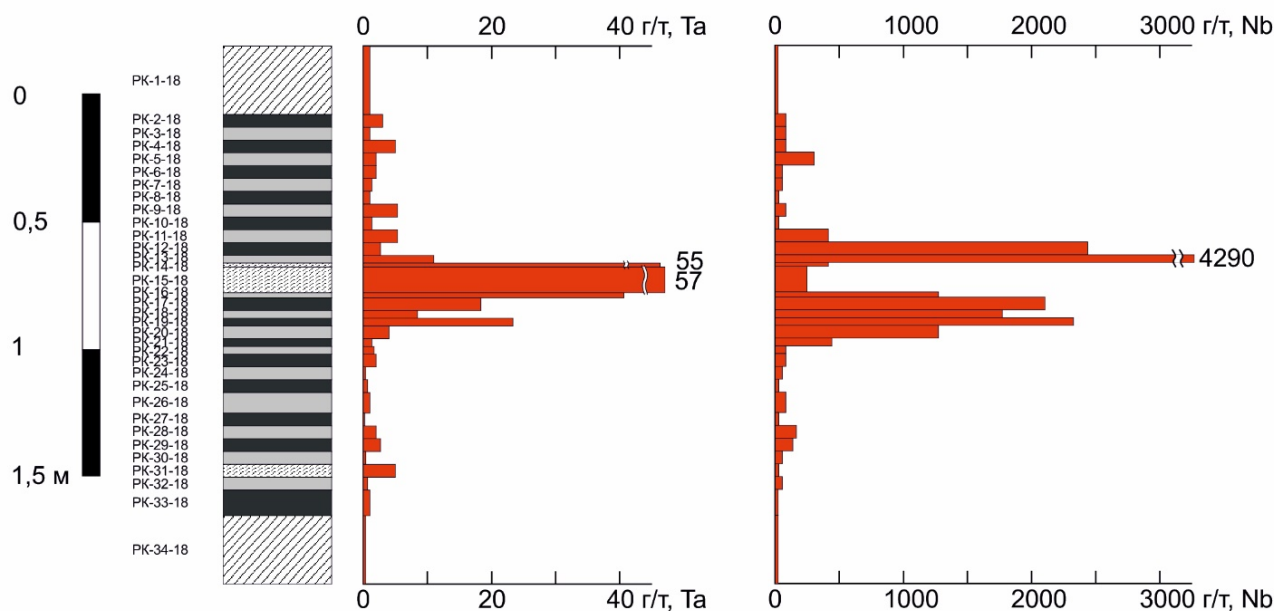


Рис. 4. Распределение Nb и Ta в разрезе пласта XI, разрез Распадский

Fig. 4. Distribution of Nb and Ta in the section of seam XI, Raspadsky open-pin coal mine

Уникальная особенность породного прослоя – это высокое содержание тантала, составляющее в среднем для 12 сечений 42 г/т при вариациях от 28 до 71 г/т. Более высокие локальные концентрации, достигающие 220 г/т, отмечены только в одном угольном месторождении мира [Bouška, Pešek, 1999]. Ниобий-танталовое отношение при этом изменяется от 4 до 6 в породном прослое и от 79 до 144 в золе угля нижней и верхней пачки соответственно. Это свидетельствует о существенно более высокой подвижности ниобия по сравнению с танталом в процессе преобразования прослоя, выносе ниобия и формировании редкометалльного оруденения в приконтактной зоне. Содержания тантала в золе угля в нижней

пачке 10 г/т, а в верхней – всего 3,2 г/т при аномально высоких содержаниях ниобия (табл. 2). Такие особенности распределения тантала и ниобия и тантал-ниобиевое отношение в разрезе угольного пласта описаны для углей позднепермского возраста из месторождения Хуайншан в Юго-Западном Китае [Dai et al., 2014].

Цирконий и гафний. Среднее содержание циркония в угле пласта XI составляет 213 г/т, в золе угля – 1 870 г/т, в золе угля с учетом породного прослоя – 1 751 г/т (см. табл. 2). В пересчете на оксиды это 2 256 и 2 365 г/т соответственно. Коэффициент накопления циркония в золе угля пласта XI по отношению к средней оценке для углей мира составля-

ет 8,9. Прослой содержит 1 910 г/т циркония, что также в 10 раз выше кларка для верхней континентальной земной коры.

Для циркония характерен такой же тип распределения в разрезе пласта, что и для ниобия. Наибольшие концентрации в золе угля отмечены непосредственно над породным прослоем. Они достигают 1,39%. Зона обогащения угля верхней пачки над прослоем незначительна по мощности.

В нижней пачке зона обогащения хотя и не так контрастна, зато существенно больше по мощности (рис. 5).

Такой тип распределения циркония вблизи измененной вулканогенной пирокластики – тонштейнов выявлен давно и описан для нескольких регионов [Crowley, Stanton, Ryer, 1989, Hower, Rupput, Cortland, 1999; Арбузов и др., 2000; Arbuzov et al., 2016; Вергунов, Арбузов, Соболенко, 2019].

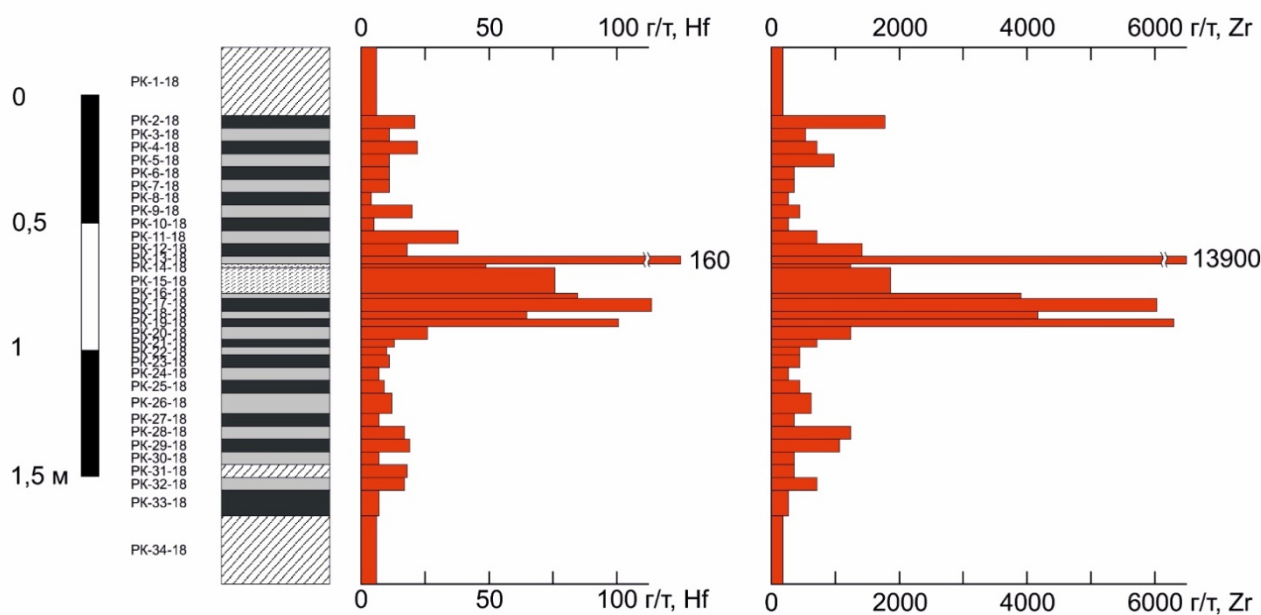


Рис. 5. Распределение циркония и гафния в разрезе пласта XI, разрез Распадский

Fig. 5. Distribution of zirconium and hafnium in the section of the seam XI, Raspadsky open-pit coal mine

Содержание гафния также аномально. В среднем в золе угля оно составляет 31,8 г/т, в золе с учетом породного прослоя – 42,1 г/т (табл. 2). Коэффициент накопления по отношению к среднему содержанию в углях мира – 3,8. В прослое содержится в среднем 76,4 г/т гафния, что в 13,2 раза выше кларка для верхней континентальной земной коры.

Распределение гафния в разрезе повторяет распределение циркония, что неудивительно, учитывая геохимическое родство этих элементов. Но при этом цирконий – гафниевое отношение в золе угля вблизи породного прослоя (60–80) существенно выше, чем в самом прослое (30) и в золе угля на удалении от него (30–40). Это указывает на меньшую подвижность Hf в данных условиях по сравнению с Zr.

Редкоземельные элементы (лантаноиды и иттрий). Из группы редкоземельных элементов существенное накопление установлено только для лантаноидов и иттрия. Угли, золы углей и породный прослой бедны скандием. Максимальные локальные

концентрации скандия в золе угля не превышают 28,8 г/т.

Среднее содержание суммы лантаноидов и иттрия в угле пласта XI составляет 93,4 г/т, в золе угля – 823, в золе угля с учетом прослоя – 788 г/т (см. табл. 2). В пересчете на оксиды это составляет 975 и 934 г/т. Значения эти невелики, но в 2 раза превышают кларк для золы угля.

Распределение лантаноидов в разрезе не так отчетливо привязано к породному прослою, как это установлено для ниобия и циркония, что может быть обусловлено большей подвижностью РЗЭ в водах зоны гипергенеза. Отчетливо обогащается участок пласта непосредственно под прослоем. Это сказывается на различии в содержании РЗЭ в верхней и нижней пачке. В нижней пачке в золе угля содержание суммы РЗЭ – 880 г/т, а в верхней – только 437 г/т.

В соответствии с рекомендациями В.В. Середина и Ш. Дая [Seredin, Dai, 2012], для предварительной оценки условий накопления лантаноидов в углях выполнено нормирование содержаний РЗЭ в

угле и золе угля на кларк в земной коре. Нормированные на кларк в верхней континентальной земной коре по [Taylor, McLennan, 1985] графики показывают, что в верхней пачке представлен *H*-тип графика, указывающий на преимущественное

накопление РЗЭ за счет гидрогенного механизма (рис. 6). При этом отчетливо проявлена европиевая аномалия, указывающая на преимущественное влияние пород кислого состава на накопление РЗЭ в углях этой пачки.

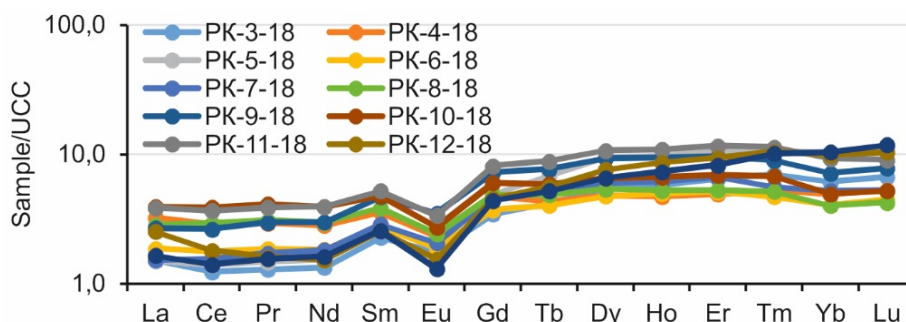


Рис. 6. Нормированные графики распределения РЗЭ в золе угля верхней пачки пласта XI (Кузбасс)
Нормировано на кларк в верхней континентальной земной коре [Taylor, McLennan, 1985]

Fig. 6. Normalized graphs of the distribution of REEs in coal ash of the upper pack of layer XI (Kuzbass)
Normalized to clarke in the upper continental crust [Taylor, McLennan, 1985]

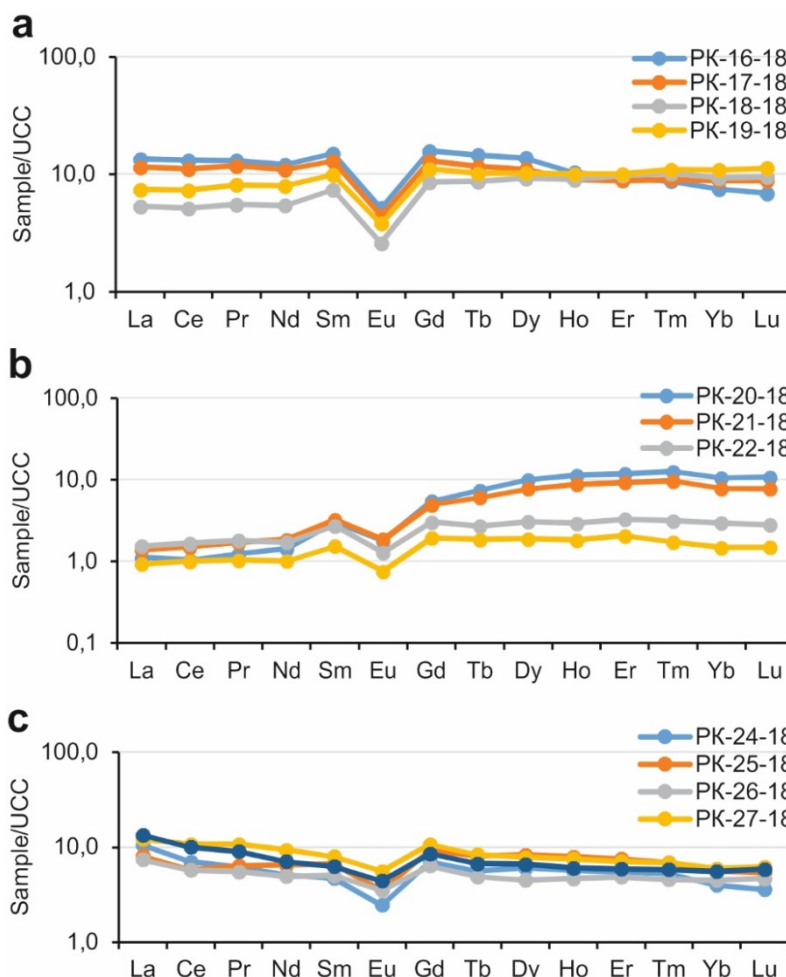


Рис. 7. Нормированные графики распределения РЗЭ в золе угля нижней пачки пласта XI (Кузбасс)
А – уголь под породным прослоем; В – средняя часть угольной пачки; С – нижняя часть угольной пачки. Нормировано на кларк в верхней континентальной земной коре [Taylor, McLennan, 1985]

Fig. 7. Normalized graphs of the distribution of REE in the coal ash of the lower pack of the seam XI (Kuzbass)
А – coal under the rock interlayer; В – the middle part of the coal bench; С – lower part of the coal bench. Normalized to clarke in the upper continental crust [Taylor, McLennan, 1985]

Отрицательная европиевая аномалия сохраняется и в нижней пачке. Ее контрастность постепенно уменьшается на удалении от прослоя к подошве пласта (рис. 7). В нижней пачке непосредственно под прослоем проявлен L-М-тип нормированной кривой (см. рис. 7, *A*), который постепенно переходит в Н-тип (рис. 7, *B*), а затем вновь в L-тип (рис. 7, *C*). Переход происходит постепенно, что является следствием проявления геохимической зональности, обусловленной разной подвижностью легких и тяжелых РЗЭ в водных растворах и, следовательно, указывает на важное значение процессов перераспределения элементов как на стадии торфонакопления, так и в последующем преобразовании углей.

Галлий. Хотя галлий и не определяет экономическое значение редкометалльного оруденения пласта XI, однако он является важным сопутствующим элементом с содержаниями, сопоставимыми с промышленно значимыми величинами [Середин, 2004; Seredin, Dai, 2012; Dai et al., 2012; Dai, Finkelman, 2018]. В угле и золе угля содержание галлия рядовое, сопоставимое со средними данными для углей мира, но в породном прослое оно достигает 80 г/т. Галлий слабо мигрирует в процессе преобразования пирокластики. В связи с этим им обогащены угли только в непосредственном контакте с прослоем. В среднем на пласт его содержание в золе угля равно 51,6 г/т (см. табл. 2). По этой характеристике галлий близок к танталу. Они образуют единую ассоциацию.

Радиоактивные элементы (уран и торий). Содержание радиоактивных элементов в углях пласта XI далеко от промышленно значимых, но при этом имеет важное индикаторное значение при выявлении подобного типа оруденения в углях. Радиоактивные элементы позволяют обнаружить обогащенные искомой группой редких элементов горизонты, ответственные за формирование подобного типа редкометалльного оруденения. Благодаря их повышенной радиоактивности (30–50 мкР/ч), они легко выявляются при гамма-каротаже или при использо-

вании малогабаритного радиометрического оборудования непосредственно в горных выработках. Среднее содержание урана в золе угля пласта XI составляет 14,3 г/т, тория – 25,6 г/т, что сопоставимо с кларковыми значениями (табл. 2). В то же время партинг содержит 80,7 г/т Th и 15,9 г/т U. В золе угля на контакте с породным прослоем содержание тория достигает 97,8 г/т, а урана – 59,4 г/т. Их распределение в разрезе близко к распределению других специфичных для данного оруденения элементов. Высокий коэффициент корреляции между ураном и торием в угле (0,92) и золе угля (0,84) свидетельствует о совместной их миграции и указывает на восстановительные условия среды. В окислительных условиях уран окисляется с образованием уранил-иона и мигрирует более активно, в связи с чем корреляционная связь нарушается.

Минеральный состав

Геохимические исследования показали, что выявленное комплексное Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga оруденение в пласте XI тесно связано с породным прослоем, разделяющим пласт на две пачки. Содержание основных ценных элементов отчетливо снижается при удалении от прослоя. Сам партинг также аномален по содержанию этих элементов. В частности, содержание тантала в нем достигает 70 г/т и рассматривается как промышленное оруденение. В связи с этим минеральный состав породного прослоя представляет особый интерес.

Исследование петрографического состава породного прослоя на оптическом микроскопе показало, что он представляет собой обломочную породу алевроитовой размерности. Основная масса породы глинисто-гидрослюдистая. В ней многочисленные порфирокласты кварца и полевых шпатов. Расположение зерен неориентированное, стратификация в прослое не просматривается. Сами зерна угловатые, без следов окатанности, расположены беспорядочно (рис. 8).

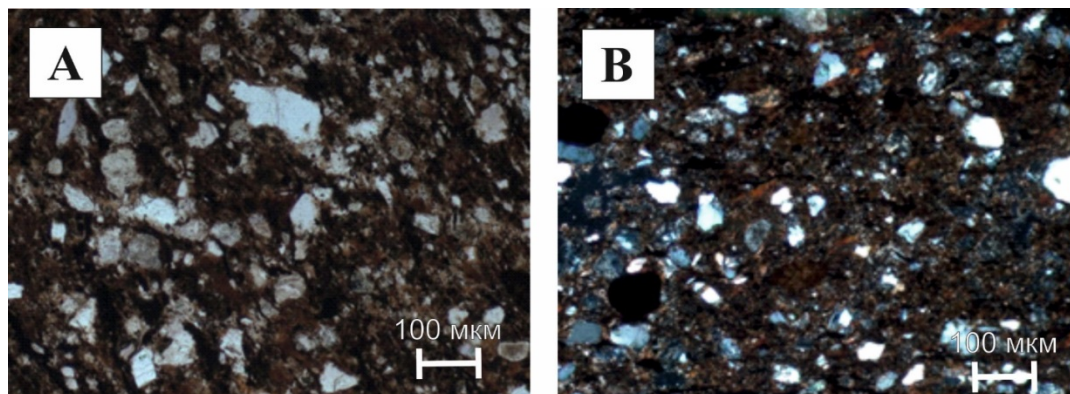


Рис. 8. Структура породы прослоя в пласте XI. Оптический микроскоп. Проходящий поляризованный свет: николи скрещены

Fig. 8. The structure of the layer rock in the seam XI. Transmitted-light optical microscopy: crossed polars

Отсутствие следов водной транспортировки, сортировки и стратифицированного отложения вещества позволяет предполагать аэрогенный перенос и одноактное отложение обломочного материала. Преобладание в составе породы глинисто-гидрослюдистого материала с большой долей порфиорокlastов дает возможность предположить изменение значительной части неустойчивого первичного вещества осадка уже в палеоторфянике. На роль такого вещества наиболее подходит вулканическое стекло, достаточно неустойчивое в кислой среде палеоболота.

Рентгенофазовый анализ нескольких сечений партинга позволяет отметить преобладание в породе кварца (37,2%), альбита (13,9%), калиевого полевого шпата (6,2%) реликтовых слюдистых минералов (8,6%), новообразованных минералов группы смектита (15%) и каолинита (7,9%). В небольшом количестве присутствует сидерит (4,2%), содалит (2,1%), анатаз (1,1%), кристобалит и тридимит (табл. 3).

Таблица 3
Минеральный состав породного прослоя в пласте XI, %
Table 3
The mineral composition of the rock interlayer in the seam XI, %

Минерал	Разрез Распадский	Шахта Ленина
Кварц	37,2	56,3
Каолинит	7,9	2,0
Альбит	13,9	6,7
Кристобалит	1,1	—
Содалит	2,1	—
Тридимит	0,9	—
Анатаз	1,1	—
Гипс	0,6	—
Смектит, ССО	15,0	12,9
Слюда	8,6	16,5
КПШ (санидин)	6,2	5,6
Сидерит	4,3	—
Хлорапатит	1,1	—
Сумма, %	100,0	100,0

Микроминеральный состав изучен на электронном микроскопе Hitachi S-3400N. Диагностика минералов проведена на основании анализа их состава с помощью энерго-дисперсионного спектрометра Bruker XFlash 4010/5010 для проведения рентгено-спектрального анализа.

В составе породного прослоя отмечены многочисленные кристаллы альбита, каолинит, смешанно-слоистые образования, представленные железомagneзиальным хлоритом (шамозит) и иллитом. Встречаются специфичные глобулярные и почковидные формы иллита и смешанно-слоистых образований (рис. 9).

На границе выше и ниже породного прослоя в углях отмечено значительное количество новообразованных агрегатов кварца и альбита. Распространены глобулярные и пластинчатые выделения кварца (рис. 10). Часто формируются скопления глобул кварца в трещинах в угле. Не вызывает сомнения его вторичная по отношению к породному прослою и углю природа. Вероятно, кварц был частично выщелочен из породы и переотложен в угле.

Цирконий и ниобий. Минералы циркония представлены цирконом, сложными Nb-Zr силикатами и Fe-Ti-Nb-Zr окислами. Размеры кристаллов циркона достигают 30 мкм (рис. 11, А). Во всех зернах присутствует около 2% примеси гафния. Крупные кристаллы, предположительно, реликтовые. Встречаются крайне редко.

Новообразованные минералы циркония и ниобия представлены группой Ti-Nb-Zr окислов с переменным количеством Ti, Nb, Zr и Fe (рис. 12, B-D). Встречаются землистые агрегаты оксида титана с примесью циркония и ниобия (рис. 13).

В углях над породным прослоем и под ним ниобий и цирконий представлены оксидами Zr-Nb-Fe-Ti с переменным количеством каждого из элементов.

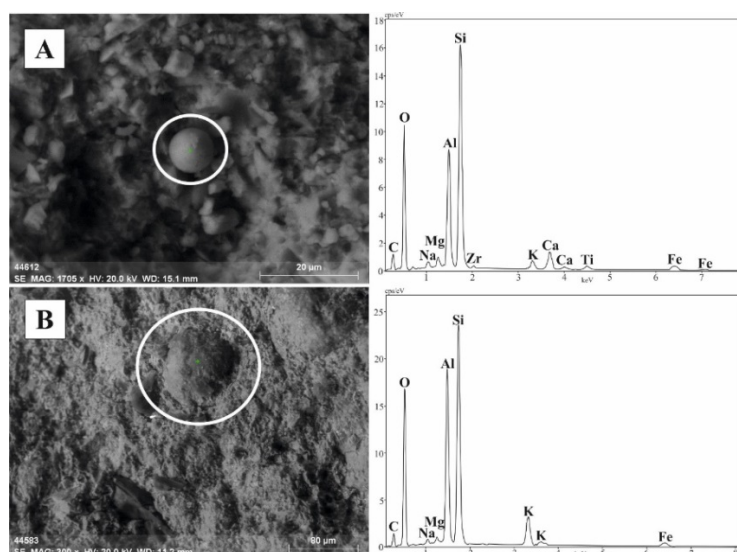


Рис. 9. Глобулярные (А) частицы минералов группы смектита и почковидные (В) частицы иллита
Fig. 9. Globular (A) particles of smectite group minerals and nodular (B) illite particles

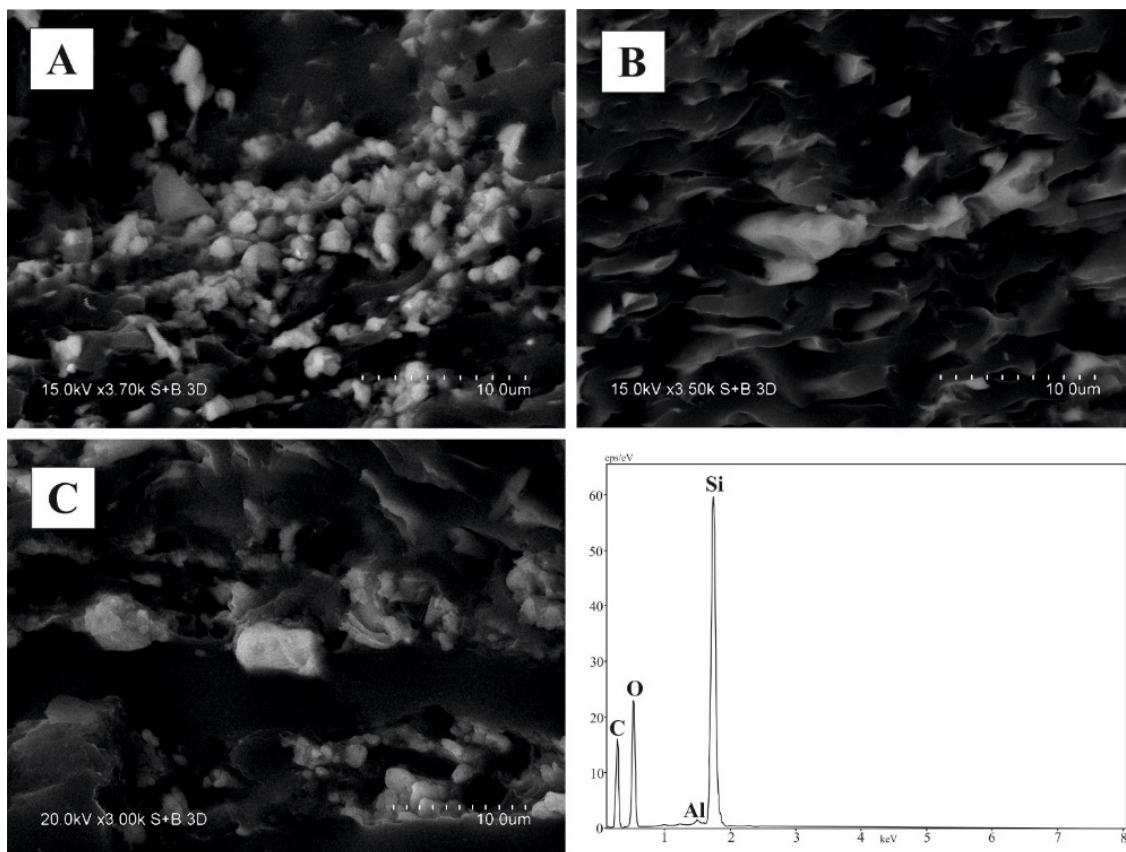


Рис. 10. Глобулярные (А) и пластинчатые (В) частицы кварца. С – почковидные образования кварца в порах в угле. В центре – призматический кристалл халькопирита

Fig. 10. Globular (A) and lamellar (B) particles of quartz. C – nodular formations of quartz in pores in coal. In the center there is a prismatic chalcopyrite crystal

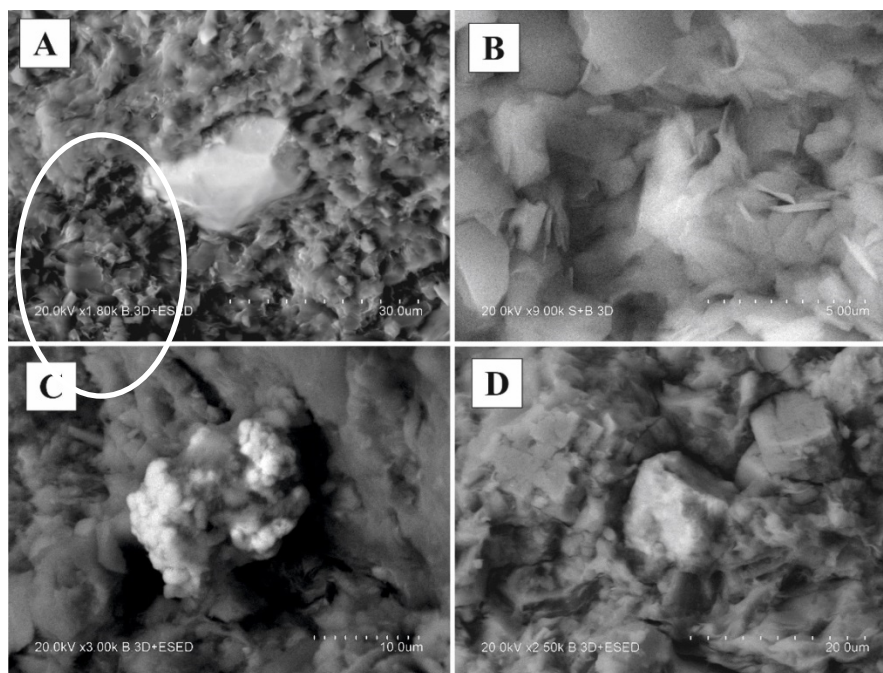


Рис. 11. Минералы циркония и ниобия в породном прослое пласта XI

A – реликтовый кристалл циркона; B – сферолитовые выделения оксида циркония (бадделейит); C – пластинчатые агрегаты анатаза с Nb и Zr; D – кристалл Ti-Nb-Zr-O состава

Fig. 11. Minerals of zirconium and niobium in the rock interlayer of the seam XI

A – relict zircon crystal; B – spherulite precipitates of zirconium oxide (baddeleyite); C – anatase plate aggregates with Nb and Zr; D – crystal Ti-Nb-Zr-O composition

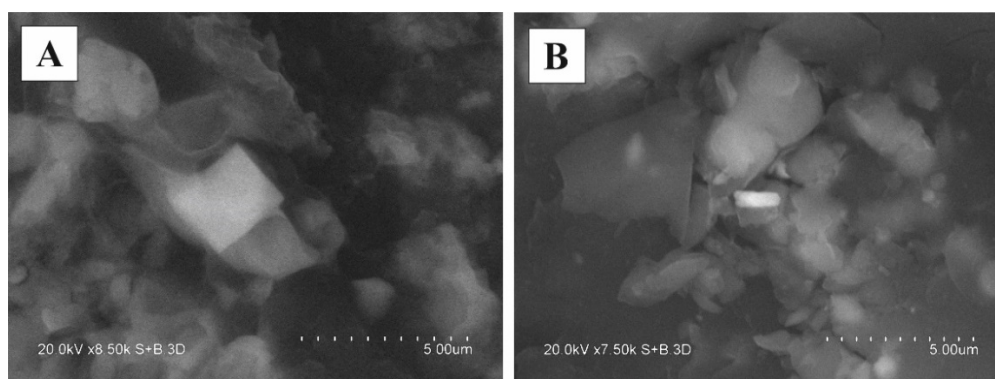


Рис. 12. Кристаллы циркона в алюмо-силикатном веществе угля

Fig. 12. Zircon crystals in the aluminosilicate substance of coal

Такая фаза диагностируется рентгенофазовым анализом как рутил или анатаз. Цирконий, кроме того, представлен цирконом. Цирконы выявлены как новообразованные, так и реликтовые. Новообразованные цирконы находятся главным образом в алюмосиликатных прожилках, а также в крупных алюмосиликатных агрегатах. Эти алюмосиликатные прожилки также могут содержать примесь циркония. Размеры кристаллов порядка 1,5 мкм и менее (см. рис. 12). Реликтовый циркон представлен окатанными кристаллами со следами механической деформации, в нем отсутствуют какие-либо посторонние примеси. Встречается редко.

Редкоземельные элементы (REE). В породном прослое лантаноиды представлены, в основном, неодимовым фтор-карбонатом – бастнезитом

(рис. 14). При этом он встречается как в основной массе в форме неправильных скоплений, так и в порах измененных и неизмененных первичных минералов, например в альбите (рис. 14, B), что указывает на его вторичную, эпигенетическую природу.

В углях как ниже, так и выше породного прослоя, редкоземельные элементы находятся в составе фтор-карбонатов (бастнезит) и фосфатов (монацит, ксенотим) (рис. 15). Монацит и ксенотим, как правило, встречаются в составе микроагрегатов, в которых различить их между собой не получается из-за крайне мелкой (нанометровой) размерности отдельных зерен. Это находит отражение в их составе – в монацитах обнаруживается примесь иттрия и тяжелых редких земель. Встречаются смешанные агрегаты монацита и фторкарбоната (см. рис. 15, C).

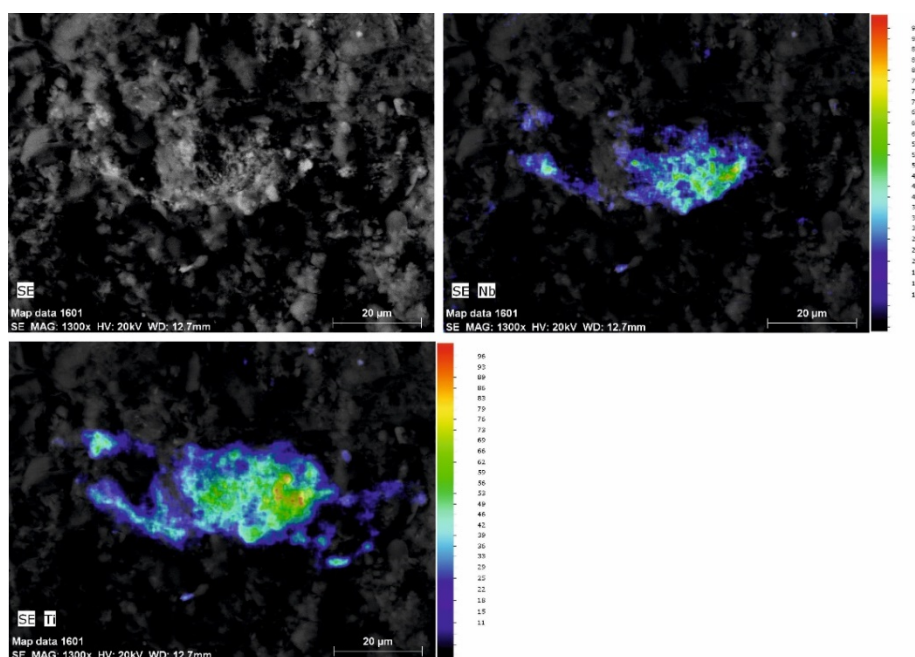


Рис. 13. Землистый агрегат оксида титана с примесью Nb и Zr

A – снимок, B, C – распределение Nb и Ti

Fig. 13. Earthy aggregate of titanium oxide mixed with the impurities of Nb and Zr

A – picture, B, C – distribution of Nb and Ti

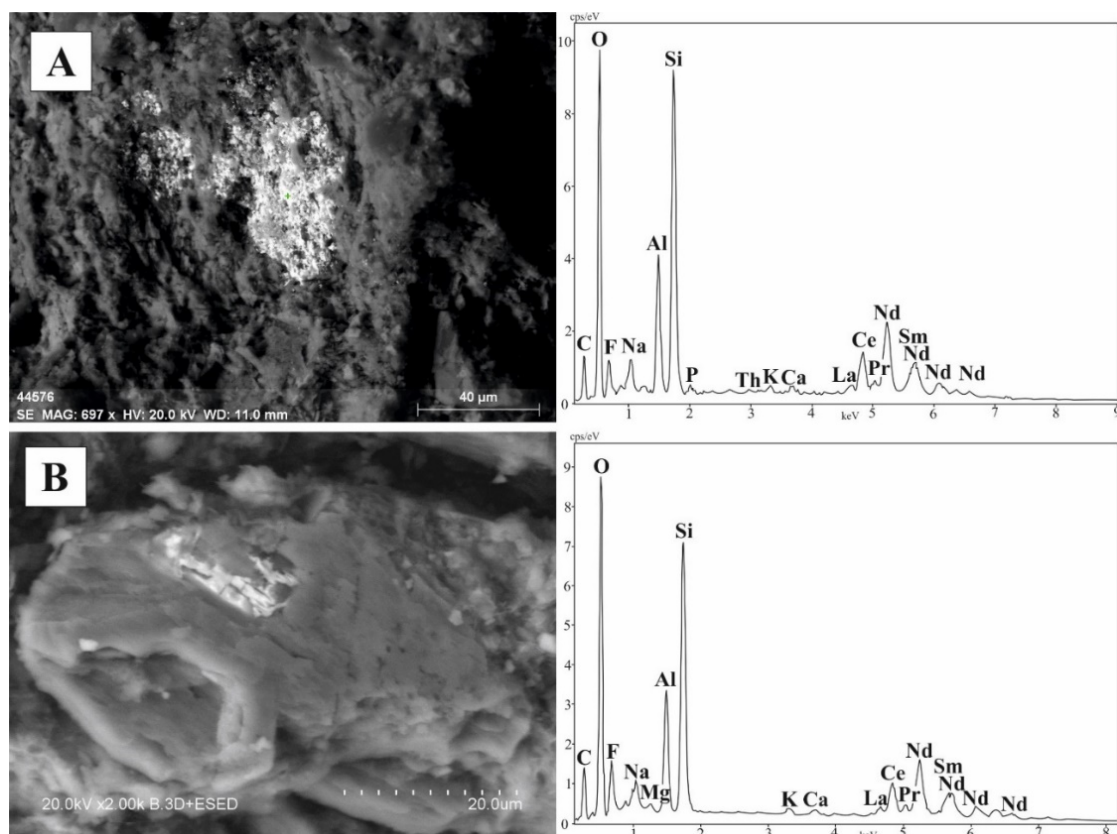


Рис. 14. Неодимовый бастнезит: А – в тонкозернистой основной массе; В – в порах в кристалле альбита

Fig. 14. Neodymium bastnaesite: A – in fine-grained bulk; B – in the pores in the albite crystal

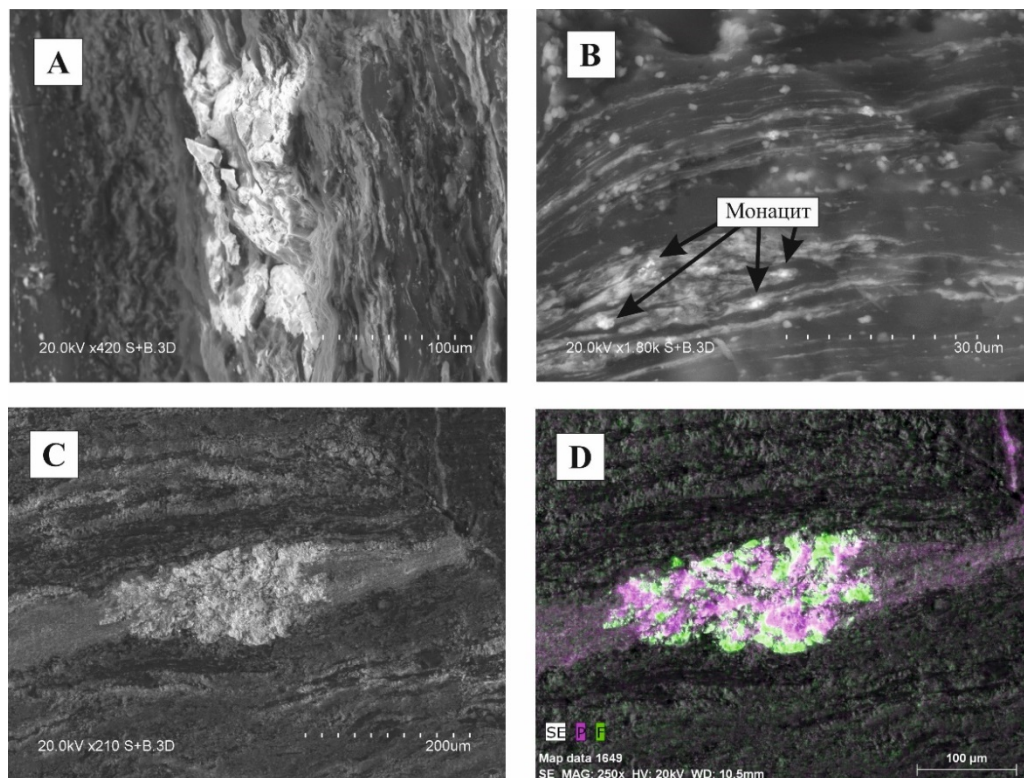


Рис. 15. Редкоземельные минералы в угле на контакте с прослоем

A – бастнезит; В – почки монацита; С – агрегат монацита и фторкарбоната РЗЭ в угле и распределение в нем фосфора и фтора

Fig. 15. Rare earth minerals in coal on contact with the parting

A – bastnaesite; B – monazite nodules; C – aggregate of monazite and fluorocarbonate REE in coal and the distribution of phosphorus and fluorine in it

Другие минеральные фазы. В партинге выявлены сульфиды (пирит, сфалерит, галенит, молибденит, халькопирит), самородные металлы и интерметаллические соединения. Наиболее распространен сфалерит. Встречаются зерна барита. Из самородных и интерметаллических соединений обнаружены Au, Cu-Zn, Ni (Cu, S), Pb-Cu-Zn (Fe).

Сульфиды заполняют главным образом поры и пространство в древесных волокнах. Практически все сульфиды в порах имеют характерную почковидную форму, в волокнах сульфиды образуют вытянуто-цилиндрические частицы.

Обсуждение результатов

Природа Nb(Ta)-Zr(Hf)-REE-Ga оруденения в углях

Как следует из приведенных данных, комплексные Nb(Ta)-Zr(Hf)-REE-Ga руды пласта XI юга Кузнецкого бассейна отчетливо пространственно и генетически связаны с внутриугольным породным прослоем. Об этом свидетельствует характер распределения оруденения в пласте, особенности минерального и химического состава руд и самого прослоя.

Нормированные на кларк для верхней континентальной земной коры графики распределения РЗЭ в углях пласта XI, в неугольном горизонте и во вмещающих породах существенно различаются. По наличию контрастной отрицательной европиевой аномалии (см. рис. 7 и 8) устанавливается связь накопления РЗЭ в углях с внутрипластовым породным прослоем и одновременно с породами кислого состава и отсутствие таковой с перекрывающими и

подстилающими породами. Породы кровли и подошвы имеют типичный для терригенных осадочных отложений график распределения РЗЭ (рис. 16).

Корреляционный анализ показывает, что содержание циркония и ниобия в углях не имеет значимой корреляции с зольностью, а в золе угля она вообще отрицательна. Это указывает на иной источник данных металлов в углях, нежели кластогенный материал. Из этого также следует, что накопление ниобия и циркония в углях на контакте с породным прослоем не могло происходить за счет поступления терригенно-кластогенного материала, а произошло путем привноса их в угольный пласт с водными растворами. Миграционная способность рассматриваемой группы элементов в пресных водах зоны гипергенеза низка, что ограничивает возможности их накопления в углях за счет вод зоны гипергенеза в период торфонакопления или раннего диагенеза. Поступление этих элементов в угленосные отложения в природных условиях возможно за счет сернокислых вод, но в этом случае в углях формируются обильные сульфаты, а в результате сульфатредукции – сульфиды, чего в рассматриваемом случае не наблюдается. Миграция Nb, Zr, REE существенно возрастает в содовых водах. Особенно значима она в минерализованных содовых водах [Лепокурова, 2018]. Содовые воды формируются в угольных бассейнах на ранних стадиях формирования угленосных отложений. Повсеместно распространены они и в Кузбассе [Шварцев, Домрочева, Рассказов, 2011]. Ориентируясь на характер распределения Nb и Zr в разрезе пласта, можно предполагать интенсивную миграцию этих элементов из внутрипластового породного прослоя во вмещающие угли.

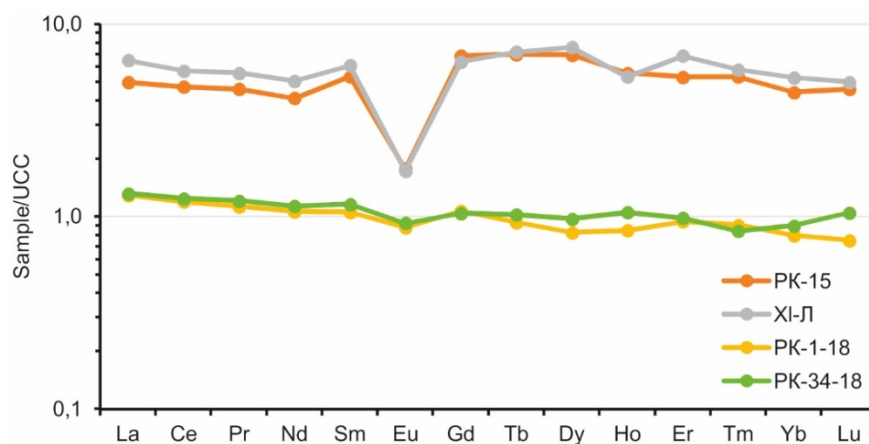


Рис. 16. Нормированные графики распределения РЗЭ в породном прослое пласта XI (Кузбасс) и в углевмещающих породах кровли и подошвы. Нормировано на кларк в верхней континентальной земной коре (UCC) [Taylor, McLennan, 1985]

1 – прослой пласта XI, образец РК-15, разрез Распадский; 2 – тонштейн пласта XI, образец XI-Л, шахта Ленина; 3 – кровля пласта XI, образец РК-1-18; 4 – подошва пласта XI, образец РК-34-18

Fig. 16. Distribution patterns of rare earth elements in the parting, roof and bottom of XI seam (Kuzbass). REE are normalized by Upper Continental Crust (UCC) [Taylor, McLennan, 1985]

1 – the rock interlayer of the seam XI, sample RK-15, Raspadsky open-pit coal mine; 2 – the rock interlayer of XI seam, sample XI-L, Lenin's mine; 3 – the roof of the seam XI, sample RK-1-18; 4 – the bottom of the seam XI, sample RC-34-18

Так как значительное обогащение этими элементами отмечено над прослоем, а не только под ним, можно с уверенностью заключить, что миграция происходила за счет водных растворов. Содовый состав вод подтверждается наличием среди новообразованных минералов карбонатов редких земель, устойчивостью первичного и новообразованием вторичного альбита. Время формирования зон обогащения вдоль породного внутрислоевого прослоя ограничено периодом от образования торфяника до его преобразования в каменный уголь. Согласно исследованиям, эффективная пористость угля резко уменьшается при его созревании до стадии, выраженной в увеличении отражательной способности витринита в масляной иммерсии свыше $R_0 = 0,5\%$ [Xin et al., 2019]. В рассматриваемом случае R_0 в разных сечениях изменяется от 1,21 до 1,45% (см. табл. 1). Соответственно, резко понижена и миграционная способность рассматриваемых элементов в водных растворах. Миграционная способность тантала, гафния, галлия, олова и радиоактивных элементов, в связи с особенностями их химических свойств, в этой обстановке существенно ниже, чем у Nb, Zr и REE. Поэтому они образуют только локальные ореолы непосредственно вблизи породного прослоя.

Такая активная роль породного прослоя в обогащении угольного пласта группой редких металлов предполагает специфичный первичный его состав с уникальным обогащением группой исследуемых элементов. В связи с этим, природа данного породного прослоя в пласте XI требует специального анализа.

Природа породного прослоя в пласте XI

Как следует из проведенных исследований, природа формирования породного прослоя является ключом к пониманию условий образования металлоносных углей пласта XI. По своим геохимическим

характеристикам рассматриваемый породный горизонт значительно отличается от других углевмещающих пород юга Кузбасса. Прослой аномально обогащен Ta, Nb, Zr, Hf, Y, REE, Ga, Sn, Th и другими литофильными элементами. На первом этапе исследований этот горизонт рассматривался как специфическая терригенная осадочная порода. Геохимическая специфика самой породы и контактирующих с ней углей, с образованием аномальных концентраций Ta, Nb, Zr, Hf, Ga, REE, Th и U, связывалась с особенностями состава пород области питания бассейна угленакопления [Середин, 1994; Арбузов и др., 2000]. Во многом такая интерпретация была логична в связи с широким распространением в обрамлении Кузбасса массивов геохимически специализированных щелочных гранитоидов, щелочных эффузивов и даже массивов карбонатитов (см. рис. 1).

Однако, как показывает анализ полученной минералого-геохимической информации, этот сравнительно маломощный горизонт (6–15 см) в угольном пласте существенно отличается по своим характеристикам от подстилающих и перекрывающих отложений. Прослой аномально обогащен Ta, Nb, Zr, Hf, Ga, REE, Th и U. Для отдельных элементов концентрации достигают промышленно значимых величин. Так, содержание тантала здесь достигает 71 г/т при средней величине 42 г/т на протяжении более 20 км. При этом породы кровли и подошвы пласта XI характеризуются рядовыми содержаниями данные элементов (табл. 4).

Такое аномальное накопление данного спектра элементов-гидролизатов в осадочном процессе возможно только в процессе россыпеобразования. Однако формирование россыпей для углеобразовательного процесса не характерно [Юдович, Кетрис, 2002]. К тому же при достаточно малой мощности металлоносный горизонт имеет значительную площадную распространенность.

Таблица 4

Породообразующие окислы (%) и малые элементы (г/т) в углевмещающих породах и в породном прослое пласта XI

Table 4

Chemical composition (%) and trace elements content (ppm) in coal-bearing rocks and in the rock interlayer of seam XI

Элемент	Кровля	Почва	Алевролит ¹	Партинг	КК ²
SiO ₂	70,0	64,2	67,1	57,2	0,9
TiO ₂	0,57	0,72	0,64	0,50	0,8
Al ₂ O ₃	13,8	17,2	15,5	19,0	1,3
Fe ₂ O ₃	1,59	1,61	1,60	2,97	2,0
MnO	0,017	0,014	0,016	0,028	1,9
CaO	0,26	0,31	0,28	0,36	1,3
MgO	0,87	0,88	0,88	1,15	1,4
K ₂ O	2,5	2,8	2,6	1,4	0,6
Na ₂ O	1,5	1,4	1,5	1,9	1,3
P ₂ O ₅	0,09	0,13	0,11	0,10	1,0
ппп	8,8	10,8	9,8	15,4	
Li	20,1	19,7	19,9	49,7	2,5
Be	3,0	4,4	3,7	14,5	3,9

Элемент	Кровля	Почва	Алевролит ¹	Партинг	КК ²
Sc	12,8	12,0	12,4	7,9	0,6
V	88,9	90,0	88,0	49,6	0,6
Cr	114	104	109	79,6	0,7
Co	9,4	5,4	7,4	14,7	2,0
Ni	31,5	20,7	26,1	25,6	1,0
Cu	51,9	101	76,3	60,5	0,8
Zn	89,2	106	97,4	291	3,0
Ga	21,8	22,8	22,3	80,6	3,6
Ge	1,8	1,8	1,8	3,9	2,2
As	4,5	1,7	3,1	6,9	1,1
Se	1,5	1,2	1,3	7,8	5,8
Rb	114	121	117	81,6	0,7
Sr	153	203	178	205	1,2
Y	24,2	26,9	25,5	118	4,6
Zr	225	261	243	1910	7,9
Nb	13,6	14,9	14,2	264	18,5
Mo	2,4	2,1	2,3	0,8	0,3
Ag	0,7	0,3	0,5	3,2	6,5
Cd	0,3	0,5	0,4	2,6	6,9
Sn	2,9	2,7	2,8	36,7	12,8
Sb	0,7	0,6	0,7	1,5	2,4
Cs	7,3	8,4	7,9	5,8	0,7
Ba	519	598	558	565	1,0
La	40,1	40,9	40,5	149	3,7
Ce	80,0	83,1	81,5	302	3,7
Pr	8,9	9,5	9,2	32,6	3,5
Nd	32,3	34,4	33,3	107	3,2
Sm	6,3	6,9	6,6	24,0	3,6
Eu	1,1	1,2	1,1	1,6	1,4
Gd	5,9	5,7	5,8	26,0	4,5
Tb	0,8	0,9	0,8	4,4	5,4
Dy	4,6	5,4	5,0	24,2	4,9
Ho	0,9	1,1	1,0	4,4	4,5
Er	3,1	3,2	3,2	12,2	3,9
Tm	0,5	0,4	0,4	1,8	4,0
Yb	2,5	2,8	2,6	9,7	3,7
Lu	0,3	0,5	0,4	1,5	3,6
Hf	6,9	6,7	6,8	76,3	11,2
Ta	1,1	0,6	0,8	56,4	67,1
W	2,7	4,1	3,4	2,7	0,8
Hg, мг/т	28,6	35,9	32,2	763	23,7
Tl	0,6	0,8	0,7	0,9	1,2
Pb	22,0	26,3	24,1	39,7	1,7
Th	12,5	12,9	12,7	80,7	6,4
U	4,0	3,4	3,7	15,8	4,3
ΣРЗЭ	187	196	192	700	3,7
Th/U	3,1	3,8	3,7	5,1	3,4

Примечание: 1 – среднее содержание элементов в кровле и подошве пласта; 2 – отношение содержания элемента в партинге к содержанию во вмещающей угольный пласт породе.

Note: 1 – the average content of elements in the roof and the bottom of the reservoir; 2 – the ratio of the element content in the parting to the content in the enclosing coal seam rock.

В настоящее время он прослежен более чем на 20 км в субширотном направлении и более чем на 5,8 км в субмеридиональном. Общая протяженность горизонта с востока на запад превышает 50 км, а площадь распространения – 290 км². Формирование такого контрастного по составу горизонта малой мощности на большой площади при отсутствии ясно выраженной стратификации возможно только в результате катастрофического явления. Единственным

возможным механизмом такого одновременного поступления резко отличающегося по составу от углевмещающих пород материала может быть достаточно мощное катастрофическое извержение вулкана. Это предположение поддерживается отсутствием стратификации в исследуемой толще алевролитовой и тонкой песчаной размерности. Это свидетельствует об одноактном одновременном выпадении всего материала. На отсутствие водно-осадочной страти-

фикации указывает и неупорядоченная структура породы, отсутствие в ней окатанных обломков и наличие остроугольных кристаллов (см. рис. 8).

Другая важная особенность – значительное обогащение угля Ta, Nb, Zr, Hf, Ga, REE, Th и U на контакте с неугольным прослоем. Это указывает на перераспределение элементов в процессе углеобразования. Определить время перераспределения: торфонакопление, диагенез, катагенез, не представляется

возможным, но характер обогащения угля позволяет предполагать, что первичным источником были именно породы прослоя. При этом перерасчет содержания данных элементов в породах прослоя с учетом выщелоченного вещества показывает, что первоначальный состав пород, сформировавших прослой, соответствовал комендитам-пантеллеритам (табл. 5). Это породы кислого, иногда ультракислого состава, но при этом высокой щелочности.

Таблица 5

Содержание Zr, Hf, Nb, Ta, REE, Ga, Th и U в породном прослое пласта XI, тонштейне из Fire Clay и в некоторых типах редкометалльных вулканогенных пород, г/т

Table 5

Zr, Hf, Nb, Ta, REE, Ga, Th, and U contents in the rock interlayer of seam XI, Fire Clay tonstein and in some types of rare-metal volcanic rocks, ppm

Объект опробования	Zr	Hf	Nb	Ta	$\Sigma P3Э+Y$	Ga	Th	U
Пласт XI (PK-15-18)	1 915	66,4	264	50,5	818	80,6	70,2	13,8
Пласт XI (XI-Л)	1 919	72,8	197	31,3	1 009	61,5	67,1	14,8
Пласт XI, Шахта им. Шевякова ¹	901,7	59,7	210	46,3	865,1	Н.д.	69,3	24,6
Пласт XI, Шахта им. Ленина	1 607	43,5	151	41,9	873,0	42,0	61,0	28,0
Тонштейн Fire Clay	441	18,5	18,2	1,8	874,3	28,7	60,3	15,7
Тонштейн Fire Clay ²	700	20,0	30,0	3,0	564,3	48,0	66,0	17,0
Huayingshan, Sichuan, China ³	1 577	76,3	235	29,3	1 403,0	78,5	95,0	17,6
Пантеллерит, Италия ⁴	1 641	37,3	281	22,5	1 046,5	35,0	33,0	9,9
Пантеллерит, Италия ⁴	1 926	46,2	339	24,7	1 382,7	33,0	35,3	11,4
Пантеллерит, Монголия ⁵	3 533	59,5	169	9,8	1 354,4	Н.д.	74,0	15,8
Пантеллеритовый туф, Монголия ⁵	2 234	59,0	124	8,9	993,5	Н.д.	44,7	5,5
Осадочная порода ⁶	170	3,9	7,6	1,0	164,4	12	7,7	3,4

Примечание: Н.д. – нет данных, 1 – [Середин, 2004]; 2 – [Hower, Rupport, Cortland, 1999]; 3 – [Dai et al., 2014]; 4 – [White, Parker, Ren, 2009]; 5 – [Андреева, Коваленко, 2011]; 6 – [Григорьев, 2003].

Note: Н.д. – no data, 1 – [Seredin, 2004]; 2 – [Hower et al, 1999]; 3 – [Dai et al., 2014]; 4 – [White et al., 2009]; 5 – [Andreeva, Kovalenko, 2011]; 6 – [Grigoriev, 2003].

Коллективом авторов [Dai et al., 2017] предложено среди измененных вулканических пеплов в углях выделять четыре группы: кислые, средние, основные и щелочные. Приведены основные их отличительные особенности. В соответствии с этой классификацией вулканогенный прослой в пласте XI представлен пеплами кислого состава, но высокой щелочности. С одной стороны, по содержанию кремнекислоты (см. табл. 2) – это породы риолитовой группы. Наличие свободного кремнезема в форме кварца, кристобалита и тридимита также подтверждает кислый состав исходных пеплов. Присутствие вторичных выделений глобулярного и пластинчатого кварца в углях на контакте с прослоем (см. рис. 10) указывает на частичный вынос кремнезема из исходной пирокластике в процессе ее преобразования при участии содовых растворов и позволяет предполагать еще более высокое исходное содержание кремнезема. С другой стороны, аномально высокие концентрации Ta, Nb, Zr, Hf, Ga, REE указывают на щелочной состав исходных пород. В связи с этим пирокластический горизонт в составе пласта XI близок по составу к вулканитам и

тонштейнам как щелочного, так и кислого состава. Термин «тонштейн» или «метатонштейн» в данном случае не применим из-за небольшой доли каолинита и смешаннослойных образований, в сумме не превышающих 30% (см. табл. 3).

TiO_2/Al_2O_3 изменяется в узких пределах и составляет 0,026–0,027 для изученных проб. Согласно данным Д.А. Спирса [Spears, 2012], такое значение характерно для средних по составу вулканогенных пород, но в рассматриваемом случае оно довольно близко к значению, типичному для пород кислого состава (<0,020). Отметим, что это отношение играет вспомогательную роль при определении состава вулканитов. Например, такие типичные кислые вулканиты щелочного ряда, как пантеллериты, характеризуются довольно высокими его значениями – 0,04–0,06 [White, Parker, Ren, 2009].

Графики распределения нормированных на кларк в верхней континентальной земной коре содержаний РЗЭ в исследуемом породном прослое принципиально отличаются от нормированных кривых в породах кровли и подошвы пласта (рис. 16). Подсти-

лающие и перекрывающие пласт породы имеют однотипные нормированные кривые и, соответственно, один источник сформировавшего их минерального вещества, близкий по составу к средней осадочной породе. Внутрипластовый прослой характеризуется совершенно иным контрастно отличающимся типом графика. Это свидетельствует об ином источнике его формирования и вместе с рассмотренными ранее данными подтверждает вулканогенную природы данного породного прослоя в угольном пласте. Другой механизм контрастного сравнительно кратковременного изменения состава области питания довольно локального по мощности, но обширного по

простирацию района накопления угленосных отложений практически не реализуем.

Характер нормированных на хондрит графиков распределения РЗЭ в рассматриваемом вулканогенном прослое пласта XI свидетельствует о кислом составе исходной вулканогенной пирокластике. На это указывает наличие отчетливо выраженного европиевого минимума (рис. 17). Величина европиевой аномалии для разных проб составляет $Eu/Eu^* = 0,18-0,19$. Такая же величина получена для тонштейна пласта Fire Clay, исходный состав вулканогенной пирокластике которого определен как риолитовый [Lyons et al., 1992].

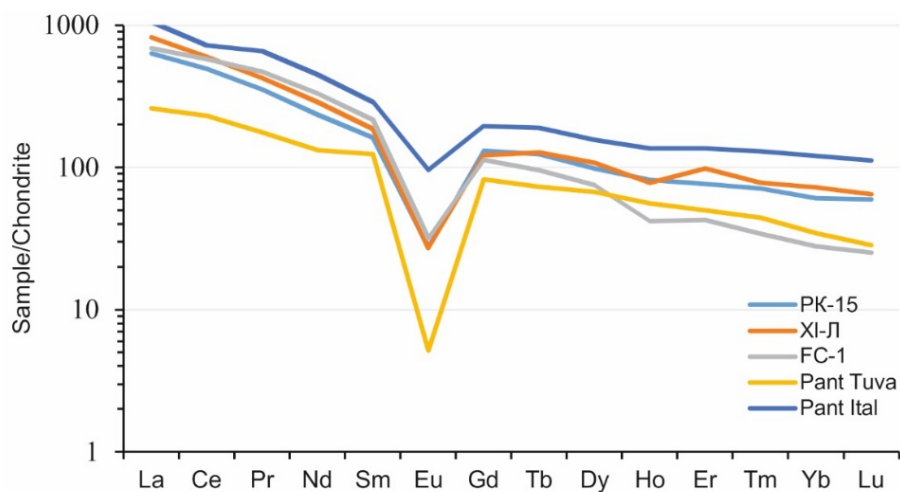


Рис. 17. Нормированные графики распределения РЗЭ в тонштейне пласта XI (Кузбасс), в тонштейне Fire Clay (Кентукки, США), в пантеллерите из Пантеллерия, Италии [White, Parker, Ren, 2009] и пантеллерите из массива Улан-Тологой, Монголия [Ярмолук и др., 2016]. Нормировано на Хондрит [McDonough, Sun, 1995]

1 – тонштейн пласта XI, образец РК-15, разрез Распадский; 2 – тонштейн пласта XI, образец XI-Л, шахта Ленина; 3 – тонштейн Fire Clay; 4 – пантеллерит из массива Улан-Тологой, Монголия; 5 – пантеллерит из района Пантеллерия, Италии

Fig. 17. The normalized graphs of the distribution of REE in the reservoir XI (Kuzbass), Fire Clay (Kentucky, USA), Pantellerite from Pantelleria, Italy [White, Parker, Ren, 2009] and Pantellerite from the Ulan-Tologoy massif, Mongolia [Yarmolyuk and other, 2016]. Normalized to Hondrite [McDonough, Sun, 1995]
1 – tonnestein reservoir XI, sample RK-15, Raspadsky section; 2 – Tonstein reservoir XI, sample XI-L, Lenin's mine; 3 – Fire Clay Tonnestein; 4 – Pantellerite from the massif Ulan-Tologoy, Mongolia; 5 – Pantellerite from the region of Pantelleria, Italy

В целом прослой в пласте XI по характеру нормированной кривой сильно похож на тонштейн из хорошо изученного пласта Fire Clay (см. рис. 3), отличаясь от него несколько более высокими содержаниями суммы РЗЭ и, особенно, повышенными уровнями накопления тяжелых РЗЭ. Лантан-иттербиевое отношение в прослое пласта XI составляет 14–16, в то время как в тонштейне из Fire Clay – 36,5. При этом, на обширном протяжении тонштейна Fire Clay встречаются разности, имеющие состав, близкий к прослою в пласте XI [Hower, Ruppert, Cortland, 1999].

Нормированные графики еще ближе к щелочным тонштейнам пермского возраста севера провинции Hubei [Zhou, Bohor, Ren, 2000]. Они близки между собой как формой нормированных графиков, так и величиной европиевой аномалии.

По характеру нормированной кривой прослой пласта XI наиболее близок к пантеллеритам из района их прототипа Пантеллерия, Италии [White, Parker, Ren, 2009] и пантеллеритам из массива Улан-Тологой, Монголия [Ярмолук и др., 2016]. В первом случае характерна несколько менее контрастная отрицательная европиевая аномалия ($Eu/Eu^* = 0,38-0,55$), во втором, наоборот, более контрастная ($Eu/Eu^* = 0,04-0,05$). Характер нормированной кривой прослоя пласта XI близок также к таковой для пантеллеритовых туфов Центральной Монголии [Андреева, Коваленко, 2011]. Пантеллериты и пантеллеритовые туфы Монголии имеют TiO_2/Al_2O_3 0,029–0,024 соответственно, такое же, как и исследуемый породный прослой в пласте XI. По минеральному и химическому составу пантеллериты

Центальной Монголии и Западной Тувы могут рассматриваться как источник вещества для формирования прослоя в пласте XI, но по данным изучения изотопного состава они отнесены к вулканитам карбонового и триасового возраста [Андреева, Коваленко, 2011; Ярмолюк и др., 2016]. Согласно опубликованным данным, изотопный возраст пантеллеритов и гранитов Северо-Западной Монголии, определенный $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ и Sm-Nd методами для массива Улан-Тологой, дает близкие результаты и составляет 298 млн лет. Он несколько более древний, чем предполагаемый геологический возраст пласта XI.

Другая геохимическая особенность породного прослоя в пласте XI – это аномально высокие содержания в нем Nb, Ta, Zr, Hf, в меньшей степени Ga, Th и U. Этот спектр элементов типичен для пород щелочного ряда. Они описаны в щелочных вулканогенных тонштейнах Китая [Zhou, Bohor, Ren, 2000; Dai et al., 2014, 2017] и в пепловых горизонтах вне пределов угольных месторождений [Dai et al., 2010]. Абсолютные значения концентраций этих элементов в сравнительно маломощном породном прослое в угле, в целом, не полностью соответствуют их содержанию в исходной породе в связи со значительным перераспределением элементов в процессе формирования угольного пласта. Ряд элементов активно выщелачиваются из прослоев и выносятся за его пределы. За счет них относительно увеличивается содержание сравнительно малоподвижных элементов-гидролизатов, таких как Al, Nb, Ta, Zr, Hf, Sc и др. Согласно

предположению [Lyons et al., 1992], для тонштейна Fire Clay концентрация этих элементов-гидролизатов в процессе каолинизации в вулканогенной пирокластике увеличивается в 2,7 раза. Точную цифру получить сложно, да и полученные значения не учитывают выноса этих элементов из исходного пепла. Однако миграция последних также имеет место. В какой-то мере для установления состава исходной породы могут использоваться отношения элементов. Удачным примером применения является диаграмма в координатах Zr/TiO_2 – Nb/Y [Winchester, Floyd, 1977]. Использование этой диаграммы возможно при допущении, что миграция данных элементов ограничена и, что еще более важно, однотипна для каждой пары элементов. Как показали исследования последних десятилетий, миграционная способность этих двух пар элементов в ряде случаев может различаться, что может приводить к искаженной интерпретации полученных данных [Арбузов и др., 2017]. Отмечена тенденция к снижению кислотности и щелочности исходных пород на диаграмме – более активный вынос из тонштейнов ниобия и циркония по сравнению с иттрием и титаном.

На диаграмме Винчестера – Флойда исследованный прослой в пласте XI, отображенный в двух пространственно удаленных сечениях, располагается в поле комендитов-пантеллеритов – вулканогенных пород кислого состава щелочного ряда, а отдельные пробы – в поле трахитов – пород щелочного ряда (рис. 18).

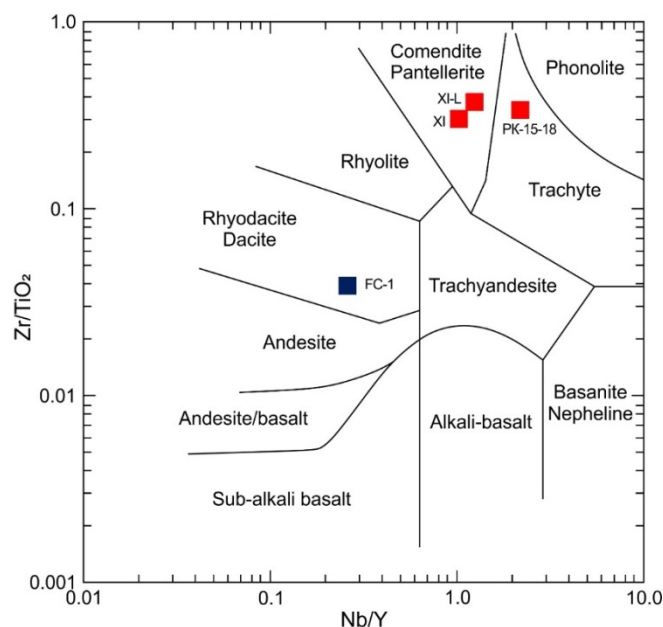


Рис. 18. Положение пирокластического горизонта из пласта XI на Zr/TiO_2 – Nb/Y диаграмме Винчестера – Флойда (1977)

XI-L, RK-15 – отдельные пробы с шахты им. В.И. Ленина и разреза Распадский, XI – средний состав пирокластического горизонта (8 проб); FC-1 – проба тонштейна из пласта Fire Clay

Fig. 18. Zr/TiO_2 and Nb/Y classification diagram of the pyroclastic rocks in the seam XI according to Winchester and Floyd [1977]

XI-L, RK-15 – individual samples from the Lenin's mine and Raspadsky open-pit coal mine, XI – the average composition of the pyroclastic horizon (8 samples); FC-1 – sample of tonstein from the seam Fire Clay

Анализ табл. 5 показывает, что пантеллеритовый туф Центральной Монголии может рассматриваться в качестве источника первичного вулканогенного материала для породного прослоя в пласте XI. Такой вывод можно сделать с учетом различной подвижности элементов при преобразовании пеплов. Из относительно инертных петрогенных элементов отмечено четырехкратное концентрирование титана и алюминия. Из микроэлементов такой же коэффициент накопления отмечен для тантала. Выше единицы коэффициенты накопления у U, Th, Hf и Nb. Близки к единице – Zr и Y. С учетом специфики преобразования вещества прослоя в пласте XI Кузбасса эти результаты хорошо согласуются с данными по подвижности этих элементов при преобразовании вулканогенной пирокластики [Lyons et al., 1992]. Степень преобразования минерального вещества рассматриваемых вулканогенно-осадочных пород в пласте XI существенно меньше, чем тонштейнов, поэтому коэффициенты концентрации ниже, но общая закономерность, выраженная в разной подвижности этих наиболее инертных компонентов в данном процессе, сохраняется. Эти данные хорошо согласуются с результатами других методов исследования.

Таким образом, полученный в результате исследований массив данных позволяет уверенно заключить, что породный прослой (партинг) в пласте XI, являющийся источником для накопления группы редких элементов в углях, представлен геохимически специализированными измененными пеплами пантеллеритового состава. Отсутствие первичной, до поступления в торфяную залежь, переработки вулканогенного материала в зоне гипергенеза обеспечило сохранность его редкометалльного потенциала и дальнейшее перераспределение в угольном пласте с формированием промышленного Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga оруденения.

Ресурсы металлов в углях пласта

Проведенный анализ показал, что угли пласта XI отличаются уникально высокими для углей содержаниями ниобия и тантала. Концентрация нио-

бия в среднем для пласта более чем вдвое превышает даже самые жесткие из рекомендуемых минимально промышленного значений для редкометалльно-угольных месторождений [Середин, 2004; Dai, Finkelman, 2018]. На более локальных участках мощностью 15–20 см вблизи партинга, их содержание в золе угля в целом превышает промышленный минимум в несколько раз, составляя в среднем около 0,2%.

Тантал сконцентрирован преимущественно в вулканогенном прослое либо в непосредственном контакте с ним. При среднем содержании в золе угля пласта XI, с учетом породного прослоя, 26,9 г/т Ta₂O₅, его концентрация в самом прослое превышает 68 г/т, а в некоторых сечениях достигает 87 г/т.

Содержание циркония в этих же рудах (в золе угля) также соответствует их минимальным промышленным величинам, хотя и не так значительны, как содержания ниобия (табл. 6).

Помимо Nb, Ta, Zr и Hf руды обогащены лантаноидами. Сумма лантаноидов и иттрия в пересчете на окислы составляет 975 г/т. Такие концентрации РЗЭ при преобладании в них группы легких лантаноидов самостоятельного значения не имеют, но могут быть значимы при переработке комплексных руд. Аналогичным образом рассматривается и галлий, содержания которого составляют 48,5–69,4 г/т в зависимости от того, учитывается в расчете породный прослой или нет. В последнем случае содержание в 1,5 раза выше. Следовательно, при учете в расчетах среднего содержания и ресурсов ценных металлов вулканогенного прослоя, возрастает среднее содержание Ta, Hf, Ga и ресурсы всех рассматриваемых металлов (см. табл. 6).

Ресурсы металла, рассчитанные исходя из данных по восьми изученным сечениям, представлены в табл. 6. При расчетах средняя мощность пласта принималась 1,5 м, мощность вулканогенного прослоя (партинга) – 0,1 м, размеры по простиранию – 21 км, по падению – 5,8 км, объемная масса угля – 1,35 г/см³, объемная масса породного прослоя – 2,2 г/см³, средняя зольность угля – 11,4%, с учетом партинга – 17,9%.

Таблица 6

Содержание и ресурсы оксидов редких металлов в пласте XI

Table 6

The content and resources of oxides of rare metals in the XI seam

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

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

Note: I – coal without interbed rock; II – whole seam with interbed rock.

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

Заключение

Угли пласта XI представляют собой полиметалльные руды Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga состава. Их формирование связано с наличием в угольном пласте неугольных прослоев небольшой мощности (6–15 см), контрастно обогащенных Nb, Ta, Zr, Hf, Y, REE, Ga, Th, U, Sn и другими литофильными элементами. Геохимические особенности этих прослоев, состав реликтовых минералов позволяют связать данные горизонты с поступлением в период торфообразования вулканогенного пирокластического материала кислого состава щелочного ряда. По реставрированному составу вулканогенная пирокластика этих породных прослоев соответствует семейству комендитов-пантеллеритов. Возможным источником являются пантеллеритовые пеплы Монголии или юго-востока Сибири. Они контрастно обогащены Nb, Ta, Zr, Hf, Y, REE, Ga, Th и U. В процессе углефикации произошло перераспределение редких элементов-гидролизатов и формирование редкометалльного оруденения в углях. Перераспределение происходило на ранних стадиях углефикации при участии содовых вод. Распределение этих элементов в угле и золе угля в вертикальном разрезе пласта подчеркивает их связь с вулканогенным пирокластическим горизонтом и отражает геохимическую зональность, обусловленную перераспределением химических элементов при участии водных растворов. Особенно отчетливо это проявлено для РЗЭ и хорошо видно при анализе нормированных на хондрит и верхнюю континентальную земную кору графиков. Отдельные элементы (Ta, Hf, Ga) из рудного спектра отличаются слабой миграционной способностью и накапливаются в самом вулканогенном прослое либо в непосредственной близости от него. Содержание тантала и галлия в вулканогенном про-

слое соответствует их содержанию в рудах месторождений других промышленных типов.

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

Ресурсы металлов (Nb, Ta, Zr, Hf, Y, REE, Ga) в пласте XI позволяют рассматривать его как среднее по запасам месторождение.

Проведенные исследования позволяют разработать комплекс поисковых критериев для выявления оруденения подобного типа. Характерная особенность таких руд – наличие горизонта вулканогенных пирокластических пород щелочного состава, отличающегося повышенной радиоактивностью. Наличие такого горизонта отмечено в близких по составу рудах Китая [Dai et al., 2010, 2012, 2014] и в углях Минусинского бассейна [Арбузов и др., 2003]. Эта особенность позволяет уже на стадии предварительного изучения угленосных площадей фиксировать такие горизонты методом гамма-каротажа.

Связь комплексного Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga оруденения с вулканогенной пирокластикой щелочного состава существенно расширяет перспективы выявления подобного оруденения в углях Восточной и Центральной Азии. Высокая вулканическая активность этого периода наряду с проявлением щелочного магматизма [Ярмолук, Козловский, Кузьмин, 2013] способствовала формированию металлоносных пепловых горизонтов. В случае их захоронения в палеторфяниках формировались комплексные редкометалльно-угольные месторождения. Разрозненные участки расположения таких руд, установленные на обширной территории в Китае и в России, дают основание предполагать, что при систематическом исследовании осадочных бассейнов этого возраста может быть выявлен целый ряд подобных месторождений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-17-00004).

ЛИТЕРАТУРА

- Андреева И.А., Коваленко В.И. Эволюция магм трахидацитов и пантеллеритов бимодальной ассоциации вулканитов проявления Дзарта Худук, Центральная Монголия: по данным изучения включений в минералах // Петрология. 2011. Т. 19, № 4. С. 363–385.
- Арбузов С.И., Ершов В.В., Поцелуев Л.Л., Рихванов Л.П. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна. Кемерово, 2000. 248 с.
- Арбузов С.И., Ершов В.В., Рихванов Л.П., Усова Т.Ю., Кяргин В.В., Булатов А.А., Дубовик Н.Е. Редкометалльный потенциал углей Минусинского бассейна. Новосибирск : Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2003. 347 с.

- Арбузов С.И., Ершов В.В.** Геохимия редких элементов в углях Сибири. Томск : Изд. дом «Д-Принт», 2007. 468 с.
- Арбузов С.И., Машенькин В.С., Рыбалко В.И., Судыко А.Ф.** Редкометалльный потенциал углей Северной Азии (Сибирь, Российский Дальний Восток, Монголия) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2014. № 3, ч. 2. С. 41–44.
- Вергунов А.В., Арбузов С.И., Соболенко В.М.** Минералогия и геохимия тонштейнов в углях Бейского месторождения Минусинского бассейна // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330, № 2. С. 155–166.
- Григорьев Н.А.** Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия. 2003. № 7. С. 785–792.
- Крайнов С.Р.** Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). М. : Недра, 1973. 296 с.
- Лепокурова О.Е.** Содовые подземные воды юга-востока Западной Сибири: геохимия и условия формирования : дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Томск, 2018. 217 с.
- Середин В.В.** Первые данные об аномальных концентрациях ниобия в углях России // Доклады академии наук, 1994. Т. 335, № 5. С. 634–636.
- Середин В.В.** Металлоносность углей: условия формирования и перспективы освоения // Угольная база России. Т. VI (сводный, заключительный): Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России. М. : Геоинформмарк, 2004. С. 453–509.
- Угольная база России.** Т. II: Угольные бассейны и месторождения Западной Сибири (Кузнецкий, Горловский, Западно-Сибирский бассейны; месторождения Алтайского края и Республики Алтай). М. : Геоинформмарк, 2003. 604 с.
- Шварцев С.Л., Домрочева Е.В., Рассказов Н.М.** Геохимия и формирование содовых вод Кузбасса // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 318, № 1. С. 128–134.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Неорганическое вещество углей. Екатеринбург : УрО РАН, 2002. 423 с.
- Ярмолюк В.В., Козловский А.М., Кузьмин М.И.** Позднепалеозойский–раннемезозойский внутриплитный магматизм северной Азии: траппы, рифты, батолиты-гиганты и геодинамика их формирования // Петрология. 2013. Т. 21, № 2. С. 115–142.
- Ярмолюк В.В., Лыхин Д.А., Козловский А.М., Никифоров А.В., Травин А.В.** Состав, источники и механизмы формирования редкометалльных гранитоидов позднепалеозойской Восточно-Саянской зоны щелочного магматизма (на примере массива Улан-Тологой) // Петрология. 2016. Т. 24, № 5. С. 515–536.
- Arbuzov S.I., Mezhibor A.M., Spears D.A., Penok S.S., Shaladybin M.V., Belaya E.V.** Nature of Tonsteins in the Azeisk Deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia) // Int. J. of Coal Geology. 2016. V. 152. P. 99–111. DOI: 10.1016/j.coal.2015.12.001
- Bouška V., Pešek J.** Quality parameters of lignite of the North Bohemian Basin in the Czech Republic in comparison with the world average lignite // Int. J. Coal Geol. 1999. V. 40. P. 211–235.
- Crowley S.S., Stanton R.W., Ryer T.A.** The effects of volcanic ash on the maceral and chemical composition of the C coal bed, Emery Coal Field, Utah // Organic Geochemistry. 1989. V. 14. P. 315–331.
- Dai S., Zhou Y., Zhang M., Wang X., Wang J., Song X., Jiang Y., Luo Y., Song Z., Yang Z., Ren D.** 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 // Int. J. of Coal Geology. 2010. V. 83. P. 55–63.
- Dai S., Ren D., Chou C.-L., Finkelman R.B., Seredin V.V., Zhou Y.** Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization // Int. J. of Coal Geology. 2012. V. 94. P. 3–21.
- Dai S., Luo Y., Seredin V.V., Ward C., Hower J., Zhao L., Liu S., Zhao C., Tian H., Zou J.** Revisiting the late Permian coal from the Huayingshan, Sichuan, southwestern China: Enrichment and occurrence modes of minerals and trace elements // Int. J. of Coal Geology. 2014. V. 122. P. 110–128.
- Dai S., Chekryzhov I., Seredin V., Nechaev V., Graham I., Hower J., Ward C., Ren D., Wang X.** Metalliferous coal deposits in East Asia (Primorye of Russia and South China): a review of geodynamic controls and styles of mineralization // Gondwana Res. 2016a. V. 29 (1). P. 60–82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gr.2015.07.001>.
- Dai S., Yan X., Ward C.R., Hower J.C., Zhao L., Wang X., Zhao L., Ren D., Finkelman R.B.** Valuable elements in Chinese coals: a review // Int. Geology Review. 2016b. DOI: 10.1080/00206814.2016.1197802.
- Dai S., Ward C.R., Graham C.R., French D., Hower J.C., Zhao L., Wang X.** Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: A review of their nature and significance // Earth-Science Reviews. 2017. V. 175. P. 44–74.
- Dai S., Yan X., Ward C.R., Hower J.C., Zhao L., Wang X., Zhao L., Ren D., Finkelman R.B.** Valuable elements in Chinese coals: a review // International Geology Review. 2018. V. 60 (5-6). P. 590–620. <http://dx.doi.org/10.1080/00206814.2016.1197802>
- Dai S., Finkelman R.B.** Coal as a promising source of critical elements: Progress and future Prospects // Int. J. of Coal Geology. 2018. V. 186. P. 155–164.
- Hower J.C., Ruppert L.F., Cortland F.E.** Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky // Int. J. Coal Geol. 1999. V. 39 (1–3). P. 141–153.
- Ketris M.P., Yudovich Ya.E.** Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: world average for trace element contents in black shales and coals // Int. J. of Coal Geology. 2009. V. 78. P. 135–148. <https://doi.org/10.1007/s11631-015-0053-7>.
- Lin M., Bai G., Duan P., Xü J., Duan D., Li Z.** Perspective of comprehensive exploitation of the valuable elements of Chinese coal // Energy exploration & exploitation, 2013. V. 31, No. 4. P. 623–627.
- Lyons P.C., Outerbridge W.E., Triplehorn D.M., Evans H.T., Congdon R.D., Capiro M., Hess J.S., Nash W.P.** An Application isochron: A caolinized Carboniferous air-fall volcanic-ash deposit (tonstein) // Geol. Soc. Of Amer. Bull. 1992. V. 104. P. 1515–1527.
- McDonough W.F., Sun S.** The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. V. 120. P. 223–253.
- Moore D.M., Reynolds R.C. Jr.** X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford : Oxford University Press, 1997.
- Qin S.J., Sun Y.Z., Li Y.H., Wang J.X., Zhao C.L., Gao K.** Coal deposits as promising alternative sources for gallium // Earth-Sci. Rev. 2015. V. 150. P. 95–101.
- Seredin V.V.** From coal science to metal production and environmental protection: A new story of success // Int. J. Coal Geol. 2012. V. 90–91. P. 1–3.
- Seredin V., Dai S.** Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium // Int. J. Coal Geol. 2012. V. 94. P. 67–93.

Seredin V., Dai S., Sun Y., Chekryzhov I. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies // *Appl. Geochem.* 2013. V. 31. P. 1–11.

Seredin V., Finkelman R. Metalliferous coals: a review of the main genetic and geochemical types // *Int. J. Coal Geol.* 2008. V. 76. P. 253–289.

Spears D.A. The origin of tonsteins, an overview, and links with seatearths, fireclays and fragmental clay rocks // *Int. J. Coal Geology.* 2012. V. 94. P. 22–31.

Taylor S.R., McLennan S.M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Oxford ; London ; Edinburgh ; Boston ; Palo Alto ; Melbourne : Blackwell Scientific, 1985. 312 p.

White J.C., Parker D.F., Ren M. The origin of trachyte and pantellerite from Pantelleria, Italy: Insights from major element, trace element, and thermodynamic modelling // *Journal of Volcanology and Geothermal Research.* 2009. V. 179. P. 33–55.

Winchester J.A., Floyd P.A. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements // *Chemical Geology.* 1977. V. 20. P. 325–343.

Xin F., Xu H., Tang D., Yang J., Chen Y., Cao L., Qu H. Pore structure evolution of low-rank coal in China // *Int. J. of Coal Geol.* <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.02.013>

Zhao C., Liu B., Xiao L., Li Y., Liu S., Li Z., Zhao B., Ma J., Chu G., Gao P., Sun Y. Significant enrichment of Ga, Rb, Cs, REEs and Y in the Jurassic No. 6 coal in the Iq Coalfield, northern Qaidam Basin, China – A hidden gem // *Ore Geology Reviews.* 2017. V. 83. P. 1–13.

Zhao L., Dai S., Graham I.T., Li X., Liu H., Song X., Hower J.C., Zhou Y. Cryptic sediment-hosted critical element mineralization from eastern Yunnan Province, southwestern China: mineralogy, geochemistry, relationship to Emeishan alkaline magmatism and possible origin // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 80. P. 116–140.

Zhao L., Zhu Q., Jia S., Zou J., Nechaev V., Dai S. Origin of minerals and critical metals in an argillized tuff from the Huayingshan Coalfield, southwestern China // *Minerals.* 2017. V. 7. P. 92. <http://dx.doi.org/10.3390/min7060092>.

Zhou Y., Bohor B.F., Ren Y. Trace element geochemistry of altered volcanic ash layers (tonsteins) in Late Permian coal-bearing formations of eastern Yunnan and western Guizhou Province China // *Int. J. of Coal Geol.* 2000. V. 44. P. 305–324.

Авторы:

Арбузов Сергей Иванович, доктор геолого-минералогических наук, профессор, Инженерная школа природных ресурсов, отделение геологии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия.

E-mail: siarbuzov@tpu.ru

Вергунов Алексей Викторович, аспирант, Инженерная школа природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия. E-mail: alexeivergunov@rambler.ru

Иленок Сергей Сергеевич, кандидат геолого-минералогических наук, ассистент, Инженерная школа природных ресурсов, отделение геологии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия.

E-mail: ilenokss@rambler.ru

Иванов Владимир Александрович, главный геолог, Публичное акционерное общество «Угольная компания «Южный Кузбасс»», Междуреченск, Россия.

E-mail: ivanovva@uk.mechel.com

Иванов Владимир Петрович, доктор геолого-минералогических наук, доцент, Инженерная школа природных ресурсов, отделение геологии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия.

E-mail: IVP2005@mail.ru

Соктоев Булат Ринчинович, кандидат геолого-минералогических наук, старший преподаватель, Инженерная школа природных ресурсов, отделение геологии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия.

E-mail: bulatsoktoev@tpu.ru

Geosphere Research, 2019, 2, 35–61. DOI: 10.17223/25421379/10/3

S.I. Arbuzov¹, A.V. Vergunov¹, S.S. Ilenok¹, V.A. Ivanov², V.P. Ivanov¹, B.R. Soktoev¹

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

²Public Joint Stock Company «Coal Company «Yuzhny Kuzbass»», Mezhdurechensk, Russia

GEOCHEMISTRY, MINERALOGY AND GENESIS OF RARE-METAL COAL DEPOSIT IN THE SEAM XI, SOUTHERN PART OF THE KUZNETSK BASIN

The article presents results of the study of rare metal ores that were identified in the seam XI of the Kemerovo suite in the southern part of the Kuznetsk basin. The coals in the seam XI represent polymetallic ores of Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga composition. Their formation is associated with the thick (6–15 m) non-coal layers, contrastively enriched with Nb, Ta, Zr, Hf, Y, REE, Ga, Th, U, Sn and other lithophilic elements, in the coal seam. Geochemical characteristics of these layers and the composition of relict minerals allows connecting these horizons with the input of acid volcanic pyroclastic material of alkaline composition during peat accumulation. The restored composition shows the correspondence of the volcanogenic pyroclastics to comendites-pantellerites. A possible source are pantellerite ashes of Mongolia and south-east of Siberia. They are contrastively enriched with Nb, Ta, Zr, Hf, Y, REE, Ga, Th and U. We have established that the process of coalification was accompanied by redistribution of these elements in the coal seam and the formation of rare metal mineralization. The redistribution occurred in the early stages of coalification with the participation of soda water. Distribution of main ore elements in the vertical section of the coal seam emphasizes their connection with the volcanogenic pyroclastic horizon and reflects the geochemical zonation due to the chemical elements migration with the participation of aqueous solutions. This is particularly evident for REE and well expressed on the chondrite- and upper continental crust normalized diagrams of the elements distribution. Several elements (Ta, Hf, and Ga) of the ore spectrum are characterized by weak migration capacity in these conditions and accumulate in or in the immediate vicinity of the volcanogenic layer. The ore substance is concentrated predominantly in finely dispersed mineral phase, represented mainly with Zr-Nb-Ti-Fe oxides, fine-

grained zircon, REE carbonates (bastnesite) and phosphates (monazite, xenotime, goyazite). Some elements are found in the scattered form in organic matter. The epigenetic genesis of most minerals is clearly visible by their distribution in the coal matrix, confinedness to the pore volume, micro-veins and parts directly connected to the volcanic layer.

The studies allow to develop a model of formation with similar mineralization in coals and to offer a set of search criteria for its discovery. The characteristic feature of such ores is the layer of volcanic pyroclastic rocks of alkaline composition, characterized by increased radioactivity. This feature allows finding such horizons with gamma-ray logging even at the preliminary stage of coal-bearing areas study. The connection of complex Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga mineralization with volcanogenic pyroclastics of alkaline composition significantly expands the perspectives for the detection of such mineralization in the coals of East and Central Asia. The high volcanic activity of this period along with the manifestation of alkaline magmatism contributed to the formation of metal-bearing ash horizons. At the places of ashes burial in peatlands the complex rare-metal-coal deposits formed. Fragmented locations of such ores, established on a vast territory in China and Russia, give a reason to assume that a systematic study of sedimentary basins of this age can help to find a number of such deposits.

The research was carried out under the support of the grant of Russian Science Foundation (Project no. 18-17-00004).

Keywords: Coal, geochemistry, rare metals, mineralogy, ore genesis.

Reference

- Andreeva I.A., Kovalenko V.I. Evolution of the trachydacite and pantellerite magmas of the bimodal volcanic association of Dzarta-Khuduk, Central Mongolia: Investigation of inclusions in minerals // *Petrology*. 2011. T. 19. № 4. pp. 348–369.
- Arbuzov S.I., Ershov V.V., Potseluev A.A., Rikhvanov L.P. *Redkie elementy v uglyakh Kuznetskogo basseyna* [Rare elements in the coals of the Kuznetsk basin.]. Kemerovo: Izd-vo KPK, 2000. 246 p. In Russian
- Arbuzov S.I., Ershov V.V., Rikhvanov L.P., Usova T.Yu., Kyargin V.V., Bulatov A.A., Dubovik N.E. *Redkometall'nyy potentsial ugley Minusinskogo basseyna* [Rare-metal potential of coal the Minusinsk basin.]. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, filial "Geo", 2003. 347 p. In Russian
- Arbuzov S.I., Ershov V.V. *Geokhimiya redkikh elementov v uglyakh Sibiri* [Geochemistry of rare elements in coals of Siberia]. Tomsk: Izd. dom «D-Print, 2007a. 468 p. In Russian
- Arbuzov S.I., Mashenkin V.S., Rybalko V.I., Sudyko A.F. *Redkometall'nyy potentsial ugley Severnoy Azii (Sibir', Rossiyskiy Dal'niy Vostok, Mongoliya)* [Rare metal potential of coal of North Asia (Siberia, Russian Far East, Mongolia)] // *Geology and mineral resources of Siberia*. 2014. № 3. Part 2. pp. 41–44. In Russian
- Vergunov A.V., Arbuzov S.I., Sobolenko V.M. Mineralogy and geochemistry of tonsteins in the Beysk coal deposit of the Minusinsk coal basin // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. 2019. V. 330. N. 2. pp. 155–166. In Russian
- Grigor'ev N.A. Average concentrations of chemical elements in rocks of the upper continental crust // *Geochemistry International*. 2003. V. 41. № 7. C. 711
- Kraynov S.R. *Geokhimiya redkikh elementov v podzemnykh vodakh (v svyazi s geokhimicheskimi poiskami mestorozhdeniy)* [Geochemistry of rare elements in groundwater (due to geochemical exploration of deposits)]. Moscow: Nedra, 1973. 296 p. In Russian
- Seredin, V.V. *Pervyye dannyye ob anomal'nykh kontsentratsiyakh niobiya v uglyakh Rossii* [The first data on abnormal Niobium content in Russian coals] // *Doklady akademii nauk*, 1994. T. 335. № 5. pp. 634–636. In Russian
- Seredin V.V. *Metallonosnost' ugley: usloviya formirovaniya i perspektivy osvoeniya* [Metal content of coals: formation conditions and perspectives of development]. // *Ugol'naya baza Rossii. Tom VI (svodnyy, zaklyuchitel'nyy). Osnovnyye zakonomernosti ugleobrazovaniya i razmeshcheniya uglenosnosti na territorii Rossii*. Moscow : OOO «Geoinformmark», 2004. pp. 452–519. In Russian.
- Ugol'naya baza Rossii. Tom II. *Ugol'nyye basseyny i mestorozhdeniya Zapadnoy Sibiri (Kuznetskiy, Gorlovskiy, Zapadno-Sibirskiy basseyny; mestorozhdeniya Altayskogo kraya i Respubliki Altay)* [Coal base of Russia. Volume II. Coal basins and deposits of Western Siberia (Kuznetsky, Gorlovsky, West Siberian basins; deposits of the Altai Territory and the Altai Republic]. Moscow : OOO «Geoinformmark», 2003. 604 p. In Russian.
- Shvartsev S.L., Domrocheva Ye.V., Rasskazov N.M. *Geokhimiya i formirovaniye sodovyykh vod Kuzbassa* [Geochemistry and the formation of soda water in Kuzbass]. // *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2011. T. 318. № 1. pp.128–134. In Russian.
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Neorganicheskoye veshchestvo ugley*. [Inorganic matter of coal]. Yekaterinburg: UrB RAS, 2002. 423 p. In Russian.
- Yarmolyuk V.V., Kozlovsky A.M., Kuzmin M.I. Late paleozoic-early mesozoic within-plate magmatism in north asia: traps, rifts, giant batholiths, and the geodynamics of their origin. // *Petrology*. 2013. V. 21. № 2. pp. 101–126
- Yarmolyuk V.V., Kozlovsky A.M., Nikiforov A.V., Travin A.V., Lykhin D.A. Composition, sources, and mechanisms of origin of rare-metal granitoids in the late paleozoic Eastern Sayan zone of alkaline magmatism: a case study of the Ulaan Tolgoi massif. // *Petrology*. 2016. V. 24, № 5. pp. 477–496
- Arbuzov S.I., Mezhibor A.M., Spears D.A., Ilenok S.S., Shaldybin M.V., Belaya E.V. Nature of Tonsteins in the Azeisk Deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia) // *Int. J. of Coal Geology*. 2016. V. 152. pp. 99–111 DOI: 10.1016/j.coal.2015.12.001
- Bouška V., Pešek J. Quality parameters of lignite of the North Bogemian Basin in the Czech Republic in comparison with the world average lignite. *Int. J. Coal Geology*. 1999. 40. pp. 211–235.
- Crowley S.S., Stanton R.W., Ryer T.A. The effects of volcanic ash on the maceral and chemical composition of the C coal bed, Emery Coal Field, Utah. // *Organic Geochemistry*, 1989. V. 14. pp. 315–331.
- Dai S., Zhou Y., Zhang M., Wang X., Wang J., Song X., Jiang Y., Luo Y., Song Z., Yang Z., Ren D. 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. *Int. J. of Coal Geology*. 2010. V.83. pp. 55–63.
- Dai S., Ren D., Chou C.-L., Finkelman R.B., Seredin V.V., Zhou Y. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization // *Int. J. of Coal Geology*. 2012. V. 94. pp. 3–21.
- Dai S., Luo Y., Seredin V.V., Ward C., Hower J., Zhao L., Liu S., Zhao C., Tian H., Zou J. Revisiting the late Permian coal from the Huayingshan, Sichuan, southwestern China: Enrichment and occurrence modes of minerals and trace elements // *Int. J. of Coal Geology*. 2014. 122. pp. 110–128
- Dai S., Chekryzhov I., Seredin V., Nechaev V., Graham I., Hower J., Ward C., Ren D., Wang X. Metalliferous coal deposits in East Asia (Primorye of Russia and South China): a review of geodynamic controls and styles of mineralization // *Gondwana Res.*, 2016a. V. 29(1). pp. 60–82 <http://dx.doi.org/10.1016/j.gr.2015.07.001>.

- Dai, S., Yan, X., Ward, C.R., Hower, J.C., Zhao, L., Wang, X., Zhao, L., Ren, D., Finkelman, R.B. Valuable elements in Chinese coals: a review // *Int. Geology Review*. 2016b. DOI:10.1080/00206814.2016.1197802.
- Dai S., Ward C.R., Graham C.R., French D., Hower J.C., Zhao L., Wang X. Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: A review of their nature and significance. // *Earth-Science Reviews*. 2017. V. 175. pp. 44–74.
- Dai S., Yan X., Ward C.R., Hower J.C., Zhao L., Wang X., Zhao L., Ren D., Finkelman R.B. Valuable elements in Chinese coals: a review // *International Geology Review*. 2018. V.60 (5-6). pp. 590–620 <http://dx.doi.org/10.1080/00206814.2016.1197802>
- Dai, S., Finkelman R.B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future Prospects // *Int. J. of Coal Geology*. 2018. V. 186. pp. 155–164.
- Hower J.C., Ruppert L.F., Cortland F.E. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky. *Int. J. Coal Geology*. 1999. 39(1–3). pp. 141–153.
- Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: world average for trace element contents in black shales and coals. *Int. J. of Coal Geology*. 2009. V.78. pp. 135–148. <https://doi.org/10.1007/s11631-015-0053-7>
- Lin M., Bai G., Duan P., Xü J., Duan D., Li Z. Perspective of comprehensive exploitation of the valuable elements of Chinese coal // *Energy exploration & exploitation*, 2013. V. 31. N. 4. pp. 623–627
- Lyons P.C., Outerbridge W.E., Triplehorn D.M., Evans H.T., Congdon R.D., Capiro M., Hess J.S., Nash W.P. An Application isochron: A caolinized Carboniferous air-fall volcanic-ash deposit (tonstein) // *Geol. Soc. Of Amer. Bull.* 1992. V.104. pp. 1515–1527
- McDonough W.F., Sun S. The composition of the Earth // *Chemical Geology*. 1995. V. 120. pp. 223–253
- Moore D.M., Reynolds Jr. R.C. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford, 1997.
- Qin S.J., Sun Y.Z., Li Y.H., Wang J.X., Zhao C.L., Gao K. Coal deposits as promising alternative sources for gallium. *Earth-Sci. Rev.* 2015. V.150. pp. 95–101.
- Seredin V.V. From coal science to metal production and environmental protection: A new story of success // *Int. J. Coal Geol.* 2012. V. 90-91. pp. 1–3.
- Seredin V., Dai S. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium // *Int. J. Coal Geol.* 2012. V. 94. pp. 67–93.
- Seredin V., Dai S., Sun Y., Chekryzhov I. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies. *Appl. Geochem.* 2013. V. 31. pp. 1–11.
- Seredin V., Finkelman R. Metalliferous coals: a review of the main genetic and geochemical types. *Int. J. Coal Geol.* 2008. V. 76. pp. 253–289.
- Spears D.A. The origin of tonsteins, an overview, and links with seatearths, fireclays and fragmental clay rocks. *Int. J. Coal Geology*, 2012. V. 94. pp. 22–31.
- Taylor S.R., McLennan S.M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell Scientific, Oxford, London, Edinburgh, Boston, Palo Alto, Melbourne, 1985. 312 p.
- White J.C., Parker D.F., Ren M. The origin of trachyte and pantellerite from Pantelleria, Italy: Insights from major element, trace element, and thermodynamic modelling // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2009. 179. pp. 33–55
- Winchester J.A., Floyd P.A. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements // *Chemical Geology*. 1977. V. 20. pp. 325–343.
- Xin F., Xu H., Tang D., Yang J., Chen Y., Cao L., Qu H. Pore structure evolution of low-rank coal in China, *Int. J. of Coal Geology*, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.02.013>
- Zhao C., Liu B., Xiao L., Li Y., Liu S., Li Z., Zhao B., Ma J., Chu G., Gao P., Sun Y. Significant enrichment of Ga, Rb, Cs, REEs and Y in the Jurassic No. 6 coal in the Iqe Coalfield, northern Qaidam Basin, China – A hidden gem // *Ore Geology Reviews*. 2017a. V. 83. pp. 1–13.
- Zhao L., Dai S., Graham I.T., Li X., Liu H., Song X., Hower J.C., Zhou Y. Cryptic sediment-hosted critical element mineralization from eastern Yunnan Province, southwestern China: mineralogy, geochemistry, relationship to Emeishan alkaline magmatism and possible origin // *Ore Geol. Rev.* 2017b. V. 80. pp. 116–140.
- Zhao L., Zhu Q., Jia S., Zou J., Nechaev V., Dai S., Origin of minerals and critical metals in an argillized tuff from the Huayingshan Coalfield, southwestern China // *Minerals*. 2017c. 7, 92. <http://dx.doi.org/10.3390/min7060092>.
- Zhou Y., Bohor B.F., Ren Y. Trace element geochemistry of altered volcanic ash layers (tonsteins) in Late Permian coal-bearing formations of eastern Yunnan and western Guizhou Province, China // *Int. J. of Coal Geology*. 2000. 44. pp. 305–324

Authors:

Arbuzov Sergey I., Dr. Sci. (Geol.-Miner.), Professor, School of Earth Sciences & Engineering, Division for Geology, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia.

E-mail: siarbuzov@mail.ru

Vergunov Alexey V., Postgraduate Student, School of Earth Sciences & Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia.

E-mail: alexeivergunov@rambler.ru

Ilenok Sergey S., Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Lecturer, School of Earth Sciences & Engineering, Division for Geology, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia.

E-mail: ilenokss@rambler.ru

Ivanov Vladimir A., Chief Geologist, Public Joint-Stock Company «Coal Company “Southern Kuzbass”», Mezhdurechensk, Russia.

E-mail: ivanovva@uk.mechel.com

Ivanov Vladimir P., Dr. Sci. (Geol.-Miner.), Associate Professor, School of Earth Sciences & Engineering, Division for Geology, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia.

E-mail: IVP2005@mail.ru

Soktoev Bulat R., Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Senior Lecturer, School of Earth Sciences & Engineering, Division for Geology, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia.

E-mail: bulatsoktoev@tpu.ru