УДК 552.57, 552.52

МЕТАЛЛОНОСНЫЕ УГЛИ АЗЕЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ИРКУТСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

Ильенок Сергей Сергеевич[1],
ilenokss@tpu.ru

Арбузов Сергей Иванович[1],
siarbuzov@mail.ru

[1] Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 635050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность *работы обусловлена необходимостью поиска новых источников ценных элементов, определяющих развитие современной инновационной экономики. В качестве их перспективного источника рассматриваются угли и золы углей. Изучение геохимических особенностей углей и форм нахождения химических элементов в углях и золах углей необходимо для оценки металлоносности угольных месторождений, разработки критериев выявления металлоносных углей и методик по извлечению ценных элементов. Перспективным источником ценных элементов является Азейское месторождение, в котором содержание ряда ценных элементов достигает возможных промышленно значимых рудных концентраций.*

Цель исследований: *выявить геохимические особенности и формы нахождения элементов-примесей в углях, золах углей и неугольных прослоях угольных пластов Азейского месторождения.*

Объектами *исследования являются угли и углевмещающие породы Азейского месторождения Иркутского бассейна.*

Методы: *инструментальный нейтронно-активационный анализ, масс-спектрометрический метод с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия с рентгеноспектральным анализом, озоление проб с определением зольности и влажности, экстрагирование битумов и гуминовых кислот.*

Результаты. *Выявлено обогащение углей Азейского месторождения рядом редких элементов-примесей (REE, Sc, Zr, Hf, Ta, Th), важную роль в котором играет пирокластический материал как источник редкоземельных элементов, тория, тантала, циркония и гафния. Установлено, что угли из зоны окисления характеризуются аномально высокими концентрациями редких элементов-примесей (REE, Sc, Cr, Co, Au), припочвенные зоны угольных пластов обогащены тяжелыми редкоземельными элементами, Sc, Co, Sb, Ta, Hf, Ba. Выявлено наличие самородной и интерметаллической минерализации в углях. Установлено, что в малосернистых углях (~0,5 %) с низким содержанием сульфидной серы преобладают самородные формы элементов-халькофилов. Всего обнаружено свыше 80 минеральных форм элементов-примесей, в том числе монацит, бастнезит, циркон, бадделеит, самородные и интерметаллические соединения и т. д.*

Ключевые слова:
Азейское месторождение, уголь, зола угля, редкие элементы, тонштейны, формы нахождения элементов.

Введение

В настоящий момент существует большое количество работ, в которых указываются промышленно значимые концентрации различных химических элементов в углях. Угли и продукты их сжигания считаются перспективным источником ряда ценных элементов и главным источником германия [1–6]. Разработан ряд патентов на извлечение определенных элементов из углей. Отдельные элементы уже извлекаются из углей в промышленных масштабах – в Китае из углей извлекаются германий и литий. Всё это указывает на возрастающий интерес к углям, как к источнику рудных элементов.

Одним из перспективных источников ценных элементов считается Азейское месторождение Иркутского угольного бассейна. Азейское угольное месторождение разрабатывается с 1987 г. по настоящее время. Уголь в объёме 1,55 млн т ежегодно поставляется на промышленные предприятия, где продукты его сжигания накапливаются в отвалах. В ряде работ показано, что угли и промышленные золы углей Азейского месторождения обогащены некоторыми редкими элементами [7–14]. Кроме того, в углях месторождения выявлено наличие вулканогенного пирокластического материала (тонштейнов) [15, 16], в ряде случаев являющегося источником ценных элементов в контактирующих с ним углях [17–25]. Таким образом, практический интерес представляет определение геохимической специализации углей Азейского месторождения, выделение в пределах месторождения металлоносных углей и разработка критериев их выявления. Выяснение форм нахождения ценных элементов в углях, золах углей и породных прослоях с подробной характеристикой минеральных разновидностей позволит в дальнейшем разработать качественные методики по извлечению элементов.

Характеристика объекта исследований

Азейское месторождение располагается на северо-западе Иркутского угольного бассейна [25]. Месторождение приурочено к эрозионно-тектонической депрессии в палеозойских отложениях чехла Сибирской платформы. Возраст углей юрский. В черемховской свите выделяется два выдержанных пласта (II и I). Основной –пласт II, запасы угля которого составляют 77,5 % запасов всего месторождения. Этот пласт распространен повсеместно. Его мощность составляет в среднем ~6 м. Пласт I имеет среднюю мощность ~3 м.

Угли месторождения гумусовые, по степени метаморфизма зрелые бурые, марки 3Б. Средняя зольность ~13 %. Угли относятся к малосернистым, содержание серы составляет ~0,5 %.

По состоянию на 01.01.2010 г. запасы балансовые составляли (в млн т): по Азейскому разрезу – 109. В 2013 г. добыча угля составила 1,55 млн т.

Методика исследования

Угли Азейского месторождения опробовались бороздовым методом, вкрест простирания угольных пластов в направлении от кровли к почве. Интервал отбора проб составлял от 0,5 до 2 м. На участках, вызывающих интерес, особенно в контактовых зонах, интервал уменьшался вплоть до 2 см. Вес исходной геохимической пробы составлял 0,5–1,5 кг. Всего было пройдено четыре сечения. Расстояние между сечениями варьирует от 580 до 800 м (рис. 1). Из каждой пробы отбирался образец для дальнейшего электронно-микроскопического исследования. Озоление проб с определением зольности проводилось при 800±15 °С в соответствии с ГОСТ 11022–95 [26] в научно-исследовательской лаборатории по комплексному использованию горючих ископаемых НИ ТПУ (исполнитель С.Г. Маслов). Четыре пробы угля подвергались последовательной экстракции битумов и гуминовых кислот (исполнитель С.Г. Маслов) с последующим масс-спектрометрическим анализом (ООО «Химико-аналитический центр "Плазма"», аналитик Н.В. Федюнина). Извлечение гуминовых кислот из бурых углей выполнялось с применением 1 % раствора NaOH в соответствии с ГОСТ 9517–94, а экстракция битумов проводилась с помощью толуола – по ГОСТ 10969–91 [27, 28].

Изучение микроминеральных форм элементов в углях и золах углей производилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-3400N в МИНОЦ «Урановая геология» при кафедре геоэкологии и геохимии ТПУ. Состав включений определялся с помощью энерго-дисперсионного спектрометра Bruker XFlash 4010/5010 для проведения рентгеноспектрального анализа. Исследование проб проводилось в режиме низкого вакуума с детектором обратно-рассеянных электронов. Отбор проб для изготовления препаратов и последующего СЭМ исследования проводился на основании результатов нейтронно-активационного анализа. Главным критерием отбора угольных проб и проб золы угля было аномальное содержание редких элементов. Всего было изучено 120 образцов угля, золы угля, угольных фракций и неугольных прослоев. Подготавливались и изучались следующие разновидности препаратов: угольный образец, залитый эпоксидной смолой (шашка), напылённый углеродом; зола, сцементированная эпоксидной смолой, напылённая углеродом; угольная пыль, нанесённая на углеродный скотч и обработанная сжатым газом, напыленная углеродом; зола угля, нанесённая на углеродный скотч, обработанная сжатым газом, напыленная углеродом; свежие сколы угля, обработанные сжатым газом.

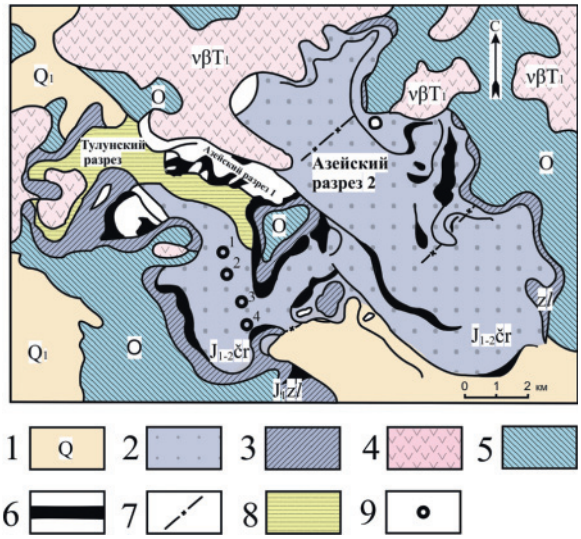


Рис. 1. *Схема отбора проб на территории Азейского месторождения: 1 – четвертичные отложения; 2 – черемховская свита; 3 – заларинская свита; 4 – трапы; 5 – ордовикские отложения; 6 – выходы угольных пластов; 7 – границы областей; 8 – отработанные участки; 9 – сечение опробования*

Fig. 1. *Scheme of sampling on the Azeyskoe deposit territory: 1 are the quaternary sediments; 2 is the cheremkhovo suite; 3 is the zalarinskaya suite; 4 are the traps; 5 are the ordovician sediments; 6 are the output of coal layers; 7 are the boundaries of the regions; 8 are the waste sites; 9 is the cross-section of sampling*

Изучение минерального состава золы угля и неугольных прослоев методом рентгеноструктурного анализа выполнено в МИНОЦ «Урановая геология» при кафедре геоэкологии и геохимии Национального исследовательского Томского политехнического университета на дифрактометре фирмы Bruker «D2 Phaser». Неугольные прослои параллельно изучались в лаборатории седиментологии ОАО Томск НИПИ «Нефть» (аналитик к.г.-м.н. М.В. Шалдыбин).

Геохимические особенности Азейского месторождения

Проведенные ранее исследования [25] показали довольно высокие концентрации отдельных элементов-примесей в золе углей Азейского месторождения. Так, содержания B, Mo, Zr, Nb, Y и La в золе превышают среднее содержание в золе углей мира от 2 до 8 раз.

Наши исследования показали, что угли месторождения характеризуются повышенными содержаниями группы литофильных редких элементов (Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu, Th, Hf, Ta) относительно среднего содержания в бурых углях мира [29] (рис. 2).

В углях месторождения наблюдаются аномальные содержания редкоземельных элементов сопоставимые с минимальными содержаниями, определяющими возможную промышленную значимость [10]. Анализ средних содержаний элементов-примесей в золе угля показал, что концентра-

ции Sc и Yb превышают минимальные промышленно-значимые концентрации более чем в 2 раза (табл. 1). По аномальным значениям коэффициенты концентрации (Кк) достигают 15,8 раз (по иттербию).

В настоящее время запасы углей Азейского месторождения составляют ~100 млн т, следовательно, при средней зольности углей месторождения ~13 % в золе углей прогнозные ресурсы скандия составляют 1911 т. Ресурсы иттербия в золе угля – 444,6 т.

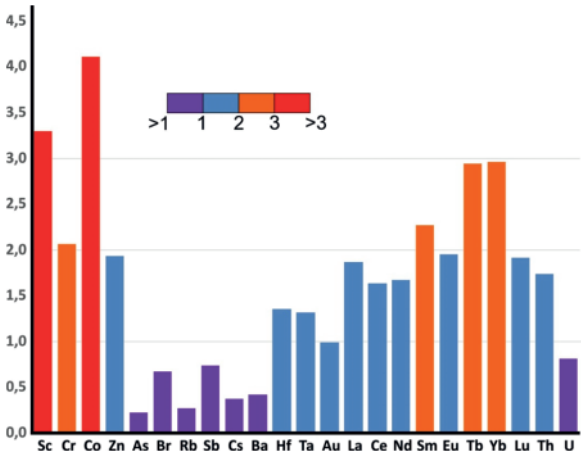


Рис. 2. *Кларк концентрации элементов-примесей в углях Азейского месторождения нормированный по кларку для бурых углей [29]*

Fig. 2. *Cark of impurity elements concentration in the coals of the Azeyskoe deposit, normalized by clark for brown coals [29]*

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

Латеральная изменчивость содержания элементов-примесей в пределах Азейского разреза оценивалась по пласту II, который доступен для пробоотбора на многих участках на протяжении более 4 км. Средние содержания элементов-примесей в углях в четырех вертикальных сечениях приводятся в табл. 2.

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

Первая группа характеризуется (преимущественно) постепенным повышением концентраций элементов в направлении от север-северо-запада (ССЗ) к юг-юго-востоку (ЮЮВ) (рис. 3, А). В эту группу входят тяжелые редкоземельные элементы (Lu, Yb), а также Sb, Co и U.

Вторая группа элементов демонстрирует постепенное увеличение концентраций от ЮЮВ к ССЗ (рис. 3, Б). В эту группу входят Ba, Rb, Sr, Cs, а также As и Zn.

Третья группа объединяет в себе легкие (La, Ce, Nd) и средние (Eu, Sm) лантаноиды, а также Th, Ta, Hf, Cr и Sc (рис. 3, В). Для этой группы наблюдается комплексный характер обогащения, обусловленный влиянием разных источников.

Таблица 1. *Среднее содержание элементов в углях и золах углей в сравнении с кларком, а также оценка возможной промышленной значимости, г/т*

Table 1. *Average content of elements in coals and coal ashes in comparison with clark, as well as assessment of possible industrial significance, ppm*

Элемент Element	Среднее Average		Макс знач. в золе угля Max value in coal ash	Кларк[1] Clark		Мин. возможно промышленно значимое[2] Min possible industrial value	
	Уголь Coal	Зола угля Coal ash		Уголь Coal	Зола угля Coal ash	Уголь Coal	Зола угля Coal ash
Sc	**13,5**	**147**	**489**	**4,1**	**23**	**10**	**50**
Cr	31	280	1937	15	82	–	7000
Co	17,3	**208**	**703**	4,2	26	20	100
Zn	34,8	268	1344	18	110	400	2000
As	1,8	23,1	147	7,6	48	–	–
Br	3,0	<0,03	<0,03	4,4	32	–	–
Rb	2,8	22,9	150	10	48	–	175
Sr	3,18	269	1043	120	7400	400	2000
Ag	<0,5	0,1	3,1	0,09	0,59	1	5
Sb	0,63	8,9	63,6	0,84	5,0	30	150
Cs	0,37	3	17,5	0,98	5,2	–	150
Ba	1,6	590	9296	1,2	900	5	–
Hf	0,34	15,5	**164**	0,26	7,5	–	25
Ta	0,34	3,3	**27,9**	0.26	1,4	–	5,0
Au	0,003	0,04	**0,15**	0,003	0,020	0,02	0,1
La	18,7	180	**752**	10	61	150	750
Ce	36,1	286	1162	22	120	–	–
Nd	18,5	166	625	11	58	–	–
Sm	4,3	36,2	98	1,9	11	–	–
Eu	0,98	10,8	32,3	0,5	2,3	–	–
Tb	0,94	10,8	31,4	0,32	2,0	–	–
Yb	**3,0**	**34,2**	**119**	1	5,5	1,5	7,5
Lu	0,36	4,7	14,2	0,19	1,10	–	–
Th	5,8	55,6	360	3,3	19	–	–
U	2,4	25,6	**134**	2,9	16	–	–

Примечание: жирным шрифтом выделены содержания, превышающие минимальную возможно промышленно значимую величину; 1 – кларк для бурых углей [29]; 2 – минимальные содержания малых элементов, определяющие возможную промышленную значимость товарных энергетических углей и продуктов обогащения как источников рудного сырья [4]; «–» – данные отсутствуют.

Note: contents exceeding the minimum possible industrial value are in bold; 1 – clark for brown coals [29]; 2 – minimum content of trace elements defining possible industrial importance of commodity power coals and products of enrichment as sources of ore raw materials [4]; «–» – no data.

Факторы, влияющие на накопление аномальных концентраций в углях

Анализ распределения элементов-примесей в разрезе пласта показал, что в накоплении их ано-

мальных концентраций немалую роль играет состав пород области сноса. Так, скандием обогащены угли на интервалах более 1,5 м, на участках угольных пластов, удаленных от контакта с породными прослоями и вмещающими породами (рис. 4). Как следует из этого разреза, зола угля аномально обогащена скандием по всему сечению пласта. Концентрация скандия в золах этих углей превышает кларк для золы бурых углей мира в ~6,5 раз. Такой характер обогащения указывает на то, что аккумуляция скандия происходила еще в период торфонакопления за счет терригенного или аквагенного привноса. Схожее обогащение больших интервалов угля наблюдается у REE, Hf, Zn и Co.

Возможными источниками сноса материала могли быть гранитоиды рифея и карелия Протеросаяна, а также коры выветривания, развитые по ним. Согласно [30], эти коры выветривания могли бы быть источником накопления РЗЭ, Y, U, Th, Ta и Sn в углях.

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

Продукты субсинхронного вулканизма. В углях Азейского месторождения выявлено наличие измененной вулканогенной пирокластики – тонштейнов [16]. Установлено, что исходным веществом были туфы риолитового состава [24]. Тонштейны месторождения обогащены рядом элементов (REE, Y, Zr, Hf, U, Th, Ta, Sn, Ga, Cu, Pb, Sc, Hg, Sb, and Te) относительно других пород черемховской свиты.

Таблица 2. *Среднее содержание элементов-примесей в сечениях пласта II Азейского месторождения (уголь), г/т*

Table 2. *Average content of impurity elements in the cross-sections of the seam II Azeyskoe deposit (coal), ppm*

Элемент Element	Сечение/Cross section			
	I	II	III	IV
Sc	11	8,19	19,9	13,2
Cr	30	23,8	36,2	16,8
Co	13,3	16,2	16,8	19,2
Zn	52,2	32,2	28,8	13,3
As	3,3	3,4	1,5	<1
Br	2,5	4,6	2,1	3,8
Rb	4,6	3,2	0,62	<0,6
Sb	0,52	0,43	0,49	1,7
Hf	2,1	1,5	1,9	1,0
Ta	0,51	0,21	0,39	0,29
La	23,4	16,5	23,3	11,4
Ce	46,6	34,1	42,6	23
Nd	20,2	15,8	24,7	11,9
Eu	1,01	0,84	1,33	0,65
Sm	5,0	4,0	5,1	3,9
Tb	0,94	0,77	1,15	1,05
Yb	2,8	2,2	3,4	4,4
Lu	0,15	0,22	0,33	0,93
U	3,4	1,8	2,4	3,0
Th	9,6	5,1	6,6	3,1

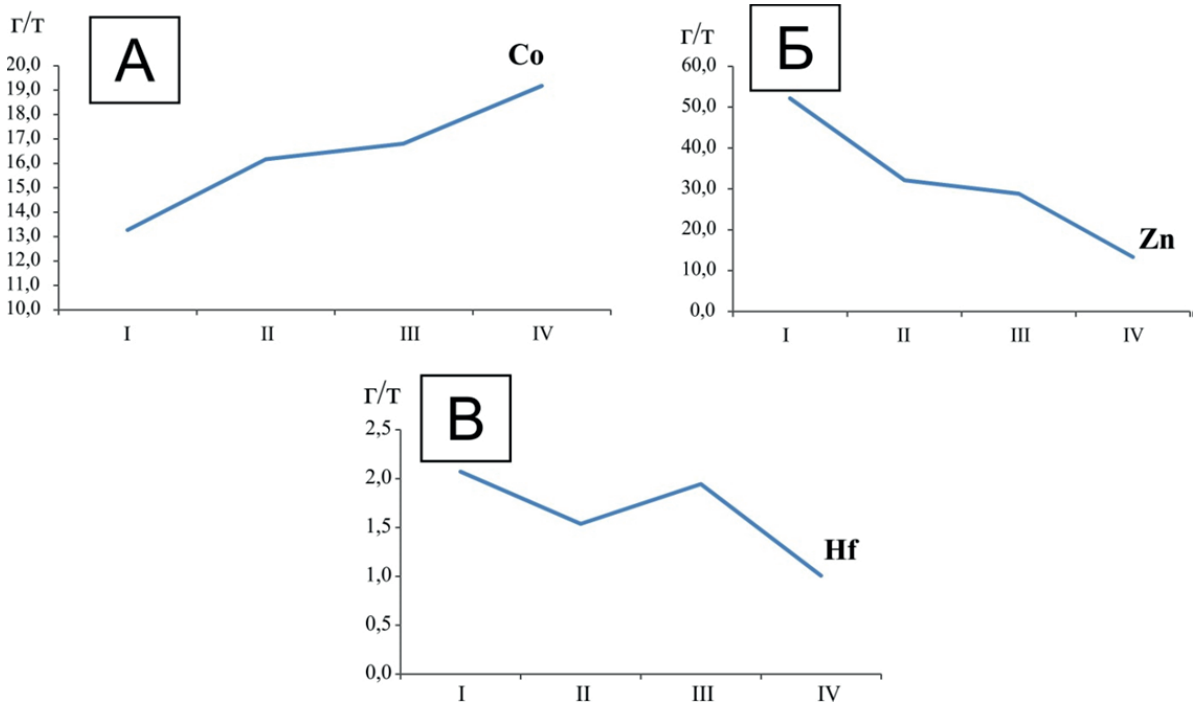


Рис. 3. *Изменение содержаний Co, Zn и Hf с север-северо-запада на юг-юго-восток: А) Co (группа 1); Б) Zn (группа 2); В) Hf (группа 3); Примечание: I, II, III, IV – номера точек отбора проб (сечений пласта)*

Fig. 3. *Variability of Co, Zn and Hf concentrations from north-north-west to south-south-east: A) Co (group 1); Б) Zn (group 2); B) Hf (group 3); Note: I, II, III, IV are the number of sampling spots (seam sections)*

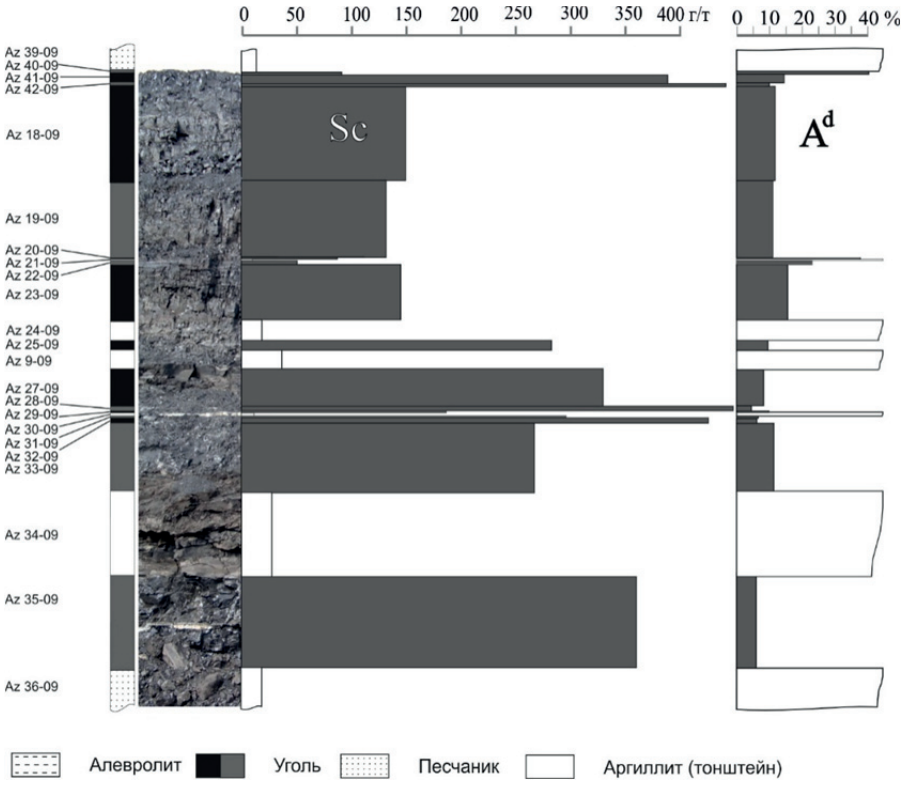


Рис. 4. *Распределение скандия в разрезе угольного пласта (зола угля)*

Fig. 4. *Scandium distribution in cross-section of a coal seam (coal ash)*

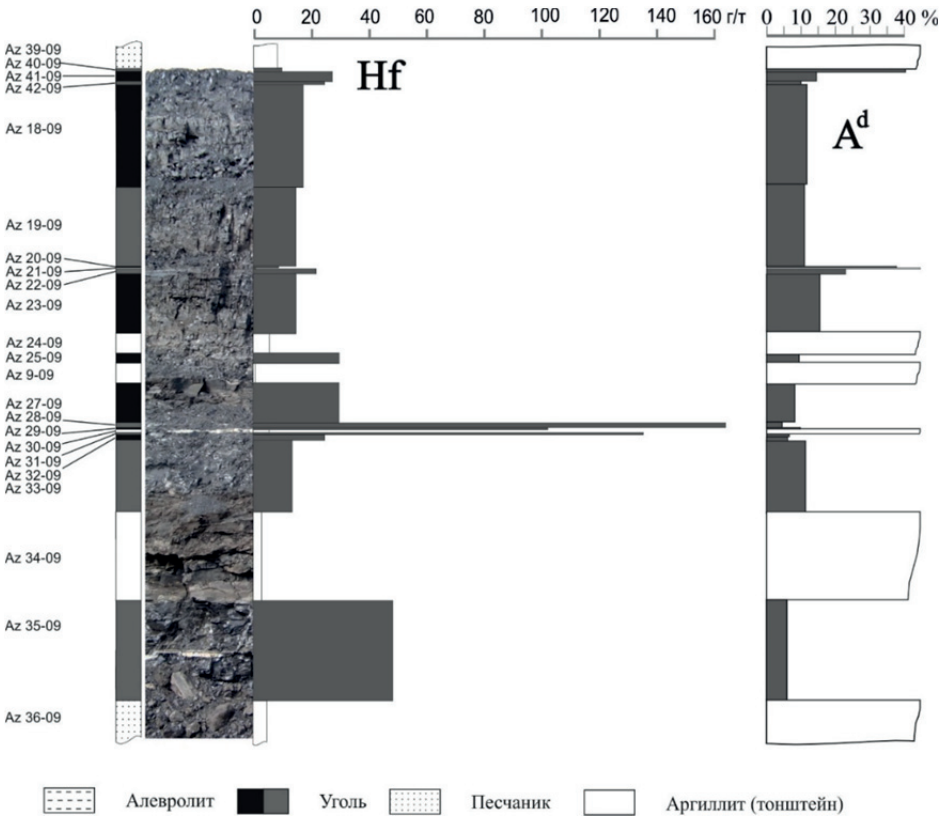


Рис. 5. *Распределение гафния в разрезе пласта (зола угля)*

Fig. 5. *Hafnium distribution in cross-section of a coal seam (coal ash)*

Эти прослои играют важную роль в накоплении аномальных концентраций редких элементов-примесей в углях (REE, Zr, Hf, Au, Sc и Ta). Примером такого обогащения является распределение гафния в разрезе пласта (рис. 5). Концентрация гафния в зонах, прилегающих к тонштейнам, превышает кларк для золы бурых углей в ~21 раз [29].

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

1. Элементы, которыми обогащены контакты с тонштейнами содержатся и в самом тонштейне в высоких концентрациях.
2. Другие зоны, такие как припочвенный и прикровельный уголь, либо уголь, не контактирующий с породными прослоями, обогащаются этим набором элементов в значительно меньшей степени, либо вовсе не обогащаются.
3. Зоны на контакте с тонштейном характеризуются особой минерализацией, не типичной для остальных углей месторождения (бадделеит, монацит), что говорит об особых условиях формирования этой минерализации на контакте с тонштейном.

В отложениях юрского возраста установлены вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы – туфы и туффиты кислого состава, туфопесчаники и туфоалевролиты [15]. Пирокластические породы в виде линз, прослоев и маломощных горизонтов установлены в низах черемховской свиты. Суммарная мощность прослоев не превышает 3–5 м. Обилие кислой пирокластики в юрских отложениях позволяет предполагать наряду с тонштейнами наличие рассеянной пирокластики в качестве источника ряда редких элементов-примесей в углях.

Гипергенные процессы окисления. В верхней части пласта II, на контакте с кровлей, наблюдается гипергенное окисление углей. Окисленный уголь существенно обогащен рядом элементов (REE, Sc, Cr, Co, Au) в сравнении с соседним не окисленным углем (рис. 6). При этом зольность этого угля составляет всего 9,9 %. По всей видимости, имело место инфильтрационное обогащение углей за счет водных растворов. На возможное участие сульфатных кислых вод указывает то, что при средней сернистости первичных углей ~0,5 % в измененных углях наблюдается большое количество сульфидов железа, а также идет значительное обогащение легкими редкоземельными элементами (до 2,5 кг/т в золе) (рис. 7). Известно, что легкие редкоземельные элементы становятся подвижными в кислых водах, а сера в форме SO_4^{2-} в растворах понижает pH. Таким образом, можно предположить обогащение гипергенно-окисленного угля группой редких элементов за счет влияния сернисто-кислых вод.

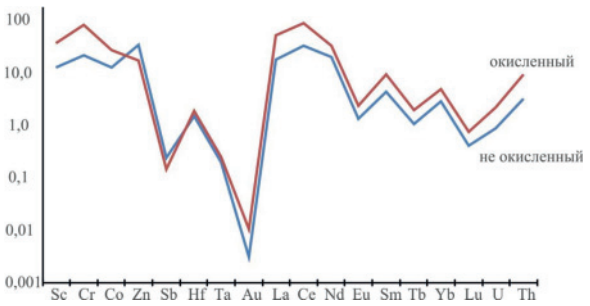


Рис. 6. *Сопоставление средних содержаний элементов в окисленном угле с соседним неокисленным углем, г/т*

Fig. 6. *Comparison of average content of elements in oxidized coal with neighboring non-oxidized coal, ppm*

Формы нахождения ценных элементов в углях

Для оценки роли органического и минерального вещества в накоплении элементов-примесей бы-

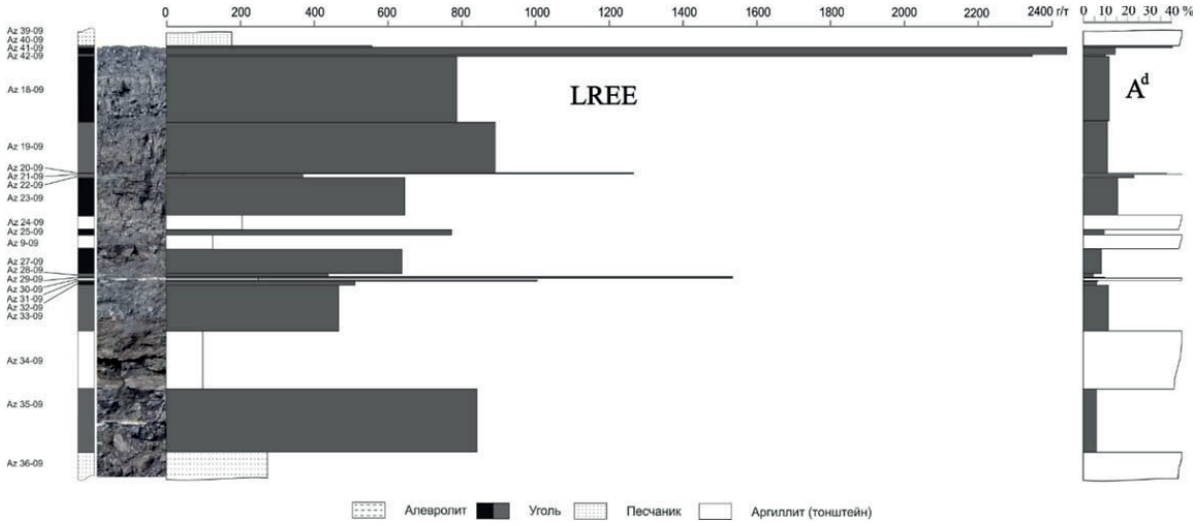


Рис. 7. *Распределение суммы легких редкоземельных элементов (LREE) в разрезе угольного пласта*

Fig. 7. *Distribution of the sum of light rare earth elements (LREE) in the cross-section of a coal seam*

ла произведена последовательная экстракция битумов и гуминовых кислот из четырех проб угля, характеризующихся повышенными содержаниями редких элементов. Считается, что элементы, связанные с гуминовыми кислотами, имеют органическую форму, а элементы, выходящие в остаточную фракцию угля, имеют преимущественно минеральную форму. Для анализа были отобраны две пробы угля из зон на контакте с тонштейном, одна проба угля, находящегося на удалении от породных прослоев, и проба окисленного угля.

Результаты экстракции получились следующие: выход гуминовых кислот составляет от 40,1 до 46,6 %. Выход битумов не превышает 1 %.

В общем случае отмечено, что с органическим веществом угля (битумы, гуминовые и фульвокислоты) связано от 30 до 90 % ценных элементов-примесей. При этом в угле, не контактирующем с породными прослоями, редкоземельные элементы, скандий и гафний накапливаются, преимущественно, в минеральной фазе, а ниобий, серебро и уран – преимущественно в органическом веществе (рис. 8). В углях, находящихся на контакте с тонштейном, наблюдается схожая картина распределения элементов по фракциям, однако минеральная доля всех элементов возрастает (рис. 9). Исключениями являются золото и свинец.

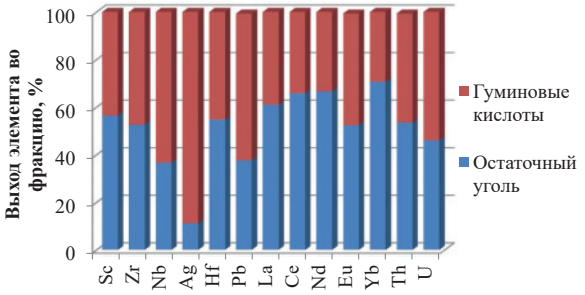


Рис. 8. *Выход элементов во фракции группового состава бурого угля, не контактирующего с породными прослоями*

Fig. 8. *Output of the elements in the group composition fraction of brown coal, not in contact with the rock layers*

Благородные металлы. Методом сканирующей электронной микроскопии золото и серебро были обнаружены в различных минеральных формах: Au, Au (Cu), Au (Ni), Au-S, Au-Cu-Ag, Ag, Ag-S, Ag-Cu-S. Форма частиц чашуйчатая, размеры достигают 5 мкм (рис. 10). Выявлены эти частицы преимущественно в углях на контакте с тонштейнами и в гипергенно окисленном угле.

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

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

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

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

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

Минеральные формы *редкоземельных элементов* представлены фосфатами (монацит, чера-

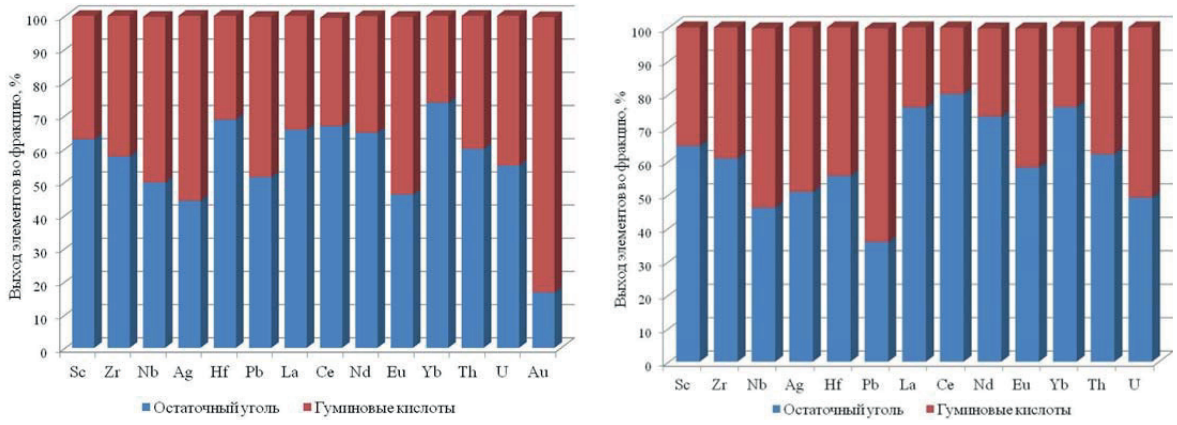


Рис. 9. *Выход элементов во фракции группового состава бурого угля, контактирующего с тонштейном (слева – перекрывающий уголь; справа – подстилающий уголь)*

Fig. 9. *Output of the elements in the group composition fraction of brown coal in contact with the tonstein (left – overlying coal; right – underlying coal)*

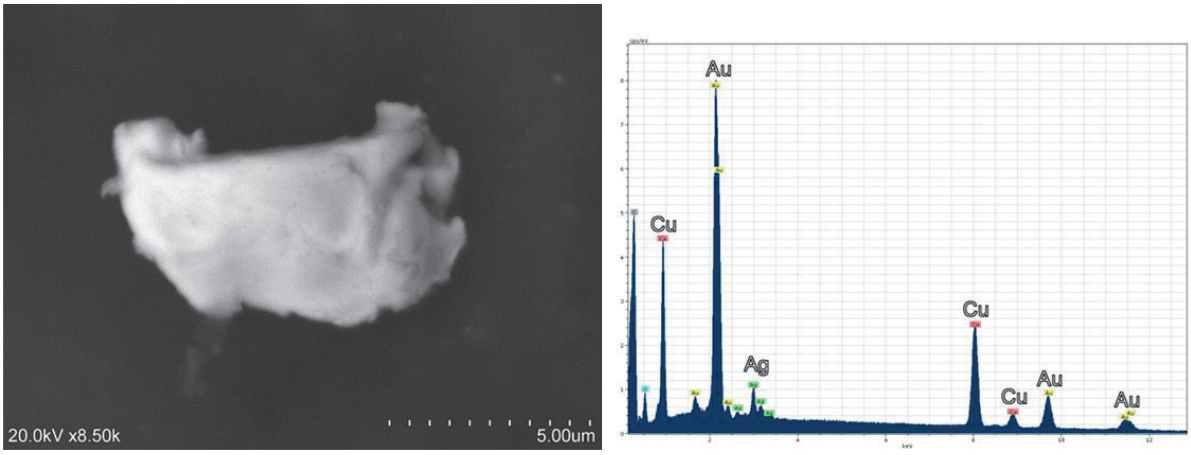


Рис. 10. *Частица Au-Cu-Ag состава в угле Азейского месторождения*

Fig. 10. *Particle of Au-Cu-Ag composition in coal of Azeyskoe deposit*

лит?), фтор-карбонатами (бастнезит?), Al-Si-Fe-Ca-Ce-La-O, соединениями церия и железа (Ce-Fe-Cl-O, Ce-Fe-O), и оксидами (карбонатами?) Ce.

Редкоземельные минералы фторкарбонатного состава, диагностированные как бастнезит и паризит, являются самой часто встречаемой формой лёгких лантаноидов в бурых углях Азейского месторождения. Наличие фтор-карбонатов является специфической чертой углей Азейского месторождения, поскольку в углях других бассейнов эти минералы обнаружены не были. Глобулярные включения фтор карбонатов выявлены во всех изученных образцах. Размер частиц составляет от 1 до 9 мкм. Все частицы имеют извилистую, петельчатую поверхность. Во всех минералах присутствует примеси Fe до 20 %. Не исключено участие микроорганизмов в образовании таких выделений.

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

Зола угля состоит главным образом из пленковидных образований алюмосиликатного состава. В этих алюмосиликатных образованиях были выявлены пленковидные агрегаты, а также скопления наночастиц оксида Ce размером менее 50 нм (рис. 11, Б). Алюмосиликатные пленки являются продуктом разрушения органического вещества угля при озолении. Таким образом, оксиды церия в алюмосиликатных пленках могут быть примером перехода органической формы церия в минеральную при озолении угля. В алюмосиликатных пленках встречаются и корковидные, пленковидные включения фосфатов редких земель (рис. 11, А).

Самородные формы элементов и интерметаллические соединения

Угли Азейского месторождения обогащены большой группой самородных и интерметаллических форм элементов-халькофилов, а также неко-

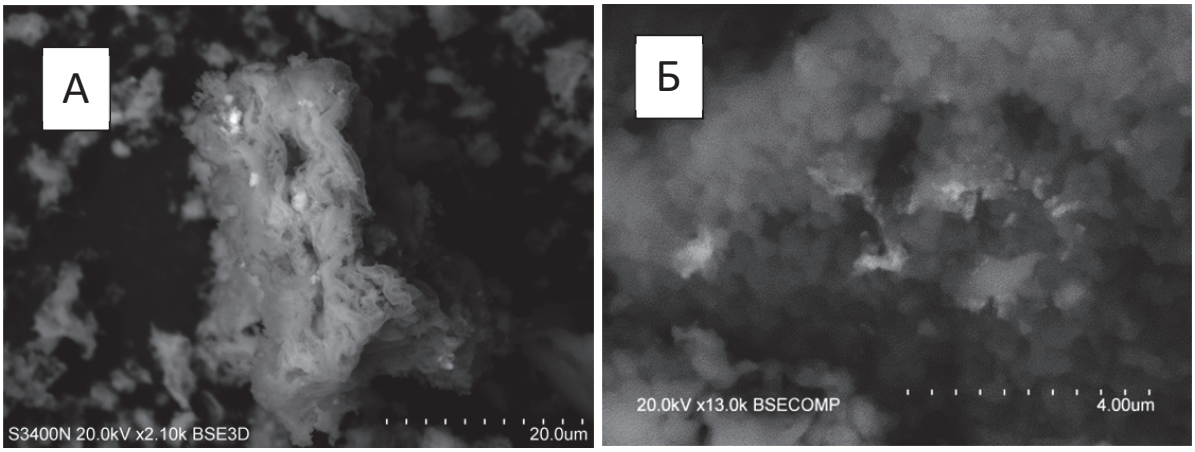


Рис. 11. *Снимок в обратно-рассеянных электронах: А) корковидные и пленковидные агрегаты (светлые) фосфатов редких земель в золе угля; Б) наночастицы и наноагрегаты оксида Ce (светлые) в золе остаточного угля*

Fig. 11. *Back-scattered electrons image: A) crustate and filmlike aggregates (bright) of rare earths phosphates in coal ashes; B) nanoparticles and nanoaggregates of Ce oxide (bright) in residual coal ash*

торых сидерофилов и литофилов. Среди них такие соединения, как: Cu, Cu-Zn, Cu-Ni-Zn, Cu-Ni, Ni, Cu-Sn-Co, (Cu, Sn, Zn)-Fe, Cu-Sn, Zn, (Ni, Cu)-Sn-(Zn), (Ni, Zn)-Sn, W, W-Co, Fe, Si т. д.

В тонштейных были выявлены схожие включения, а также: Cu-Sn (Co), Cu-Sn-Co, (Cu, Sn, Zn)-Fe.

Для образования таких форм необходимы сильные восстановительные условия, но в таком случае наиболее вероятно образование сульфидов. В углях Азейского месторождения сульфиды представлены только редкими находками дисульфидов железа (марказитом/пиритом?) и других сульфидов.

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

Для выявления всех возможных форм серы были проанализированы битумы, гуминовые кислоты и остаточные фракции проб угля, подвергнутого селективному извлечению органических веществ. В золе битумов окисленного угля выявлены пленковидные, натечные образования гипса. Это говорит в пользу того, что в битумах сера находилась в органической форме, при озолении образовав сульфаты. Обилие сульфатов кальция демонстрируется картами распределений серы и кальция (рис. 12). Помимо сульфатов кальция обнаружены пленковидные образования Al-Ca-S-O состава. Порядка 70 % всей золы битумов слагают сульфаты и алюмосульфаты Ca. Сера в золе битумов также присутствует в рассеянной форме, в каждой минеральной фазе фиксируется 0,4–0,9 % примесь серы. Загрязнение серой в процессе вытяжки битумов исключено, поскольку единственным применяемым реагентом был бензол (C_6H_6).

Состав гуминовых кислот угля, не находящегося на контакте с прослоями, приведен в табл. 3. По результатам пяти измерений в разных точках установлено, что гуминовых кислотах содержится ~0,33 % серы. В гуминовых кислотах угля, контактирующего с тонштейнами, доля серы несколько возрастает – ~0,39 %. Состав гуминовых кислот окисленного угля не определялся, однако в золе гуминовых кислот в отдельных участках матрицы детектируется примесь серы ~2 %, но не повсеместно.

Таблица 3. *Состав гуминовых кислот в углях Азейского месторождения, %*

Table 3. *Humic acid composition in Azeyskoe deposit coals, %*

Описание проб Description of sample	№ пробы Sample №	C	O	P	S
Аз 19–09. Гуминовые кислоты в угле вне зоны влияния вулканогенной пирокластики Аз 19–09 Humic acides in coal out of influence zone of volcanogenic pyroclastics	1	75,0	24,6	0,06	0,34
	2	71,1	28,6	0,01	0,26
	3	73,4	26,1	0,08	0,40
	4	74,2	25,4	0,08	0,30
	5	73,8	25,8	0,08	0,33
Аз 31–09. Гуминовые кислоты в угле вблизи тонштейна Аз 31–09 Humic acides in coal near tonstein	1	76,5	23,0	0,08	0,41
	2	76,8	22,7	0,12	0,37
	3	76,5	23,0	0,12	0,36
	4	76,1	23,4	0,12	0,41
	5	77,6	21,9	0,11	0,40

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

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

Одной из причин отсутствия сульфидов в углях Азейского месторождения может быть бактериальная активность. Кроме того, источником самородных и интерметаллических соединений может быть рассеянная пирокластика, поскольку в тонштейнах были найдены те же образования, что и в самом угле. Обращает на себя внимание то, что

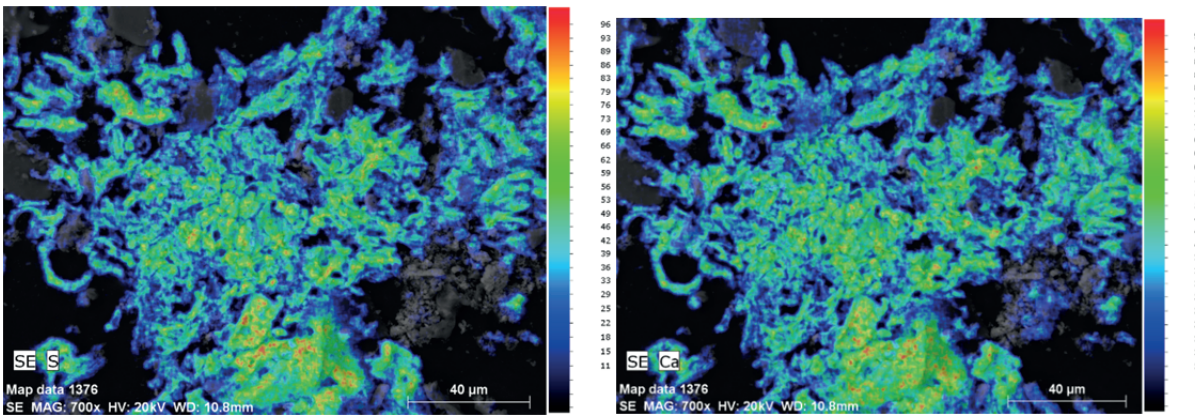


Рис. 12. *Карта распределения серы и кальция в золе битумов, извлеченных из угля*

Fig. 12. *Map of sulfur and calcium distribution in ash of bitumen extracted from coal*

участки непосредственно на контакте с тонштейнами характеризуются повышенным количеством находок самородных форм и интерметаллических соединений.

Заключение

Угли Азейского месторождения являются перспективным объектом для комплексной переработки. Высокие концентрации Sc и редкоземельных элементов в золе угля позволяют рассматривать её в качестве руды данных попутных компонентов. Среднее содержание скандия в золе угля месторождения составляет 147 г/т, что сопоставимо с его содержанием в рудах собственных месторождения скандия. Прогнозные ресурсы скандия в золе угля составляют 1911 т, а ресурсы иттербия – 444,6 т. Попутно со скандием и РЗЭ отмечены локальные аномально высокие содержания Zr, Hf, Ta и Au.

Определяющую роль в накоплении элементов-примесей в углях Азейского месторождения играет состав пород области питания бассейна угленакопления (петрофонд), наличие продуктов субсинхронного вулканизма, а также процессы гипергенного окисления угля. В связи с этим аномальные содержания элементов-примесей в углях приурочены к контактам с вмещающими породами и породными прослоями (тонштейнами), а также к зонам гипергенного окисления. Так, угли на контакте с тонштейнами обогащены REE, Zr, Hf, Sc и Th, природно-окисленные угли – REE, Sc, Cr, Co, Au, а угли из припочвенных зон угольного пласта обогащены HREE, Sc, Co, Sb, Ta, Hf, Ba.

Формы нахождения ценных элементов в углях разнообразны. Большая часть элементов-примесей связана с минеральными фазами, менее значима роль органических форм. Обогащенность углей большим спектром элементов-примесей выразилась в многообразии микроминеральных форм, в том числе специфических (бастнезит, пангит, бадделеит и т. д.). При этом отдельные микроминеральные фазы тяготеют к контактам с тонштейнами и зонам гипергенного окисления.

Наряду с кислородсодержащими микроминералами в малосернистых углях Азейского месторождения содержится большое количество самородных форм элементов, а также интерметаллических соединений. Эти находки обуславливаются сильными восстановительными обстановками при низкой активности серы в период образования данных минеральных фаз.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elemental and mineralogical anomalies in the coal-hosted Ge ore deposit of Lincang, Yunnan, southwestern China: Key role of N_2–CO_2-mixed hydrothermal solutions / Sh. Dai, P. Wang, C.R. Ward, Y. Tang, X. Song, J. Jiang, J.C. Hower, T. Li, V.V. Seredin, N.J. Wagner, Y. Jiang, X. Wang, J. Liu // International Journal of Coal Geology. – 2015. – V. 152. – P. 19–46.
2. Mineral composition and geochemical characteristics of the Li-Ga-rich coals in the Buertaohai-Tianjiashipan mining district, Jungar Coalfield, Inner Mongolia / J. Li, X. Zhuang, W. Yuan, B. Liu, X. Querol, O. Font, N. Moreno, J. Li, T. Gang, G. Liang // International Journal of Coal Geology. – 2016. – V. 167. – P. 157–175.
3. Enrichment of U-Re-V-Cr-Se and rare earth elements in the Late Permian coals of the Moxinpo Coalfield, Chongqing, China: Genetic implications from geochemical and mineralogical data / Sh. Dai, P. Xie, S. Jia, C.R. Ward, H.C. Hower, X. Yan, D. French // Ore Geology Reviews. – 2017. – V. 80. – P. 1–17.
4. Enrichment of germanium and associated arsenic and tungsten in coal and roll-front uranium deposits / B. Etschmann, W. Liu, K. Li, Sh. Dai, F. Reith, D. Falconer, G. Kerr, D. Paterson, D. Howard, P. Kappen, J. Wykes, J. Brugger // Chemical Geology. – 2017. – V. 463. – P. 29–49.
5. Dai Sh., Finkelman R.B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects // International Journal of Coal Geology. – 2018. – V. 186. – P. 155–164.
6. Folgueras M.B., Alonso M., Fernández F.J. Coal and sewage sludge ashes as sources of rare earth elements // Fuel. – 2017. – V. 192. – P. 128–139.
7. Угли Иркутского бассейна: состав и свойства / В.Н. Крюкова, Т.Н. Комарова, В.П. Латышев, Н.А. Попова. – Иркутск, Изд-во Иркутского университета, 1988. – 256 с.
8. Стронций в бурых углях Ирша-Бородинского и Березовского месторождений Канско-Ачинского бассейна, Хандинского и Азейского месторождений Иркутского бассейна / В.Н. Крюкова, Т.Г. Парамонова, Н.Г. Вязова, В.П. Латышев // Химия твердого топлива. – 2000. – № 4. – С. 80–84.
9. Крюкова В.Н., Вязова Н.Г., Латышев В.П. Распределение скандия в веществе углей Восточной Сибири // Химия твердого топлива. – 2001. – № 3. – С. 73–76.
10. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: справочник / под ред. В.Ф. Черповского, В.М. Рогового, В.Р. Клера. – М.: Недра, 1996. – 238 с.
11. Арбузов С.И., Ершов В.В. Геохимия редких элементов в углях Сибири. – Томск: ИД «Д-Принт», 2007. – 468 с.
12. Арбузов С.И. Природа аномальных концентраций скандия в углях // Известия ТПУ. – 2013. – Т. 323. – № 1. – С. 56–64.
13. Арбузов С.И., Волостнов А.В., Ильенок С.С. Скандий в углях Сибири // Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В.А., Усова М.А., Урванцева Н.Н. до наших дней: материалы Всероссийского форума с международным участием, посвященного 150-летию академика Обручева В.А., 130-летию академика Усова М.А. и 120-летию профессора Урванцева. – Томск, 24–27 сентября 2013. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – С. 117–121.
14. Scandium (Sc) geochemistry of coals (Siberia, Russian Far East, Mongolia, Kazakhstan, and Iran) / S.I. Arbuzov, A.V. Volostnov, A.M. Mezhibor, V.I. Rybalko, S.S. Ilenok // International Journal of Coal Geology. – 2014. – V. 125. – P. 22–35.
15. Мешалкин С.М., Кизияров Г.П., Лосева Л.П. Вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы Прииркутской впадины // Геология и геофизика. – Новосибирск: ВИНИТИ, 1982. – С. 2–15.
16. Адмакин Л.А., Портнов А.Г. Тонштейны Иркутского бассейна // Литология и полезные ископаемые. – 1987. – № 3. – С. 88–98.
17. Zielinski R.A. Element mobility during alteration of silicic ash to kaolinite-a study of tonstein // Sedimentology. – 1985. – V. 32. – P. 567–579.
18. 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.
19. Hower J.C., Ruppert L.F., Eble C.F. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky //

International Journal of Coal Geology. – 1999. – V. 39. – P. 141–153.
20. Geochemical and mineralogical anomalies of the late Permian coal in the Zhijin coalfield of southwest China and their volcanic origin / Sh. Dai, D. Ren, X. Hou, L. Shao // International Journal of Coal Geology. – 2003. – V. 55. – P. 117–138.
21. Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China / Sh. Dai, L. Zhao, S. Peng, C.-L. Chou, X. Wang, Y. Zhang, D. Li, Y. Sun // International Journal of Coal Geology. – 2010. – V. 81. – P. 320–232.
22. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization / Sh. Dai, D. Ren, C.-L. Chou, R.B. Finkelman, V.V. Seredin, Y. Zhou // International Journal of Coal Geology. – 2012. – V. 94. – P. 3–21.
23. Metalliferous coal deposits in East Asia (Primorye of Russia and South China): a review of geodynamic controls and styles of mineralization / Sh. Dai, Yu.I. Chekryzhov, V.V. Seredin, V.P. Nechaev, I.T. Graham, J.C. Hower, C.R. Ward, D. Ren, X. Wang // Gondwana Research. – 2016. – V. 29. – P. 60–82.
24. Nature of Tonsteins in the Azeisk Deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia) / S.I. Arbuzov, A.M. Mezhibor, D.A. Spears, S.S. Ilenok, M.V. Shaldybin, E.V. Belaya // International Journal of Coal Geology. – 2016. – V. 152. – P. 99–111.
25. Угольная база России. Т. III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири. – М.: ООО «Геоинформцентр», 2002. – 488 с.
26. ГОСТ 11022–95. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. – М.: Стандартинформ, 2006. – 5 с.
27. ГОСТ 10969–91. Угли бурые и лигниты. Методы определения выхода толуольного экстракта и содержания в нем растворимых в ацетоне веществ (смолистые вещества). – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2016. – 9 с.
28. ГОСТ 9517–94. Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1996. – 9 с.
29. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // International Journal of Coal Geology. – 2009. – V. 78. – P. 135–148.
30. Арбузов С.И., Левицкий В.М. Сравнительная радиогеохимическая характеристика гранитоидов Саянского и Таракского комплексов юго-западного обрамления Сибирской платформы // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Матер. Междунар. конф. – Томск, 22–24 мая 1996. – Томск: Изд-во ТПУ, 1996. – С. 86–89.

Поступила 09.04.2018 г.

Информация об авторах

Ильенок С.С., ассистент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Арбузов С.И., доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 552.57, 552.52

METALLIFEROUS COALS OF AZEYSKOE DEPOSIT OF IRKUTSK COAL BASIN

Sergey S. Ilenok[1],
ilenokss@tpu.ru

Sergey I. Arbuzov[1],
siarbuzov@mail.ru

[1] National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance *of the research is caused by the need to find new sources of valuable elements that determine the development of modern innovative economy. Coals and ashes of coals are considered as their perspective source. The study of geochemical characteristics of coal and modes of occurrence of chemical elements in coals and ashes of the coals is required for estimation of metal content in coal deposits and development of the criteria for detecting metalliferous coals and techniques for extraction of valuable elements. A promising source of valuable elements is Azeyskoe deposit, where the content of a number of valuable elements reaches possible industrially important ore concentrations.*

The main aim *of the research is to study the geochemical characteristics and modes of occurrence of impurity elements in coals, coal ashes and noncoal intercalations in coal seams of Azeyskoe deposit.*

Objects *of the research are coal and coal bearing rocks of Azeyskoe deposit of Irkutsk basin.*

Methods: *instrumental neutron activation analysis, mass spectrometry method with inductively coupled plasma, x-ray phase analysis, scanning electron microscopy with x-ray spectral analysis, ashing with determination of ash content and humidity, extraction of bitumen and humic acids.*

Results. *The authors have determined the enrichment of Azeiskoe deposit coals with a number of rare impurity elements (REE, Sc, Zr, Hf, Ta, Th). Pyroclastic material as a source of rare earth elements, thorium, tantalum, zirconium and hafnium, is very important in this enrichment. It was determined that the coals in oxidation zone are characterized by anomalously high concentrations of rare impurity elements (REE, Sc, Cr, Co, Au), bottom formation zones of coal seams are enriched with heavy rare earth elements, Sc, Co, Sb, Ta, Hf, Ba. Presence of native and intermetallic mineralization in coals is revealed. It is established that in low-sulfur coals (~0,5 %) with a low content of sulfide sulfur native forms of elements-chalcophiles prevail. In total, more than 80 mineral forms of impurity elements, including monazite, bastnezite, zircon, baddeleyite, native and intermetallic compounds, etc., were found out.*

Key words:
Azeyskoe deposit, coal, coal ash, rare elements, tonstein, modes of occurrence of the elements.

The research was carried out under the support of the grant of the Russian Scientific Fund (Project no. 18–17–00004).

REFERENCES

1. Dai Sh., Wang P., Ward C.R., Tang Y., Song X., Jiang J., Hower J.C., Li T., Seredin V.V., Wagner N.J., Jiang Y., Wang X., Liu J. Elemental and mineralogical anomalies in the coal-hosted Ge ore deposit of Lincang, Yunnan, southwestern China: Key role of N_2–CO_2-mixed hydrothermal solutions. *International Journal of Coal Geology*, 2015, vol. 152, pp. 19–46.
2. Li J., Zhuang X., Yuan W., Liu B., Querol X., Font O., Moreno N., Li J., Gang T., Liang G. Mineral composition and geochemical characteristics of the Li-Ga-rich coals in the Buertaohai-Tianjiashipan mining district, Jungar Coalfield, Inner Mongolia. *International Journal of Coal Geology*, 2016, vol. 167, pp. 157–175.
3. Dai Sh., Xie P., Jia S., Ward C.R., Hower H.C., Yan X., French D. Enrichment of U-Re-V-Cr-Se and rare earth elements in the Late Permian coals of the Moxinpo Coalfield, Chongqing, China: Genetic implications from geochemical and mineralogical data. *Ore Geology Reviews*, 2017, vol. 80, pp. 1–17.
4. Etschmann B., Liu W., Li K., Dai Sh., Reith F., Falconer D., Kerr G., Paterson D., Howard D., Kappen P., Wykes J., Brugger J. Enrichment of germanium and associated arsenic and tungsten in coal and roll-front uranium deposits. *Chemical Geology*, 2017, vol. 463, pp. 29–49.
5. Dai Sh., Finkelman R.B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects. *International Journal of Coal Geology*, 2018, vol. 186, pp. 155–164.
6. Folgueras M.B., Alonso M., Fernández F.J., Coal and sewage sludge ashes as sources of rare earth elements. *Fuel*, 2017, vol. 192, pp. 128–139.
7. Kryukova V.N., Komarova T.N., Latyshev V.P., Popova N.A. *Ugli Irkutskogo basseyna: sostav i svoystva* [Coals of the Irkutsk basin: composition and properties]. Irkutsk, Irkutsk University Press, 1988. 256 p.
8. Kryukova V.N., Paramonova T.G., Vyazova N.G., Latyshev V.P. Strontium in brown coal of Irsha-Borodinskoe i Berezovsk deposits of Kansk-Achinsk basin of Khandinskoe and Azeysk fields of Irkutsk baisin. *Solid Fuel Chemistry*, 2000, no. 4, pp. 80–84. In Rus.
9. Kryukova V.N., Vyazova N.G., Latyshev V.P. Scandium distribution in coal substance of Eastern Sibaeria. *Solid Fuel Chemistry*, 2001, no. 3, pp. 73–76. In Rus.
10. *Tsennye i toksichnye elementy v tovarnykh uglyakh Rossii: spravochnik* [Valuable and toxic elements in commercial coals of Russia: handbook]. Eds. V.F. Cherpovsky, V.M. Rogovoy, V.R. Kler. Moscow, Nedra Publ., 1996. 238 p.
11. Arbuzov S.I., Ershov V.V. *Geokhimiya redkikh elementov v uglyakh Sibiri* [Geochemistry of rare elements in coals of Siberia]. Tomsk, D-Print Publ. house, 2007. 468 p.
12. Arbuzov S.I. Origin of scandium anomalous concentrations in coal. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 323, no. 1, pp. 56–64. In Rus.
13. Arbuzov S.I., Volostnov A.V., Ilenok S.S. Skandy v uglyah Sibiri [Scandium in coals of Siberia]. *Razvitie mineralno-syryevoy bazy Sibiri: ot Obrucheva V.A., Usova M.A., Urvantseva N.N. do nashikh dney. Materialy Vserossiyskogo foruma s mezhdunarodnym uchastiem, posvyashchennogo 150-letiyu akademika Obrucheva V.A., 130-letiyu akademika Usova M.A. 120-letiyu professor Ur-*

vantseva N.N. [Development of the mineral and raw materials base of Siberia: from Obruchev V.A., Usov M.A., Urvantsev N.N. up to now. Materials of the All-Russian forum with international participation, dedicated to the 150th anniversary of Academician Obruchev V.A., 130th anniversary of Academician Usov M.A. and the 120th anniversary of Professor Urvantsev N.N.]. Tomsk, 24–27 September 2013. Tomsk, TPU Publ. house, 2013. pp. 117–121.

14. Arbuzov S.I., Volostnov A.V., Mezhibor A.M., Rybalko V.I., Ilenok S.S. Scandium (Sc) geochemistry of coals (Siberia, Russian Far East, Mongolia, Kazakhstan, and Iran). *International Journal of Coal Geology*, 2014, vol. 125, pp. 22–35.
15. Meshalkin S.M., Kiziyarov G.P., Loseva L.P. Vulkanogennye i vulkanogenno-osadochnye porody Priirkutskoy vpadiny [Volcanogenic and volcanogenic-sedimentary rocks of Pre-Irkutsk cavity]. *Geologiya i geofizika* [Geology and Geophysics]. Novosibirsk, VINITI Publ., 1982. pp. 2–15.
16. Admakin L.A., Portnov A.G. Tonshteyny Irkutskogo basseyna [Tonstein of Irkutsk basins]. *Lithology and minerals*, 1987, no. 3, pp. 88–98.
17. Zielinski R.A. Element mobility during alteration of silicic ash to kaolinite-a study of tonstein. *Sedimentology*, 1985, vol. 32, pp. 567–579.
18. 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, vol. 14, pp. 315–331.
19. Hower J.C., Ruppert L.F., Eble C.F. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky. *International Journal of Coal Geology*, 1999, vol. 39, pp. 141–153.
20. Dai Sh., Ren D., Hou X., Shao L. Geochemical and mineralogical anomalies of the late Permian coal in the Zhijin coalfield of southwest China and their volcanic origin. *International Journal of Coal Geology*, 2003, vol. 55, pp. 117–138.
21. Dai Sh., Zhao L., Peng S., Chou C.-L., Wang X., Zhang Y., Li D., Sun Y. Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China. *International Journal of Coal Geology*, 2010, vol. 81, pp. 320–232.
22. Dai Sh., 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. *International Journal of Coal Geology*, 2012, vol. 94, pp. 3–21.
23. Dai Sh., Chekryzhov Yu.I., Seredin V.V., Nechaev V.P., Graham I.T., Hower J.C., Ward C.R., 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 Research*, 2016, vol. 29, pp. 60–82.
24. 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). *International Journal of Coal Geology*, 2016, vol. 152, pp. 99–111.
25. *Ugolnaya baza Rossii. T. III. Ugolnye basseyny i mestorozhdeniya Vostochnoy Sibiri* [Coal base of Russia. Vol. III. Coal basins and deposits of Eastern Siberia]. Moscow, Geoinformtsentr, 2002. 488 p.
26. GOST 11022–95. *Toplivo tverdoe mineralnoe. Metody opredeleniya zolnosti* [State Standard 11022–95. Solid mineral fuel. Methods for determination of ash content]. Moscow, Standartinform Publ., 2006. 5 p.
27. GOST 10969–91. *Ugli burye i lignity. Metody opredeleniya vyhoda toluolnogo ekstrakta i soderzhaniya v nem rastvorimykh v atsetone veshchestv (smolistye veshchestva)* [Brown coals and lignite. Methods for determining the yield of toluene extract and the content of acetone soluble substances in it (resinous substances)]. Moscow, Izdatelstvo standartov, 2016. 9 p.
28. GOST 9517–94. *Toplivo tverdoe. Metody opredeleniya vykhoda guminovykh kislot* [The fuel is solid. Methods for determining the yield of humic acids]. Moscow, Izdatelstvo standartov, 1996. 9 p.
29. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, 2009, vol. 78, pp. 135–148.
30. Arbuzov S.I., Levitskiy V.M. Sravnitelnaya radiogeokhimicheskaya kharakteristika granitoydov Sayanskogo i Tarakskogo kompleksov yugo-zapadnogo obramleniya Sibirskoy platformy [Comparative radio-geochemical characteristics of granitoids of the Sayan and Tarak complexes of the southwestern frame of the Siberian platform]. *Radioaktivnost i radioaktivnye elementy v srede obitaniya cheloveka. Materialy Mezhdunarodnoy konferentsii* [Radioactivity and radioactive elements in the human environment. Proc. Intern. Conf.]. Tomsk, 22–24 May 1996. Tomsk, TPU Publ., 1996. pp. 86–89.

Received: 9 April 2018.

Information about the authors

Sergey S. Ilenok, assistant, National Research Tomsk Polytechnic University.

Sergey I. Arbuzov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.