

КАРАГАНДИНСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 550.422

На правах рукописи

АМАНГЕЛДІҚЫЗЫ АЛТЫНАЙ

**Исследование распространенности редкоземельных металлов в углях
главных угольных бассейнов Центрального Казахстана**

6D070600 «Геология и разведка месторождений полезных ископаемых»

Диссертация на соискание ученой степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты

Доктор технических наук, профессор
В.С. Портнов,

Доктор геолого-минералогических наук,
доцент В.И.Серых,

Зарубежный научный консультант

Доктор геолого-минералогических наук,
профессор ТПУ С.И. Арбузов.

Республика Казахстан
Караганда, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ЭПОХИ УГЛЕНАКОПЛЕНИЯ В ЦЕНТРАЛЬНОМ КАЗАХСТАНЕ 13

1.1 Положение Центрального Казахстана в глобальных структурах	13
1.2 Классификация угленосных формаций Центрального Казахстана	16
1.3 Основные эпохи углеобразования в Центральном Казахстане и месторождения связанные с ними	19
1.3.1 Каменноугольная эпоха угленакопления	21
1.3.1.1 Карагандинский угольный бассейн	25
1.3.1.2 Экибастузский угольный бассейн	33
1.3.2 Юрский этап углеобразования	37
1.3.2.1 Майкубенский угольный бассейн	40
1.3.2.2 Месторождение Шубарколь	42

ВЫВОДЫ 48

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ И ИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ФОРМ В УГЛЯХ 50

2.1 Опробование угленосных отложений	50
2.2 Методы определения редких элементов в углях	51
2.2.1 Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА)	53
2.2.2 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	58
2.2.3 Атомно-абсорбционный анализ методом «холодного пара»	61
2.3 Методика обработки информации	63
2.4 Методы изучения форм нахождения редких элементов	63
2.4.1 Сканирующая электронная микроскопия	64
2.4.1.2 Энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия	65
2.4.3 Рентгенофазовый анализ	69

ВЫВОДЫ 70

ГЛАВА 3. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СПЕЦИАЛИЗАЦИЯ УГЛЕЙ ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА 72

3.1 Геохимическая изученность углей Центрального Казахстана	72
3.2 Геохимическая специализация углей Центрального Казахстана	77
3.2.1 Палеозойская эпоха угленакопления	82
3.2.2 Мезозойская (Юрская) эпоха угленакопления	88
3.3 Основные факторы контролирующие накопление редких элементов в углях	90
3.3.1 Факторы контролирующие накопление редких элементов в углях Шубаркольского месторождения	98

ВЫВОДЫ 108

ГЛАВА 4. РЕДКИЕ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ И ТОКСИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В УГЛЯХ 112

4.1 Редкие и редкоземельные элементы в углях Шубаркольского месторождения	113
4.1.1 Скандий	114

4.1.2 Гафний и цирконий	123
4.1.3 Ниобий и тантал	128
4.1.4 Редкоземельные элементы	132
4.2 Токсичные элементы в углях Шубаркольского месторождения	148
4.2.1 Радиоактивные элементы (U, Th) в углях	152
4.2.2 Ртуть	153
ВЫВОДЫ	159
ГЛАВА 5. ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ УГОЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА	161
Заключение	171
Список использованных источников	173

Обозначения и сокращения

- ИНАА – инструментальный нейтронно-активационный анализ
ЭП – элементы-примеси
ПАУ – полициклические ароматические углеводороды
НОВ – неорганические вещества
PGE – platinum group elements
ICP-MS – Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
(Inductively coupled plasma mass spectrometry)
LREE – легкие редкоземельные элементы
HREE – тяжелые редкоземельные элементы
РЗЭ – редкоземельные элементы
ВСЕГЕИ – Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского
ИМГРЭ – Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов
г/т – грамм на тонну
мкг/кг – микрограмм на килограмм
ЦАОП – Центрально-Азиатский орогенный пояс
ВПП – вулcano-плутонический пояс
ТМА – тектоно-магматическая активизация
ОВ – органическое вещество
ПДК – предельно-допустимые концентрации

Введение

Состав редких и рассеянных элементов специфичен для каждого вида месторождения и пласта твердых горючих ископаемых. В углях чаще всего встречаются повышенные концентрации многих элементов: германия и галия, урана и тория, хлора, фтора, ртути, титана, золота и др.. В настоящее время в мировой практике угольные месторождения все чаще рассматриваются не только как топливно-энергетическое сырьё, но и в качестве перспективного источника большой группы редких элементов и благородных металлов (Seredin, Shpirt, 1995; Seredin, 1996; Середин, 2004, 2012; Hower, 1999; Arbuzov, 2006; Zhuang, 2006; Dai et al., 2006, 2008, 2010a, 2010b, 2012, 2016; Арбузов, Ершов, 2007, 2011; Eskenazy, Stefanova, 2007; Qi et al., 2007; Wang, 2008, 2009; Du et al., 2009; Eskenazy, 2009; Сорокин и др., 2009; Sun et al., 2010; и др.).

Редкие элементы — большая группа элементов, легкие, тугоплавкие, рассеянные, редкоземельные, радиоактивные элементы и инертные газы. Большинство редких элементов — металлы, поэтому термин редкие элементы часто заменяют термином редкие металлы. В настоящее время "редкими" принято считать 45 элементов таблицы Д.И.Менделеева (рис. 1) [1].

H 1	2	BeРедкие металлы															He 2
		PtРедкие платиновые металлы										13	14	15	16	17	
Li 3	Be 4	SrЭлементы, отнесение которых к редким дебатруется										B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 37	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	Lr 103	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Uun 110	Uuu 111	Uub 112	Uut 113	Uuq 114	Uup 115	Uut 116	Uuh 117	Uuo 118
Лантаноиды		La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70		
Актиноиды		Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102		

Рисунок 1. Таблица химических элементов Д.И.Менделеева

Существуют различные геохимические классификации элементов. Наиболее известны классификации В.М. Гольдшмидта, А.Е. Ферсмана, В.И. Вернадского, А.Н. Заварицкого, Г. Вашингтона.

В данной диссертационной работе при оценке геохимической специализации объектов исследования использована классификация В.М. Гольдшмидта (1924 г.), которая построена с учётом многих факторов: положения элементов в периодической системе элементов, типа электронного строения атомов и ионов, специфичности проявления сродства к тем или иным анионам, положения данного элемента на кривой атомных объёмов.

Согласно классификации, все элементы таблицы Д.И. Менделеева подразделяются на четыре геохимические группы: литофильные, халькофильные, сидерофильные и атмофильные. В особую группу выделяются элементы биофильные, склонные концентрироваться в живых организмах (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Геохимическая классификация элементов (по В.М. Гольдшмидту)

Сидерофильные (дают сплавы с железом, свойственно самородное состояние)	Литофильные (имеют специфическое сродство с кислородом образуют минералы – кислородные соединения)	Халькофильные (образуют сульфиды, селениды, теллуриды, легко переходят в самородное состояние)	Атмофильные (элементы земной атмосферы)
Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Re	O, F, Cl, Br, Si, Al, Li, Na K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ti, Zr и др.	S, Se, Te, As, Sb, Sn, Bi, Pb, Ga, Ge, In, Tl, Zn, Cd, Hg, Cu, Au, Ag, Po	H, He, Ne, Ar, N, Kr, Xe

Классификация В.И. Вернадского. По Вернадскому, все элементы периодической системы разделяются на шесть групп: I) благородные газы; II) благородные металлы; III) циклические элементы; IV) рассеянные элементы; V) элементы сильно радиоактивные; VI) элементы редких земель. Необходимо отметить, что по ряду аспектов классификация Вернадского является более детальной и имеет смысл использовать обе приведенные классификации в комплексе (табл. 1.2).

Таблица 1.2 Геохимическая классификация химических элементов по В.И.Вернадскому

Группа элементов	Элементы	Число элементов
I. Благородные газы	He, Ne, Ar, Kr, Xe	5
II. Благородные металлы	Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	7
III. Циклические элементы	H, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, Hf, W, Re, Hg, Tl, Pb, Bi	44
IV. Рассеянные элементы	Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, Nb, Cs, Ta, In, I	11
V. Радиоактивные элементы	Po, Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U	7
VI. Редкоземельные, элементы	La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	15

Юдович Я.Э. в одной из серии монографий по исследованию токсичных элементов представил группы элементов-примесей (ЭП) в углях на основе геохимической типизации А. И. Перельмана, которая объединяет ЭП по их химическим особенностям и степени углефилльности (табл. 1.3).

Таблица 1.3.

Классификация ЭП в углях по химическим особенностям

Типичные катионогенные элементы-литофилы	Катионо- и анионогенные элементы-литофилы с постоянной валентностью	Типичные анионогенные элементы-литофилы	Металлы-сульфофилы	Неметаллы-сульфофилы	Элементы-сидерофилы
Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Tl	Be, Sc, Y, La — Lu, Ce, Ga, Ge	B, P, F, Cl, Br, I	Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, In, Pb, Bi	As, Sb, Se	Cr, Mn, Co, Ni, PGE

Активное развитие промышленного производства в последнее столетие вызвало глобальное загрязнение окружающей среды, что обусловило непосредственную связь процессов добычи и переработки с охраной окружающей среды.

Развивающаяся угледобывающая отрасль и тесно связанная с ней топливная энергетика, сталкиваются с рядом экологических проблем. Основы из таковых являются: механическая трансформация земной поверхности, большое количество накопленных отходов в отвалах, шламонакопителях, золоотвалах; нарушение гидрогеологического и газового режимов, самовозгорание угля в естественном залегании и в отвалах, а также поступление пыли и химических соединений, образующихся не только при сжигании, но и при транспортировке и складировании угля. В связи с этим перед углепользователями стоят важные задачи по получению экологически безопасного сырья для теплоэнергетической и химической отраслей

Для решения этих задач необходимо наряду с определениями качественных показателей углей оценить уровни накопления в нем токсичных компонентов, что позволит спрогнозировать возможный эффект на окружающую среду и предпринять меры по предотвращению и организовать безопасное извлечение.

К основным загрязнителям природной среды в топливно-энергетическом комплексе относят химические соединения органического (полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и др.) и неорганического (CO_2 , NO_x , SO_2 , Hg, As, P, U, Cl и т.д) типов и взвешанные частицы.

В химическом составе неорганического вещества (НОВ) можно выделить две группы элементов: *золообразующие элементы* (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K (S, P), в углях на их долю приходится до 99 % всего НОВ; другая группа — *второстепенные элементы*, или *элементы-примеси*, составляющие

обычно не более 1 % от всего НОВ. В зависимости от содержания они в той или иной мере оказывают свое воздействие на окружающую среду.

Согласно инструкции «По изучению и оценке попутных твердых полезных ископаемых и компонентов при разведке месторождений угля и горючих сланцев, 1987» принята следующая типизация химических элементов НОВ углей [2].

Ценные компоненты	Потенциально ценные	Токсичные	Потенциально токсичные	Технологически вредные	Технологически полезные
Ge, U, в комплексе с ними (при возможности и совместного извлечения) Ga, Pb, Zn, Mo, Se, Au, Ag, PGE	V+Cr+Ni (в комплексе), W, B, Hg	S, Hg, As, Be, F, (при сжигании углей образуют опасные концентрации в атмосфере, водах и почвах.)	токсичные в содержаниях, ниже предельно допустимых, а также Pb, V, Ni, Cr, Mn.	элементы, ухудшающие качество кокса, снижающие качество чугунов и сталей. S и Pb в углях для коксования, As и Cl в энергетических углях.	Mo, Ni, Co, Sn, Zn, которые катализируют процессы конверсии угля в жидкое топливо.

Одни и те же химические элементы могут выступать в разном качестве, что чаще всего зависит от их начальных концентраций в угле и от режима промышленного использования углей.

В настоящее время исследования НОВ угля ориентированы в первую очередь на оценку распределения и форм нахождения потенциально токсичных элементов (Hg, As, Sb, Se, Be, F, Pb, V, Ni, Cr, Mn), в том числе и радиоактивных (U, Th), и лишь во вторую очередь — на возможность попутного извлечения ценных ЭП (Ge, U, Ga, а также Sc, Mo, Au, Ag, Re, PGE).

В данной работе за основу взят перечень токсичных элементов и их ПДК опубликованные в инструкции «По изучению и оценке попутных твердых полезных ископаемых и компонентов при разведке месторождений угля и горючих сланцев, 1987». Для оценки радиоэкологической обстановки в перечне токсичных рассмотрены U и Th.

Актуальность работы. В настоящее время в мировой практике угольные месторождения все чаще рассматриваются не только как топливно-энергетическое сырьё, но и в качестве перспективного источника большой группы редких элементов и благородных металлов (США, Китай, Россия и др.) В странах с развитой экономикой (США, Европа, Австралия, Китай) частично оценен редкометалльный состав в органическом веществе и опубликован в многочисленных публикациях, где показано, что отходы использования углей также могут содержать высокие, в отдельных случаях промышленно значимые концентрации элементов-примесей (Юровский, 1968; Леонов и др., 1988; Жаров, 2004; Середин, 2006; Юдович, 2006, Арбузов, 2006, 2008, 2014, 2019; Dai et al, 2010,2011,2019 и др.). В Китае в промышленных масштабах из углей извлекается германий и литий.

Предпринимаются попытки извлечения из углей и их отходов отдельных химических элементов (U, Au, Al, Ga, Sc) (Dai et al, 2010,2011,2019 и др.). Эффективность методик по извлечению может быть повышена получением достоверной информации о распределении и минеральных формах нахождения элементов в углях, а также в продуктах их сжигания. Показано, что отдельные угольные пласты или месторождения в целом ряде случаев можно рассматривать в качестве потенциального комплексного источника редких, редкоземельных и благородных металлов (Юровский, 1968; Юдович, 1985-1989; Середин, 1991-2003, Арбузов С.И., 2008,2014,2019 и др.).

Угольные бассейны Центрального Казахстана представляют огромный интерес с точки зрения получения достоверной геологической информации о накоплении редкоземельных металлов в угольных пластах, механизмах концентрирования этих элементов в углях, и минеральных формах их нахождения.

Разведанные запасы угля в Казахстане (согласно статистике BP Statistical Review of World Energy, June 2020) составляют 34 млрд тонн — это 4% от всего мирового запаса. Более 9/10 всех запасов угля сосредоточены в центральной и северной частях страны. К главным бассейнам Центрального Казахстана отнесены Карагандинский, Экибастузский и Майкубенский угольные бассейны и месторождение Шубарколь. Наибольшие запасы и наиболее крупные каменноугольные бассейны и месторождения относятся к отложениям карбона (Карагандинский и Экибастузский угольный бассейны) и юры.

В целях развития угольной промышленности, принятия системных мер поддержки отрасли, а также реализации новых проектов была разработана и утверждена «Дорожная карта по развитию угольной отрасли Республики Казахстан на 2019–2021 годы», в которой уделено особое внимание углям содержащим промышленные концентрации редких и рассеянных элементов таких, как германий, галлий, иттрий и лантаноиды, вольфрам и другие. Некоторые из них являются токсичными - ртуть, мышьяк, сурьма, бериллий и другие.

Целью исследований является изучение закономерностей распространенности редкоземельных элементов в углях главных угольных бассейнов Центрального Казахстана (Карагандинский, Экибастузский, Майкубенский угольные бассейны, месторождение Шубарколь).

Идея работы: определение геохимических особенностей углей месторождений Центрального Казахстана, с целью выявления в них аномальных, в том числе промышленно-значимых содержаний редких и редкоземельных элементов, минеральных форм нахождения элементов для установления их генезиса и возможности извлечения.

Задачи исследования:

1. Провести исследования содержаний редкоземельных элементов в углях с использованием современной аналитической базы;

2. Установить закономерности распространенности редкоземельных элементов в углях месторождений Центрального Казахстана

3. Определить основные факторы, влияющие на накопление редких и редкоземельных элементов в углях;

4. Установить источники поступления элементов-примесей в угли месторождений Центрального Казахстана;

5. Установить геохимическую специализацию углей главных угольных бассейнов (Карагандинский, Экибастузский, Майкубенский) и месторождений (Шубарколь) Центрального Казахстана на основе определенных средних содержаний элементов-примесей в углях.

6. Оценить перспективы комплексного использования углей Шубаркольского месторождения в том числе для извлечения редкоземельных элементов.

Объектом исследования являются угли месторождений Центрального Казахстана.

Научная новизна:

1. Установлены закономерности распределения и концентрации редкоземельных элементов в углях главных угольных бассейнов (Карагандинский, Экибастузский, Майкубенский) и месторождений (Шубарколь) Центрального Казахстана;

2. Установлена геохимическая специализация углей главных угольных бассейнов Центрального Казахстана в разные эпохи углеобразования, которые сопровождались влиянием различных факторов, определявших накопление элементов-примесей в углях;

3. Показана возможность комплексного использования углей на примере окисленных углей Шубаркольского месторождения, которые характеризуются повышенными концентрациями U, REE, что позволит снизить степень их воздействия на окружающую среду;

Защищаемые научные положения

1. Для углей главных угольных бассейнов (Карагандинский, Экибастузский, Майкубенского) и месторождений (Шубарколь) Центрального Казахстана характерна комплексная геохимическая специализация, которая определяется совокупностью геотектонического фактора, субсинхронного вулканизма, особенностями петрофонда и эпигенетических изменений углей, влияющих на накопление элементов-примесей в углях.

2. Установлено, что одним из источников редкометалльной минерализации углей в мезозойское и кайнозойское время являлись массивы горных пород, которые слагают цепь Кокчетав-Северо-Тянь-Шаньского древнего складчатого сооружения и Центрально-Казахстанского (девонского) вулcano-плутонического пояса на востоке.

3. Показана возможность комплексного использования углей на примере окисленных углей Шубаркольского месторождения, которые характеризуются повышенными концентрациями U, REE, что позволит

снизить степень экологической опасности и получить гуматы, уран и попутные РЗЭ с применением соединений аммония и неорганических кислот в качестве реагентов при кучном выщелачивании.

Практическая значимость. Знание распределения РЗЭ в углях позволит оценить их редкометалльный потенциал. Исследование фоновых и аномальных содержаний элементов-примесей и оценка геохимической специализации угольных бассейнов и месторождений является основой для организации прогнозно-поисковых работ как в пределах угленосных отложений, так и в структурах обрамления, которая позволит решить задачи по реконструкции палеообстановки формирования угленосных формаций и оценить экологическую безопасность.

Полученные на базе современных методов исследований данные, о минеральных формах нахождения элементов-примесей в углях позволят оценить перспективы комплексного использования углей как источника Р и РЗЭ, разработать эффективные методы извлечения редких элементов и усовершенствовать способы обогащения угля.

Результаты исследования внедрены в практику геологоразведочных организаций МД «Центрказнедра» (Приложение 1) и ТОО «GeoTek» (Приложение 2), *в учебный процесс* при проведении лекционных и практических занятий по дисциплине «Геология и геохимия твердых полезных ископаемых» *на кафедре «Геология и разведка месторождений полезных ископаемых», НАО КарТУ.*

Конечным результатом исследований являются установленные закономерности распространения и особенности геохимической специализации углей Центрального Казахстана; основные геологические факторы, влияющие на накопление элементов-примесей.

Личный вклад автора. Состоял в сборе, обработке, систематизации, обобщении и интерпретации фактического материала; в проведении полевых работ с отбором образцов для дальнейших аналитических исследований; в проведении лабораторных исследований на сканирующем электронном микроскопе; в обосновании актуальности научно-исследовательской работы; в изучении геохимии редких элементов; в установлении закономерностей распределения элементов в углях и вмещающих породах Шубаркольского месторождения. На основе полученных автором результатов исследований ведется проект ИРН 08052608 по конкурсу "Молодой ученый" финансируемый Министерством образования и науки Республики Казахстан на 2020-2022 гг., где автор является ответственным исполнителем.

Апробация. Основные положения диссертационной работы докладывались на заседаниях и научно-технических семинарах кафедры "Геология и разведка месторождений полезных ископаемых" Карагандинского технического университета, на техническом совете ТОО "Тәу-Кен Темір", МД "Центрказнедра" (Приложение 3), на международной конференции «Науки о Земле: вчера, сегодня, завтра». – Санкт-Петербург, 2017, на XXIII Международном научном симпозиуме студентов и молодых

ученых имени академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», 2020; на международной научно-практической конференции «Интеграция науки, образования и производства – основы реализации Плана нации» (Сагиновские чтения №11) (2019);

Пройдены научные стажировки в периоды 30.03.2019-14.04.2019 и 10.11.2019-16.11. на базе кафедры «Геоэкологии и геохимии», Института Природных ресурсов, Национального Исследовательского Томского политехнического университета. За время прохождения научной стажировки было принято участие в научном семинаре ведущих ученых ТПУ. Получены консультации по теме диссертации от д.г.-м.н., профессора Арбузова С.И., к.г.-м.н., доцента кафедры ГЭГХ Соктоева Б.Р., к.г.-м.н. Ильенок С.С.. Получены сертификаты об успешном прохождении научных стажировок.

Основные положения диссертационной работы опубликованы в 20 научных трудах, 8 из которых, в изданиях рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, 6– в трудах казахстанских и зарубежных международных конференций, и 6 статьи в журналах входящих в базы Scopus Web of Sciences, 1 патент и 3 свидетельства об интеллектуальной собственности. Вместе с этим результаты работы использованы в монографии "Угли месторождения Шубарколь" и получено свидетельство об интеллектуальной собственности от 4 марта 2021 г.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 202 страницах и состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованных источников, включающего 363 наименований. Диссертация иллюстрирована 67 рисунками и 25 таблицами.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность научным консультантам, доктору технических наук, профессору кафедры ГРМПИ Портнову В.С., доктору геолого-минералогических наук, доценту кафедры ГРМПИ Серых В.И. за помощь в выборе научного направления, помощь в освоении методик расчётов, за научное сопровождение, ценные советы и замечания, а также за поддержку на протяжении всего времени обучения в докторантуре и написания диссертационной работы.

Отдельную благодарность и глубокую признательность автор выражает зарубежному научному консультанту, доктору геолого-минералогических наук, профессору кафедры геоэкологии и геохимии (ГЭГХ) Инженерной школы природных ресурсов ТПУ С. И. Арбузову за ценные рекомендации и научное сопровождение, помощь в организации и проведении аналитических исследований и методическую помощь при выполнении работы, за организацию и помощь в прохождении научных зарубежных стажировок. .

Автор благодарит преподавателей и сотрудников кафедры "Геология и разведка месторождений полезных ископаемых" НАО КарТУ на базе, которой были проведены исследования, получены рекомендации и написана диссертационная работа, а также Парафилова В.И., советника по науке АО "Шубарколь Комир", за содействие в полевых работах, ценные советы и научные консультации. За ценные советы и консультации автор благодарит

к.г.-м.н. Кряжеву Т.В., доктора PhD Копобаеву А.Н., к.г.-м.н. Соктоева Б.Р. (НИ ТПУ), к.г.-м.н. Ильенок С.С.(НИ ТПУ)

Автор благодарит аналитика с.н.с. А.Ф. Судыко МИНОЦ «Урановая геология» при кафедре геоэкологии и геохимии НИ ТПУ, аспиранта кафедры ГЭГХ ТПУ А.В. Вергунова за помощь в проведении лабораторных исследований. За помощь в подготовке проб и проведении атомно-абсорбционного анализа автор благодарен Осиповой Н.А.(НИ ТПУ). Автор выражает благодарность руководству и сотрудникам предприятий ТОО "Геотек" и ТОО "Tau-Ken Temir", на которых были изложены и обсуждены результаты исследований.

ГЛАВА 1 ОСНОВНЫЕ ЭПОХИ УГЛЕНАКОПЛЕНИЯ В ЦЕНТРАЛЬНОМ КАЗАХСТАНЕ И МЕСТОРОЖДЕНИЯ СВЯЗАННЫЕ С НИМИ

Начиная с позднего протерозоя история земной коры эпохами крупных тектонических перестроек делится на несколько тектонических периодов-циклов: байкальский, каледонский, герцинский, киммерийский, альпийский. Каждый из них заканчивается орогеническими движениями соответствующего наименования, проявлявшимися на поверхности Земли неравномерно, несколькими фазами, имеющими различное значение для разных районов.

Связь угленосных формаций и различных типов тектонических структур подчеркивалась неоднократно в работах многих авторов (Ю.А. Жемчужникова, Г.А. Иванова, Г.Ф. Крашенинникова, А.К. Матвеева, Е.О. Погребницкого, Н.М. Страхова, П.П. Тимофеева, Н.И. Погребнова Чекрыжев И.Ю.) [2-16].

Вполне четко выявлена приуроченность известных угольных бассейнов и месторождений к отрицательным структурам древних и молодых платформ, а также орогенных ярусов складчатых областей. Крупное по масштабам углеобразование связано с мощными многопластовыми угленосными формациями, приуроченными к краевым прогибам, возникшим на границах платформенных и геосинклинальных областей, а также к унаследованным прогибам и наложенным впадинам в складчатых областях, образовавшихся на заключительном этапе развития крупных геосинклиналей. Мощные угленосные формации известны в пределах посторогенных, унаследованных и наложенных впадин молодых платформ. С синеклизами древних и частично молодых платформ связаны угленосные формации, характеризующиеся относительно малой мощностью и пониженной угленасыщенностью при значительных площадях их распространения [17-27].

При изучении геохимических показателей углей угольных бассейнов и месторождений Центрального Казахстана и изучении средних содержаний химических элементов в них, целесообразно, наряду с изучением геологических особенностей месторождений, рассмотрение их тектонических условий формирования, их приуроченность к тектоническим структурам. Для этого в первую очередь необходимо рассмотреть тектоническое районирование территории Центрального Казахстана.

1.1 Положение Центрального Казахстана в глобальных структурах

Казахстанские палеозойды являются частью Урало-Монгольского (Центрально-Азиатского) складчатого пояса, охватывая его центральную часть. Доминирующее положение в их структуре занимает каледонский блок Центрального сегмента (Казахстанский составной палеоконтинент), окруженный герцинскими складчатыми сооружениями Урала, Южного Тянь-Шаня, Джунгарии, Восточного Казахстана [28-35]. Основы тектоники этого

региона были заложены в фундаментальных исследованиях Н.Г. Кассина и Н. С. Шатского. В основе тектонических построений Н.Г. Кассина (1931, 1934, 1937) лежит представление о существовании на месте Казахстана докембрийской платформы.

Согласно современным представлениям (Зоненшайн и др., 1990; Моссаковский и др., 1993; Sengor et al., 1993; Berzin, Dobretsov, 1993; Авдеев, 1994; Диденко и др., 1994; Шенгер и др., 1994; Берзин и др., 1994; Печерский, Диденко, 1995; Буслов, 1998; Пучков, 2000; Хаин, 2000; Филиппова и др., 2001; Атлас..., 2002; Windley et al., 2002, 2007; Добрецов, 2003; Смирнов, Коробкин, 2003; Vyukodrov et al., 2003; Добрецов, Буслов, 2007; Xiao et al., 2009; Рязанцев и др., 2009; Дегтярев, 2010а,б; Ермолов, 2010; Буслов, 2011), главные тектонические единицы палеозоид Казахстана были сформированы в позднем докембрии—палеозое в процессе закрытия Палеоазиатского океана в результате конвергенции Восточно-Европейского и Сибирского кратонов и образования суперконтинента Пангея-2. Казахстанские палеозоиды, как это неоднократно указывалось [36–38], представляют собой коллаж разновозрастных геологических структур (рис. 1). С запада и юга они опоясаны Урало-Южно-Тяньшаньской, с северо-востока — Джунгаро-Балхашской позднепалеозойскими складчатыми областями. С востока к ним примыкает Алтае-Саянская складчатая область. Южная часть последней представлена раннепалеозойскими аккреционно-коллизийными комплексами, состоящими из фрагментов позднепротерозойско-кембрийских островных дуг и докембрийских континентальных блоков Гондваны, а северная — позднепротерозойско-палеозойскими окраинно-континентальными образованиями Сибирского континента. Ранние палеозоиды Казахстана и южной части Алтае-Саянской области, а также Монголии объединены в составной Казахстанско-Байкальский континент, разделенный зоной позднепалеозойских сдвигов (Чарский, Иртышский, Северо-Восточный и др.) на две части — Казахстанскую и Байкальскую [39–41].

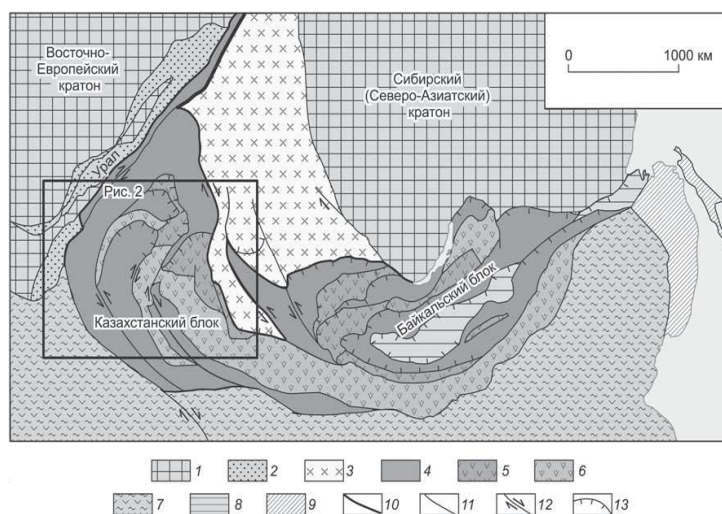


Рис. 1. Схема тектонического районирования Центрально-Азиатского складчатого пояса [39].

1 — докембрийские кратоны; 2 — палеозойские образования пассивной окраины Восточно-Европейского кратона; 3 — венд-палеозойские окраинно-континентальные образования Сибирского (Северо-Азиатского) кратона; 4—7 — Казахстанско-Байкальский составной континент: 4 — аккреционно-коллизийные зоны с докембрийскими микроконтинентами гондванской группы, 5, 6 — венд-раннекембрийская Казахстанско-Тувинно-Монгольская островная дуга: 5 — преимущественно магматические породы, 6 — образования аккреционных призм и преддуговых прогибов; 7 — раннемезозойский аккреционно-коллизийный пояс, содержащий микроконтиненты и континенты гондванского происхождения; 8 — раннемезозойская Монголо-Охотская сутурно-сдвиговая зона; 9 — позднемезозойский аккреционно-коллизийный пояс; 10 — разломные ограничения Казахстанско-Байкальского составного континента; 11 — позднепалеозойские разломы нерасчлененные; 12 — позднепалеозойские и раннемезозойские сдвиги, стрелками показаны направления смещений, 13 — позднепалеозойские и раннемезозойские надвиги.

Казахстанский составной континент формировался в результате активных аккреционных и коллизийных процессов на рубеже среднего—позднего ордовика и представляет собой коллаж микроконтинентов (Кокчетавского, Улутауского, Чуйского, Кендыктасского и более мелких кратонных террейнов) и островных дуг (Степнякской, Божекульской и Чингиз-Тарбагатайской). Этот этап заканчивается мощной коллизией на северной, западной и южной бортовых частях Казахстанского континента с Степнякско-Северо-Тяньшаньской островной дугой, ее амальгамацией с микроконтинентами [29].

В позднем ордовике в пределах Казахстанского континента формируются терригенные и вулканогенные компенсированные осадочные комплексы, которые продолжали свое развитие в силуре. На границах континента с Уральским, Туркестанским и Джунгаро-Балхашским океанами образуются Сакмарская, Тагильская и Восточно-Уральская вулканические островные дуги. Заканчивается тектонический этап внедрением позднеордовикских коллизийных гранитоидов, которые формируют протяженный плутонический пояс, протягивающийся через весь Казахстанский континент. В конце силура происходит коллизия Казахстанского континента с островными дугами Туркестанского и Обь-Зайсанского океанов, что приводит к образованию серо- и красноцветной моласс, а также гранитных поясов в Северном Тянь-Шане и Чингизе. В дальнейшем происходит развитие девонских и каменноугольно-пермских активных окраин составного континента, во внутренних частях формируются раннедевонские рифтогенные вулканогенно-осадочные образования, среднепозднедевонская вулканогенная моласса, позднедевонско-раннекарбоновые рифтогенные осадочно-вулканогенные, шельфовые терригенно-карбонатные толщи и угленосные озерно-болотные осадки, среднепозднекарбоновые обломочные образования бессточных впадин. В пермское время на южной окраине составного Казахстанского континента проявился плюмовый магматизм [42], который по времени совпал с формированием красноцветной молассы и тектонической деструкцией

1.2 Классификация угленосных формаций Центрального Казахстана

Согласно [43] под геодинамической обстановкой углеобразования понимается сложный комплекс коровых и поверхностных условий и процессов, устойчиво возникающий при определенном типе развития и взаимодействия глубинных структур литосферы, имеющий тесную генетическую и пространственную связь с границами плит и активными внутриплитными зонами, накладывающий отпечаток на все свойства формирующегося угленосного бассейна и задающий его положение в латеральных и вертикальных рядах геологических формаций.

Формирование угленосных бассейнов связано с развитием депрессионных структур, возникавших и ныне возникающих в различных геодинамических обстановках. Во многих случаях такие бассейны занимают лишь часть территорий, пребывающих в данное время в определенной геодинамической ситуации. Так, например, угленакопление могло происходить в тыловом прогибе окраины андийского типа или на фронтальной террасе островной дуги. Поэтому название обстановки углеобразования следует уточнять конкретной позицией угле вмещающего прогиба и говорить о геодинамической обстановке тыловодужного окраинно-континентального типа или фронтально-террасовой островодужной обстановке, с названиями которых коррелируют и названия типов угленосных осадочных бассейнов [43].

Существуют несколько генетических классификаций угленосных формаций на основе геотектонических принципов. В последние два десятилетия в связи с принятием и развитием идей новой глобальной тектоники, коллективом ВСЕГЕИ разработана классификация угленосных формаций, основанная на принципах тектоники плит [43].

При систематизации данных о режимах развития континентальной коры сохранены представления о стадийности геодинамических процессов и выделены следующие стадии: 1) конструктивная, когда аккреция мелких континентальных масс приводит к образованию крупного массива; 2) эволюционная, или эпейрогеническая, когда кора пребывает в квазистабильном состоянии; и 3) деструктивная, или рифтогенная, когда континент подвергается распаду на отдельные блоки. Это позволяет наметить и стадийность формирования угленосных бассейнов, увязанную со стадиями цикла Уилсона. Как группы обстановок классифицируются в соответствии с порождающими их геодинамическими режимами (конвергентным, квазистабильным и дивергентным), так и типы бассейнов разделяются на рифтогенные и коллизионные (орогенные, эпейрогенные). При этом группы угленосных бассейнов получают и пространственную

привязку в координатах границ плит. Орогенные бассейны тяготеют к конвергентным границам плит, где выражены субдукционные или коллизионные обстановки. Эпейрогенные бассейны занимают внутренние квазистабильные области континентов, где развиты обстановки формирования широких надрифтовых синеклиз и иных прогибов как следствие поверхностных реакций на медленные глубинные термодинамические изменения. Рифтогенные бассейны локализуются вдоль границ расхождения (дивергенции) плит, где господствуют обстановки пассивных окраин континентов, авлакогенов, линейных трансконтинентальных рифтовых зон, ареальных зон «рассеянного» рифтинга, а также связываются с обстановками коллизии континентальных или с обстановками постколлизионного рифтогенеза [44].

Угленосные бассейны орогенной группы формировались в результате реакции континентальной коры на сближение литосферных плит, являясь элементами их конвергентных палеограниц. В зависимости от пространственного положения бассейнов и характера происходивших при этом геодинамических процессов выделяются следующие основные классификационные типы: бассейны в тыловых и внутренних прогибах активных окраин континентов и островодужных систем; бассейны в остаточных впадинах аккреционно-складчатых областей; бассейны в наложенных впадинах аккреционно-складчатых областей [45].

Фрагмент классификации угленосных формаций в применении к угольным бассейнам Центрального Казахстана приведен на рисунке 2.



Рисунок 2. Фрагмент классификации угленосных формаций в применении к угольным бассейнам Центрального Казахстана (по [43])

Согласно [43-45] в западной части палеозойского Центрально-Азиатского орогенного пояса (ЦАОП) наиболее выражены угленосные бассейны, выполняющие наложенные впадины в аккреционно-складчатых областях (рис.3), к которым отнесены карбоновые Карагандинский и Экибастузский угленосные бассейны Центрального Казахстана.



1—3 — слои: 1 — «базальтовый», 2 — «гранито-гнейсовый», 3 — осадочный; 4 — вулканические аппараты; 5 — углематеринские бассейны; 6 — направление перемещения горных масс.

Рисунок 3. Бассейны, выполняющие наложенные впадины в аккреционно-складчатых областях

К группе эпейрогенных бассейнов отнесены два типа угленосных бассейнов, приуроченных соответственно к синеклизovým прогибам древних платформ и к унаследованным впадинам в пределах аккреционно-складчатых областей доугленосной консолидации. Оба типа характеризуются сильно уплощенной линзовидной формой угленосных комплексов, отсутствием следов раздвиговых деформаций и значительным временным отрывом угленакопления от предшествующих фаз активного тектогенеза на данной территории [43]. Их геодинамическая природа, судя по многим признакам, близка к надрифтовым бассейнам синеклиз, а большинство различий этих двух типов угленосных палеобассейнов можно объяснить различиями структур основания.

Согласно [44-46] Майкубенский угольный бассейн и Шубаркольское месторождение относятся к бассейнам в унаследованных впадинах складчатых областей, поскольку развивались над древними осадочными комплексами, входящими в структурный каркас аккреционно-складчатых областей, и отделены от предшествовавшего им бассейна поверхностями структурного и значительного стратиграфического несогласия (рис.4).

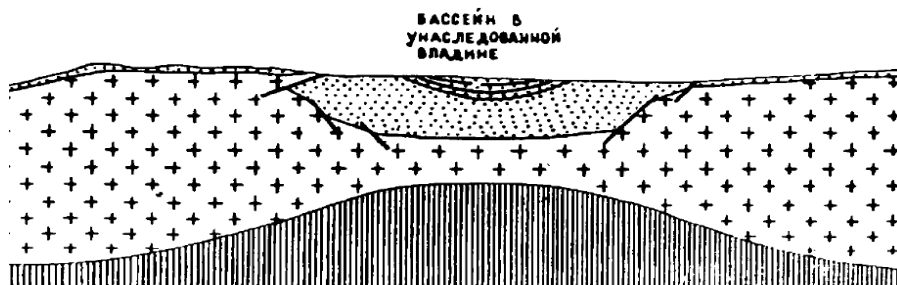


Рисунок 4. Бассейны в унаследованных впадинах в пределах аккреционно-складчатых областей (условные обозначения см.рис.2)

Так, юрская Шубаркольская впадина пространственно и генетически связана с поперечным рифтом девонского краевого вулканоплутонического пояса Центрального Казахстана и с развившимся над ним терригенным бассейном карбона. В других случаях такую связь выявить сложно, и причиной повторного унаследованного прогибания поверхности древнего

осадочного бассейна могло служить уплотнение подстилающих отложений или влияние синхронного тектогенеза на ближайшей конвергентной границе континентальной плиты [43].

Мезозойские, очень часто юрские, бассейны в унаследованных впадинах складчатых областей наследуют орогенные, в том числе угленосные, бассейны западной и центральной частей Урало-Монгольского складчатого пояса: Карагандинский, Печорский, Кузнецкий и другие палеозойские бассейны.

1.3 Основные эпохи углеобразования в Центральном Казахстане и месторождения связанные с ними

Возрастные закономерности проявления углеобразования дополняют и несколько корректируют пространственные связи. Для образования угленосных формаций существенное значение имели возникновение и эволюция растительных форм, появившихся на земной поверхности в нижнем палеозое. Наличие ископаемых углей характерно для всех стратиграфических подразделений от девона до неогена включительно, хотя количественное выражение масштабов углеобразования для различных отрезков геологического времени имеет значительные колебания. Крупные эпохи углеобразования довольно отчетливо связываются с заключительными этапами циклов тектогенеза и отдельных их фаз.

Углеобразование в Казахстане происходило в разных районах в геосинклинальных (девон, ранний карбон), орогенных (девон — пермь) и платформенных (мезозой, кайнозой) условиях. На рисунке 5, показано размещение основных угольных бассейнов и месторождений в различных структурных областях, основными из которых являются области устойчивой и неустойчивой каледонской стабилизации, а также области герцинской стабилизации [47].

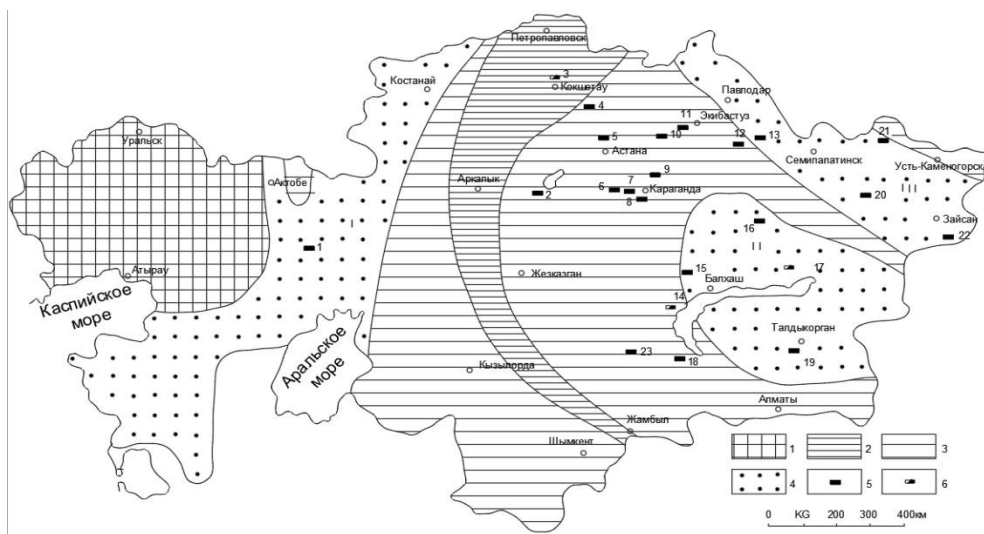


Рисунок 5. Схема размещения палеозойских угольных месторождений Казахстана.

1-допалеозойская платформа (Восточно-Европейская); 2- область полной каледонской стабилизации; 3 - область неполной каледонской стабилизации; 4 - область герцинской стабилизации (геосинклинали: I - Уральская; II - Джунгаро-балхашская; III - Иртыш-зайсанская); 5 - месторождения и бассейны (1-23); 6 - углепроявления.

Месторождения и бассейны: 1 — Берчогур, 2 — Кыпшак, 3 — Кокчетавское, 4 — Яблоновское, 5 — Первомайское, 6 — Завьяловское, 7 — Самарское, 8 — Карагандинский, 9 — Куучеку, 10 — Тениз-Коржункольский, 11 — Экибастузский, 12 — Жамантуз, 13 — Кайнама, 14 — Баласоран, 15 — Акмаясарыколь, 16 — Прибалхашское, 17 — Кулан, 18 — Кемельбек, 19 — Карасай, 20 — Буконь, 21 — Белокаменское, 22 — Кендырлик, 23 — Каракол.

Девонское угленакопление происходило на ограниченных площадях на востоке Центрального Казахстана и представлены небольшими проявлениями с тонкими линзовидными прослоями углей и углистых пород (Айдарлы, Ерейментау и др.), не имеющих практического значения.

В каменноугольную эпоху, особенно в раннем карбоне, углеобразование протекало наиболее интенсивно и практически на всей территории Центрального Казахстана, когда сформировались главные угольные бассейны (Караганда, Экибастуз) и многочисленные месторождения. С этой эпохой связаны первый максимум угленакопления и основные запасы высококачественных коксующихся и энергетических углей.

Второй максимум углеобразования, равнозначный первому, связан с раннесреднеюрской эпохой. В это время в континентальных аллювиально-озерно-болотных условиях сформировались высококачественные, малозольные угли таких бассейнов, как Тургай, Илийский, Майкюбень и др., а также крупные и мелкие месторождения как Шубарколь, Юбилейное и др. К началу поздней юры углеобразование прекратилось, лишь в конце палеогена торфяные болота охватили обширные площади юго-западного, северного и восточного Казахстана. Наиболее крупным бассейном этого возраста является Жыланшыкский, содержащий значительные запасы землистых бурых углей, лигнитов с высоким содержанием германия и других элементов-примесей [46,47].

На территории Центрального Казахстана сосредоточено 3 главных угольных бассейна (Карагандинский, Экибастузский, Майкюбенский, Тургайский) и самостоятельные угольные месторождения (Шубарколь) (рис.6). Их возрастной диапазон варьируется от карбонового до юрского геологических возрастов.



Рисунок 6. Угольные бассейны и месторождения Казахстана

1.2.1 Каменноугольная эпоха угленакопления

В конце позднего девона обширная трансгрессия фаменского моря охватила огромные пространства Казахстана и в спокойных условиях началось накопление мощных толщ карбонатных, реже карбонатно-глинистых осадков. Лишь в некоторых районах Восточного Казахстана образовались не только осадочные, но и вулканогенные толщи [48].

Сходные условия существовали и в турне, хотя площади распространения вулканогенных осадков расширились и охватили не только Восточный, но отчасти и Юго-Восточный Казахстан, а также юго-восточные районы Центрального Казахстана.

К этому времени относится формирование в геосинклинальных условиях раннетурнейских углей берчогурской свиты месторождения Берчогур. В разрезе этой свиты нашла отражение постепенная смена прибрежно-морских условий осадконакопления лагунными, озерными и дельтовыми. Крайняя невыдержанность угольных пластов и малая их мощность свидетельствуют о формировании торфяников в изолированных водоемах и о кратковременности их существования [49].

Ранне-средневизейское (ашлярикское) углеобразование охватило уже значительные площади в Центральном, Юго-Восточном, отчасти Западном Казахстане (рис.7). Оно происходило в пределах области каледонской стабилизации, Джунгаро-Балхашской геосинклинали, а также на юге Уральской геосинклинали (месторождение Берчогур) [49]. Однако интенсивность накопления растительного материала на большей части

указанной площади, за исключением района Карагандинского бассейна, была крайне низкой, в результате чего в верхах ашлярической свиты чаще всего присутствуют лишь углистые породы с редкими, обычно тонкими пластами высокозольных углей. В целом угленосность свиты увеличивается вверх по разрезу.

Верхние угольные пласты ашлярической свиты на востоке Центрального Казахстана (месторождение Акшоки и др.) образовались в лимнических условиях неимевших связь с открытым морем, а западнее в районе Карагандинского бассейна, на востоке Тенизской впадины и в северных районах Центрального Казахстана — в паралических условиях происходившее в водоёмах, имевших связь с открытым морем [50].

В западных районах Тенизской впадины торфонакопления не происходило, а отлагались в основном морские карбонатные осадки.

В начале визея в ряде районов вновь появились очаги вулканизма, вследствие чего в Карагандинском и Экибастузском бассейнах и особенно на месторождениях Прибалхашской и Карасайской групп в разрезе ашлярической и аккудукской свит и теректинских слоев присутствуют туфогенные породы.

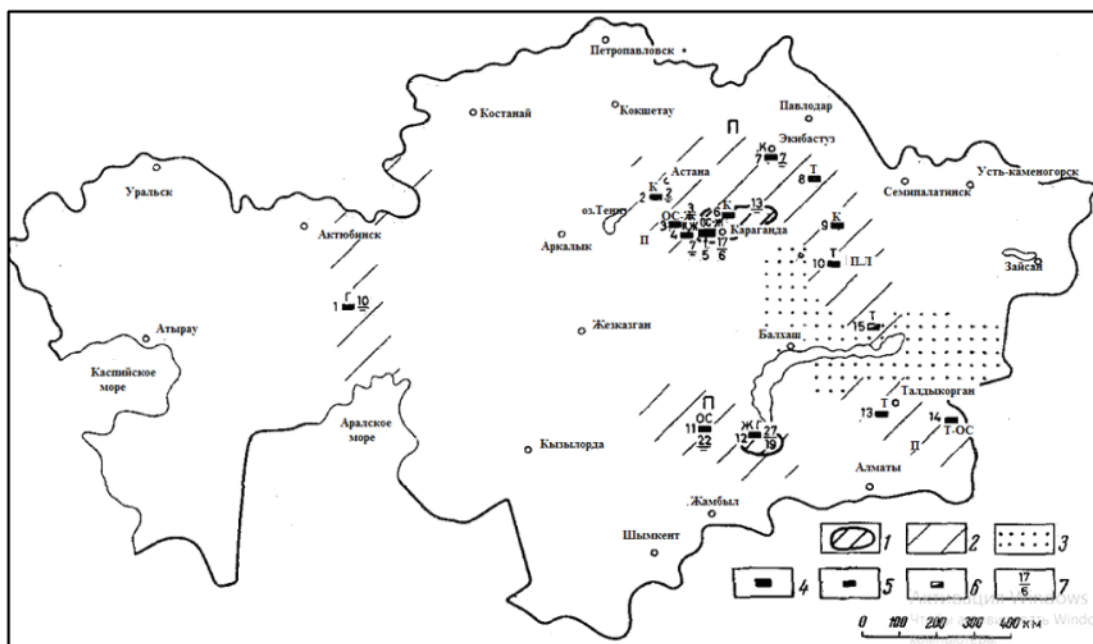


Рисунок 7. Схема раннекарбонового этапа углеобразования в Казахстане

1-Площади со значительной угленосностью; 2 — площади со слабой угленосностью; 3 — площади возможного распространения толщ; 4 — бассейны, крупные месторождения; 5 — месторождения; 6 — углепроявления; 7 — мощность угольной массы: числитель-общая, знаменатель — рабочая в промышленных месторождениях, м. Обстановка Углеобразования: П-паралическая, Л-лимническая. Стадии метаморфизма углей — Т-тощие, ОС-отощено-спекающиеся, К-коксовые, Ж-жирные, Г-газовые.

Месторождения и бассейны: 1 — Берчогур, 2 — Лавлоградское, 3 — Завьяловское, 4 — Самарское, 5 — Карагандинский, 6 — Куучеку, 7 — Экибастузский, 8 — Аякмалайсор, 9 — Акшоки, 10 — Баласоран, 11 — Каракол, 12 — Кулан, 13 — Карасай, 14 — Тышкан, 15 — Кемельбек

В районе Карагандинского бассейна, расположенного в области неполной каледонской стабилизации, в прибрежно-морской обстановке образовалось около 20 зольных угольных пластов, довольно равномерно

распределенных по разрезу ашлярикской свиты. Угли отличаются низким содержанием витренизированного вещества и аттритовым характером растительных остатков, что указывает на преимущественно-аллохтонные условия их накопления. Стадия метаморфизма углей довольно высокая — ОС и К [50].

В северных районах Центрального Казахстана и в Джунгаро-Балхашской геосинклинали (на месторождениях Чингизской и Прибалхашской групп) ашлярикское углеобразование также было слабым. На месторождениях Баласоран, Кемельбек и Акмаясарыколь ашлярикская свита содержит несколько пластов высокометаморфизованных углистых пород. Несколько интенсивнее процессы углеобразования проявились в Западном Прибалхашье в районе месторождений Чуйской группы, расположенных в зоне неполной каледонской стабилизации. Угленакопление приурочивается к межгорным впадинам и прогибам собственно Центрального Казахстана (рисунок 2.2). В Восточном Казахстане в геосинклинальных условиях продолжали накапливаться мощные толщи вулканогенно-осадочных безугольных пород [49,50].

В этот период сформировались угольные пласты карагандинской свиты основных бассейнов Казахстана — Карагандинского, Экибастузского и Тениз-Коржынккольского, а также ряда крупных месторождений [50]. Углеобразование охватило все три главные тектонические области Центрального Казахстана: область полной и неполной каледонской стабилизации и Джунгаро-Балхашскую геосинклираль.

Углеобразование происходило в условиях теплого и влажного климата. Появились новые виды растений-углеобразователей. Наряду с типичной для визе лепидофитовой флорой развитие получили папоротники, птеридоспермовые папоротники, каламиты и немногочисленные представители хвойных.

В районе Карагандинского бассейна образовалось до 20 угольных пластов мощностью 1—8 м, довольно равномерно распределенных поразрезу свиты, имеющей здесь мощность 600—800 м. [49]. Вверх по разрезу упрощается строение пластов, снижается их зольность (от 40—30 до 30—15%), улучшается спекающая способность. Стадии метаморфизма углей ОС, К и Ж, в зоне влияния термального или динамометаморфизма на юге бассейна А, Т и ОС. В пластах карагандинской свиты сосредоточены основные запасы коксующихся и энергетических углей [48-50]. Их разрабатывает большинство шахт бассейна.

В районе уникального Экибастузского бассейна в этот период в лимнических условиях образовался сложный компактный угольный горизонт, достигающий 200 м по мощности. [50]. Угли кларено-

дюреновые, зольные ($A_c - 30-40\%$), слабоспекающиеся, средних стадий метаморфизма.

В Джунгаро-Балхашской геосинклинали в этот период короткое время существовали условия, благоприятные для углеобразования. В разрезе месторождений Баласоран, Акмалайсор и месторождений Карасайской группы в толще вулканогенно-осадочных пород присутствует один или несколько сложных пластов высокометаморфизованного угля, близкого к углистым аргиллитам. В этом районе так же широко проявился термальный метаморфизм.

Конец раннего и начало среднего карбона ознаменовались в Казахстане повсеместным прекращением углеобразования, столь широко проявившегося в визейское и ранненамюрское время.

В Центральном Казахстане в этот период формируются преимущественно в аридных условиях пестроцветные и сероцветные осадки надкарагандинской, кирейской и таскудукской свит, а в Восточном Казахстане — вулканогенно-осадочные отложения кайгенбулакской свиты [51].

Во второй половине среднего карбона вновь возникли условия, благоприятные для угленакопления, хотя площади, где образовывались угли, значительно сократились и сместились на восток — в Павлодарское Прииртышье и Восточный Казахстан [49,50]. В Центральном Казахстане промышленное углеобразование сосредоточилось только в Карагандинском бассейне и в Принуринской группе месторождений.

Таким образом, в среднем и позднем карбоне в пределах описываемой территории существовали две климатические области: обширная субаридная, временами аридная, занимавшая юго-запад, север и в конце периода — восток Центрального Казахстана, и локальная гумидная область, отвечавшая Карагандинскому синклинорию и располагавшаяся в средней части Центрального Казахстана у подножия Тектурмасских гор — передового поднятия Джунгаро-Балхашской геосинклинали. Последними, очевидно, перехватывались влажные северные ветры, что и способствовало произрастанию на площади бассейна пышной растительности, а следовательно, и угленакоплению.

Пермский период характеризовался дальнейшей аридизацией климата, еще большим сокращением площадей углеобразования и дальнейшим смещением их в восточные районы Казахстана (см. рис. 2.2). Климатические зоны в перми протягивались в направлении с северо-запада на юго-восток [48-50]. Западный и значительная часть Центрального Казахстана располагались в аридной зоне, где формировались мощные толщи пестроцветных соленосных и меденосных моласс Жезказганской и Тенизской впадин.

В конце перми произошли геотектонические движения, создавшие современные структуры большинства верхнепалеозойских бассейнов и

месторождений Казахстана. Наступил мезо-кайнозойский платформенный этап геологического развития региона.

1.2.1.1 Карагандинский угольный бассейн

С начала девона и до конца палеозоя в Центральном Казахстане образовался характерный ряд формаций от эффузивно-терригенной (девон), карбонатной (фамен-турней) до терригенной угленосной и красноцветной соленосной формаций (карбон — пермь) [50]. К этому времени относится трансгрессия моря, наступавшего с юго-востока, и накопление в прибрежно-морских условиях песчано-галечных осадков. Вдоль северной окраины бассейна происходит подводное излияние лав. Интенсивность вулканических излияний возрастает, и к середине девонского периода они охватывают всю площадь бассейна.

Угленосные отложения (Карагандинского бассейна) накапливались преимущественно на востоке, когда область краевого прогиба начала испытывать устойчивое погружение, длившееся до конца палеозоя на фоне начавшегося общего поднятия территории Центрального Казахстана [50].

Наиболее древние породы, обрамляющие бассейн, образовались в кембрии. В морских условиях в этот период накапливались песчаноглинистые и карбонатно-кремнистые осадки, которые в дальнейшем были превращены в разнообразные кварциты, яшмы и сланцы. Большая мощность осадков и присутствие в их составе вулканогенных пород указывают на существование геосинклинального режима, завершившегося в конце кембрия интенсивным складкообразованием. Область питания бассейна угленакопления обширная и отличается широким спектром вулканических (дацитовые, диабазовые, диоритовые порфириды, кварцевые порфиры, кварцевые альбитофиры, трахитовые порфиры) и интрузивных пород (грнадиориты, граносиениты, синенит-порфиры, граниты-порфиры) девонского возраста слагающих Центрально-Казахстанский (девонский) вулcano-плутонический комплекс (ВПП). Вулканический материал имеет субаэральное происхождение, но иногда ассоциируется с мелководными отложениями. Одновременно с эволюцией вулканизма межгорные впадины внутри и за пределами пояса заполнялись континентальной молассой: конгломератами, песчаниками и алевролитами, перемежающимися с трахибазальтовыми, трахиандезибазальтовыми, трахидацитовыми и трахириодацитовыми потоками (рис.8) (Серых, 2009).

Следы вулканической деятельности которая протекала субсинхронно с осадконакоплением проявлены также в виде прослоев тонштейнов (специфические тонкие глинистые прослои, преимущественно каолинитового состава) мощностью от 0,5 до 2 см [51,52]. Эти маломощные прослои во всем мире широко используются для корреляции угольных пластов угольных месторождений и бассейнов, характеристики роли вулканизма во время углеобразования, а также для выяснения состава и периодичности продуктов извержения вулканов [53-55] . По данным [56,57] исследовавшим угольные

пласты карагандинской свиты, установлена высокая насыщенность их тоштейнами, среди которых преобладают крупчатые и кристаллические разновидности, мощность которых колеблется от долей миллиметров до 2 см. Также им было установлено что пласт k_1 на шахте им. Горбачева имеет до 20 прослоев тонштейнов, а пласт k_7 - 6 горизонтов тонштейнов.

Одними из первых изучение тонштейнов Карагандинского угольного бассейна провели Ю.К.Гопецкий и А.Н. Петровская (в конце 30-х годов), выделив среди тонштейнов кристаллические и микробобовые разновидности. По мнению данных исследователей, образование этих прослоев происходило хемогенным путем. Эту теорию происхождения тонштейнов разделяли и другие исследователи (Крылова Н.М., Г.К. Хрусталева).

Однако некоторые исследователи придерживались другой точки зрения, рассматривая тонштейны как отложения вулканического пепла. В 1950-х годах (Н.В. Ренгартен, 1954, 1957) установлено наличие вулканогенного материала в виде прослоев пепловых туфов или примеси пепловых частиц в терригенных осадках Карагандинского бассейна. Петрографическое исследование углей позволило сделать вывод, что выпадение и осаждение пепла происходило на больших территориях, при этом пеплом покрывалась, очевидно, вся площадь торфонакопления [56].

В настоящее время вулканогенная природа тонштейнов доказана и уже не дискутируется [58].

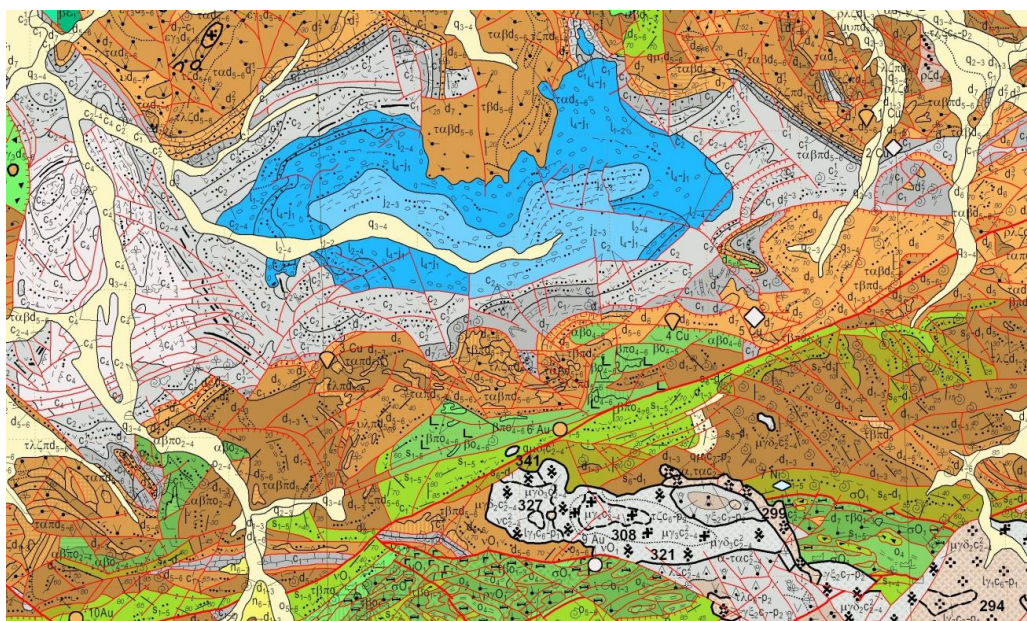


Рисунок 8. Район Карагандинского угольного бассейна. Фрагмент карты листа М-43-В (Серых, Глухан 2007).

Также в обрамлении бассейна имеются мелкие эпитермальные месторождения (Cu, Sb, Hg, Pb, As) (Хаджиконган, Жетымшоки, Пирамида Горнова) ассоциированные с вулканитами и ряд мелких мезотермальных месторождений (Au, Cu, Pb) (Узынмурт, Байгуль, Каштал, Сулу) связанных с гранитоидами, которые также могли послужить источниками поступления данных элементов в угольный пласт.

В орогидрографическом отношении бассейн приурочен к Казахскому мелкосопочнику (Сарыарка) и располагается в средней части бессточного бассейна реки Нуры, который находится в пределах Иртыш-Балхашского водораздела [59].

На территории Карагандинского бассейна принято следующее геолого-промышленное районирование (рис. 9):

1. Карагандинский район с угленосными участками: Промышленный, Майкудукский, Саранский, Дубовский, Алабасский и Талдыкудукский.

2. Шерубайнуринский район с угленосными участками: Северный, Центральный, Каражаро-Шаханский, Нижнесокурский (Молодецкий), Долинский, Южный, Кишкенекольский, Камепайский, Боздонгульский, Сасыккольский.

3. Тентекский район с угленосными участками: Северный, Южный, Дельдельский, Северосасыккольский, Коныртюбинский.

4. Верхнесокурский район с угленосными участками: Кузнецкий, Камыскудукский, Западный, Акжарский.

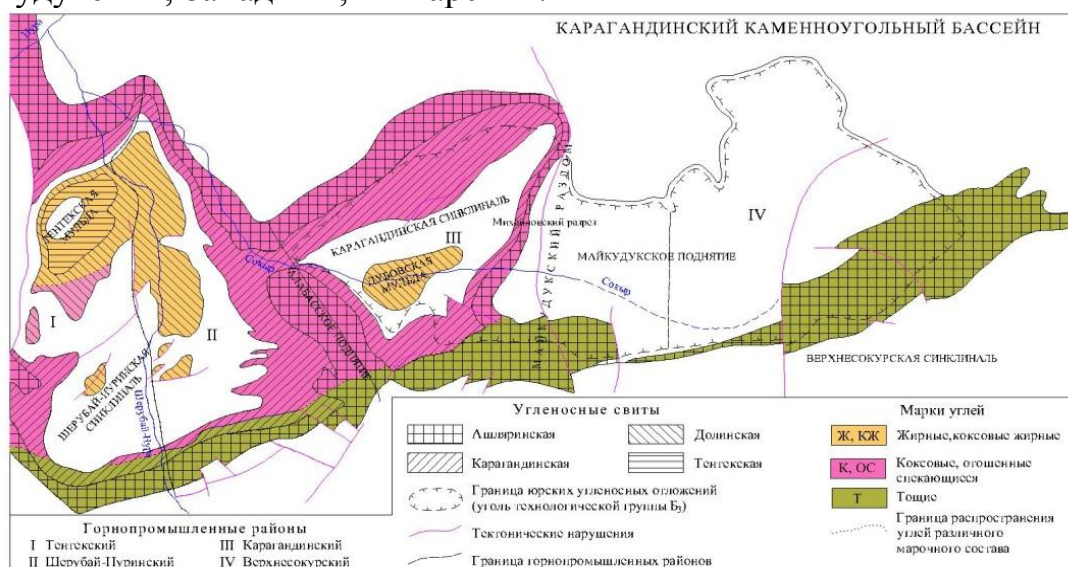


Рисунок 9. Схема Карагандинского угольного бассейна

Угленосными являются карбоновые и юрские отложения. Угленосные отложения карбона, мощностью около 4000 метров, подразделяются на 7 свит: аккудукскую, ашлярикскую, карагандинскую, надкаргаандинскую, долинскую, тентекскую и шаханскую, из которых 4 промышленно-угленосные (ашлярикская, карагандинская, долинская и тентекская) содержат до 80 пластов и пропластов. Суммарная мощность всех угольных пластов около 110м. угленасыщенность свит в целом по бассейну уменьшается с востока на запад и с юга на север. Угли гумусовые, каменные (от газовых до отощенно-спекающихся). Зольность углей изменяется от 10-15 до 25-40% [59-61]. Наиболее зольными являются угли ашлярикской и основной части тентекской свит.

Стратиграфия. В геологическом строении Карагандинского бассейна принимают участие породы кембрийского, ордовикского, силурийского,

девонского, каменноугольного, юрского и кайнозойского возрастов. При этом характерной является четко выраженная зональность фаций, обусловленная принадлежностью северной части к области каледонской складчатости, а южной - к области геосинклинального режима. В зоне сочленения этих областей, проходящей по южной окраине Карагандинского бассейна, приурочена мощная серия вулканогенных пород девона. На эффузивно-обломочной толще девона залегают мощные карбонатные породы фаменского и турнейского ярусов. Выше располагается мощный разрез угленосной формации, представленный сначала прибрежно-морскими, а затем континентальными угленосными отложениями. Более поздние континентальные образования представлены юрскими и кайнозойскими отложениями [59-69].

Аккудукская свита ранневизейского возраста сложена в нижней части аргиллитами, которые вверх по разрезу сменяются алевролитами и песчаниками. К нижней части разреза приурочены прослои туфов и туффитов. Мощность свиты возрастает с запада на восток от 500 до 700 м.

Ашлярикская свита является нижней продуктивной свитой бассейна. Нижней границей является почва пласта a_{20} , верхней - почва пласта k_1 . Свита сложена в основном прибрежно-морскими осадками - песчаниками, алевролитами и аргиллитами с пластами углей, прослоями мергелей и известняков. Мощность свиты возрастает с востока на запад от 300 до 600 м. В том же направлении уменьшается ее угленасыщенность. Возраст отложений раннесредневизейский [59].

Карагандинская свита является второй и основной продуктивной свитой бассейна. Нижней границей ее является почва пласта $k_{1в}$, верхней - кровля пласта k_{20} . Мощность свиты 630- 800 м, увеличивается в южном и западном направлениях. Свита делится на три подсвиты: нижнюю, среднюю и верхнюю. Нижняя подсвита мощностью 130-180 м ограничена кровлей пласта k_5 и представлена аргиллитами, алевролитами с растительными остатками и пластами угля. В подсвите находятся шесть угольных пластов, имеющих сложное строение, значительную мощность и высокую зольность. Средняя подсвита (между пластами k_6 и k_{14}) имеет мощность 340-440 м и выделена в границах от кровли пласта k_3 до почвы пласта k_{15} . В подсвите заключены основные рабочие пласты k_7 , k_{10} , k_{12} , k_{13} , k_{14} и ряд тонких пластов и прослоев (рис.10 б). Верхняя подсвита мощностью 160-200 м выделена между пластами k_{15} и k_{20} и характеризуется уменьшением роли песчаных осадков. В нижней ее части преобладают аргиллиты и алевролиты. В подсвите находится несколько угольных пластов и прослоев, из которых только пласт k_{18} имеет промышленное значение [59].

Надкарагандинская свита залегает стратиграфически выше карагандинской. Ее границами служат: нижней - кровля пласта k_{20} , верхней - почва пласта d_1 . Мощность свиты 600-650 м. Для нее характерно присутствие в средней и верхней частях прослоев пестроцветных пород. Угленосность свиты крайне слабая.

Долинская свита - третья продуктивная свита бассейна. Нижней ее границей является пласт d_1 , верхней - почва пласта t_1 . Мощность свиты 430-560 м. По характеру угленосности свита подразделена на три подсвиты. Нижняя подсвита выделена в интервале угольных пластов d_1 - d_6 (рис. 11а) и имеет мощность 190-310 м.

Тентекская свита - четвертая продуктивная свита бассейна. Нижняя ее граница проведена по почве пласта t_1 , верхняя - по кровле пласта t_{17} . Мощность свиты 515-560 м. Свита по типу угленосности и литолого-фациальным признакам разделена на три подсвиты. Нижняя подсвита мощностью 40-55 м ограничена сверху горизонтом конгломератов, залегающих несогласно выше пласта t_4 . Она представлена озерными аргиллитами и алевролитами. Из четырех угольных пластов рабочее значение имеют пласты t_1 и t_3 (рис. 11б). Средняя подсвита имеет мощность 110-130 м. Она ограничена снизу горизонтом гравелитов, сверху - пластом t_9 . В подсвите наиболее распространены грубообломочные породы кону. сов выноса. Угольные пласты имеют сложное невыдержанное строение. Нижняя часть свиты мощностью 40-55 м представлена аргиллитами и алевролитами. Среди указанных пород залегают четыре угольных пласта t_1 - t_4 . В верхней части разреза свиты (пласты t_5 - t_{17}) угольные пласты в основном неустойчивые, часто теряют рабочую мощность и отличаются значительной минерализацией угольной массы [59].

Шаханская свита венчает разрез угленосной толщи карбона Карагандинского бассейна. Отложения ее сохранились от размыва только в северной части Тентекского района. Нижней границей свиты служит кровля пласта t_{17} . Разрез свиты неоднороден и четко делится на две части. Нижняя часть представлена зеленовато-серыми неслоистыми аргиллитами и алевролитами, Среди них залегают мощные (до 30 м) прослои средне- и крупнозернистых песчаников, гравелитов и мелкогалечных конгломератов с галькой вулканогенных пород. Верхняя часть шаханской свиты сложена красно-бурыми, зеленовато-серыми неслоистыми аргиллитами и

Таким образом, в строении угольной толщи карбона устанавливаются следующие закономерности: в разрезе угленосных отложений выделяются два существенно отличных по характеру осадков и типу угленосности комплекса. Нижняя часть толщи (аккудукская, ашлярикская свиты и нижняя часть карагандинской) представлена прибрежно-морскими отложениями с пластами зольных углей сложного строения. Практически без всякого перерыва эти отложения сменяются прибрежно-континентальными, а затем внутриконтинентальными угленосными осадками с лимническим типом угле- образования. Угольные пласты характеризуются в большинстве своем более простым строением и меньшей зольностью угольной массы по сравнению с пластами паралического углеобразования; в разрезе продуктивной толщи угольные пласты залегают двумя большими группами, соответствующими ашлярикско-карагандинскому и долиноско-тентекскому циклам углеобразования, которые разделены безугольной надкарагандинской

свитой; смена прибрежно-морских отложений континентальными происходит резко и выше угольного пласта K_{35} морские осадки не встречаются. Исключение составляет юго-западная часть бассейна, где горизонты с морской фауной встречаются под угольным пластом K_3 ; угленосность всех свит уменьшается с востока на запад. Мезозойские континентальные терригенные образования отличаются от каменноугольных совершенно иным типом разреза и значительно меньшими мощностями. Они характеризуются фациальной изменчивостью, пестротой состава и ритмичным строением. Саранская свита сложена конгломератами с прослоями песчаников и алевролитов. На северном крыле Карагандинской Впадины конгломераты замещаются тонкозернистыми породами. Мощность свиты от 140 до 230 м. Дубовская свита залегает согласно на саранской, а там, где последняя отсутствует, с угловым несогласием на породах палеозоя. Свита представлена песчаниками, алевролитами, аргиллитами и пластами бурых углей. Только на юго-западе и юго-востоке Карагандинской впадины и на севере Верхне-Сокурской впадины происходит замещение тонкозернистых пород грубообломочными. Мощность свиты возрастает к югу от 50-120 до 190 м. Кумыскудукская свита с размывом залегает на различных горизонтах мезозоя и палеозоя. Для нее характерна значительная фациальная изменчивость. Свита сложена конгломератами, песчаниками, реже - алевролитами и аргиллитами.

Михайловская свита согласно залегает на кумыскудукский. В пределах Карагандинской впадины она сложена преимущественно алевролитами, углистыми аргиллитами и пластами бурых углей. Мощность свиты увеличивается с севера на юг от 180 до 300 м, максимальную мощность свита имеет в Верхне-Сокурском районе.

В Карагандинской впадине свита отличается высокой угленасыщенностью и содержит восемь буроугольных пластов, из которых пласт III мощностью до 21 м отработан Михайловским разрезом, на месте которого ныне расположено Федоровское водохранилище.

Отложения карбона и мезозоя практически на всей площади Карагандинского бассейна перекрыты кайнозойскими песчано-глинистыми образованиями. В долинах рек развиты аллювиальные водоносные песчано-глинистые отложения. Суммарная мощность отложений кайнозоя изменяется от 10 до 100 м.

Палеогеновые отложения сохранились только в западной части Карагандинского бассейна, где они заполняют древние долины рек. На площади развития угленосных отложений они представлены супесями и глинистыми песками мощностью 1-3 м, редко 5 м. На крайнем юго-западе и северо-западе бассейна к палеогену отнесена 20-40-метровая толща песков, гравия и галечника.

Неогеновые отложения представлены аральской и павлодарской свитами. Аральская свита представлена серо-зелеными плотными глинами озерного происхождения мощностью до 60 м. Породы павлодарской свиты развиты

также широко и представлены красно-бурыми загипсованными глинами мощностью 20-35 м. Среди глин встречаются прослой песков.

Четвертичные отложения сплошным чехлом покрывают площадь бассейна и отличаются разнообразным литолого-фациальным составом. К ним относятся аллювиальные, делювиальные, пролювиальные и озерные отложения, которые представлены галечниками, гравием, песками, супесями, глинами и др.

Юрские угли относятся к лимническому типу и являются в основном автохтонными. В дубовское время угленакопление происходит в подвижных сильно обводненных застойных болотах, что способствует образованию малозольных клареновых углей, состоящих из крупных растительных фрагментов, часто структурных.

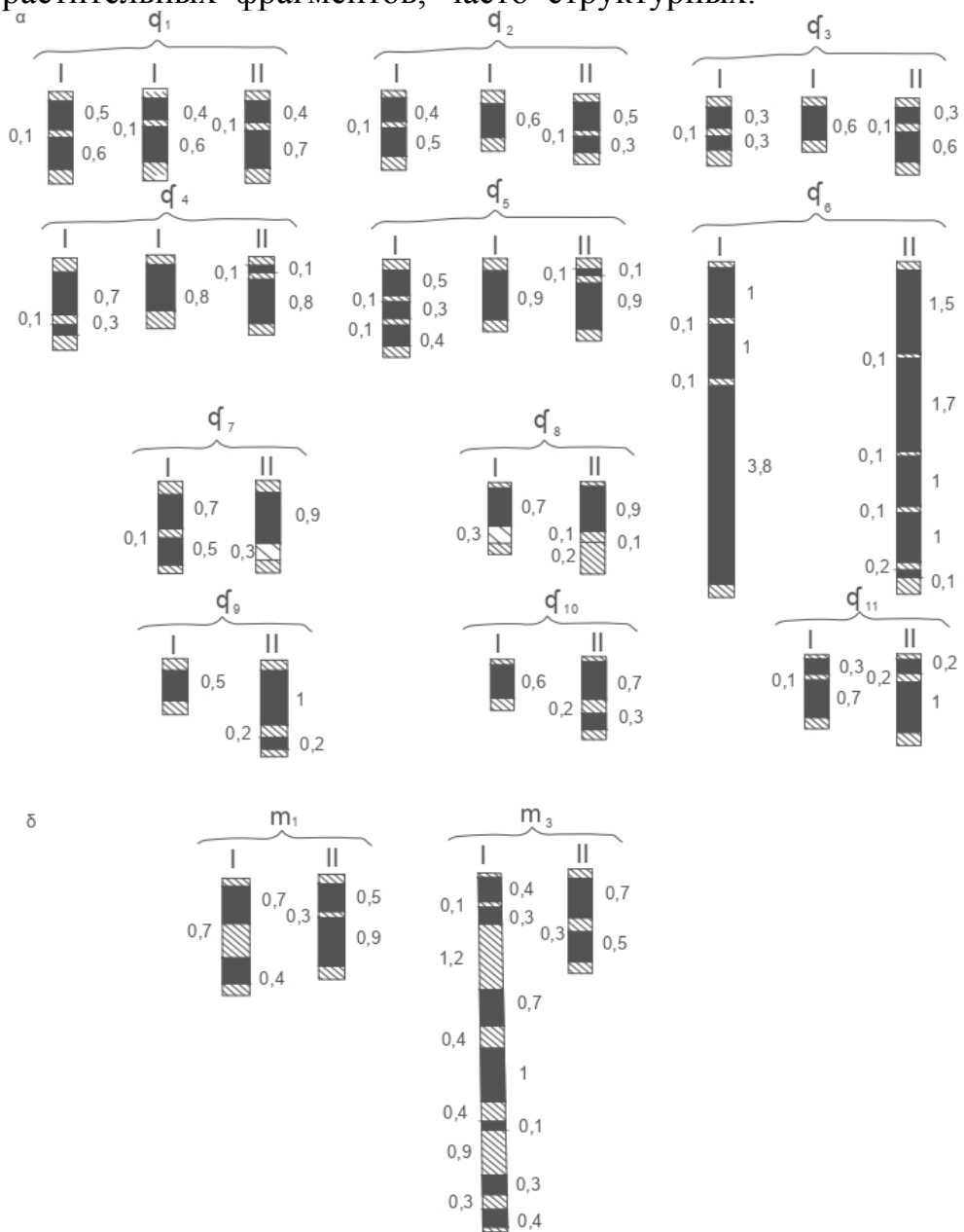


Рисунок 10. Строение рабочих угольных пластов ашлярикской (а) и карагандинской (б) свит в Карагандинском (I) и Чурубай-Нурунском (II) районах (в качестве примера) [62].

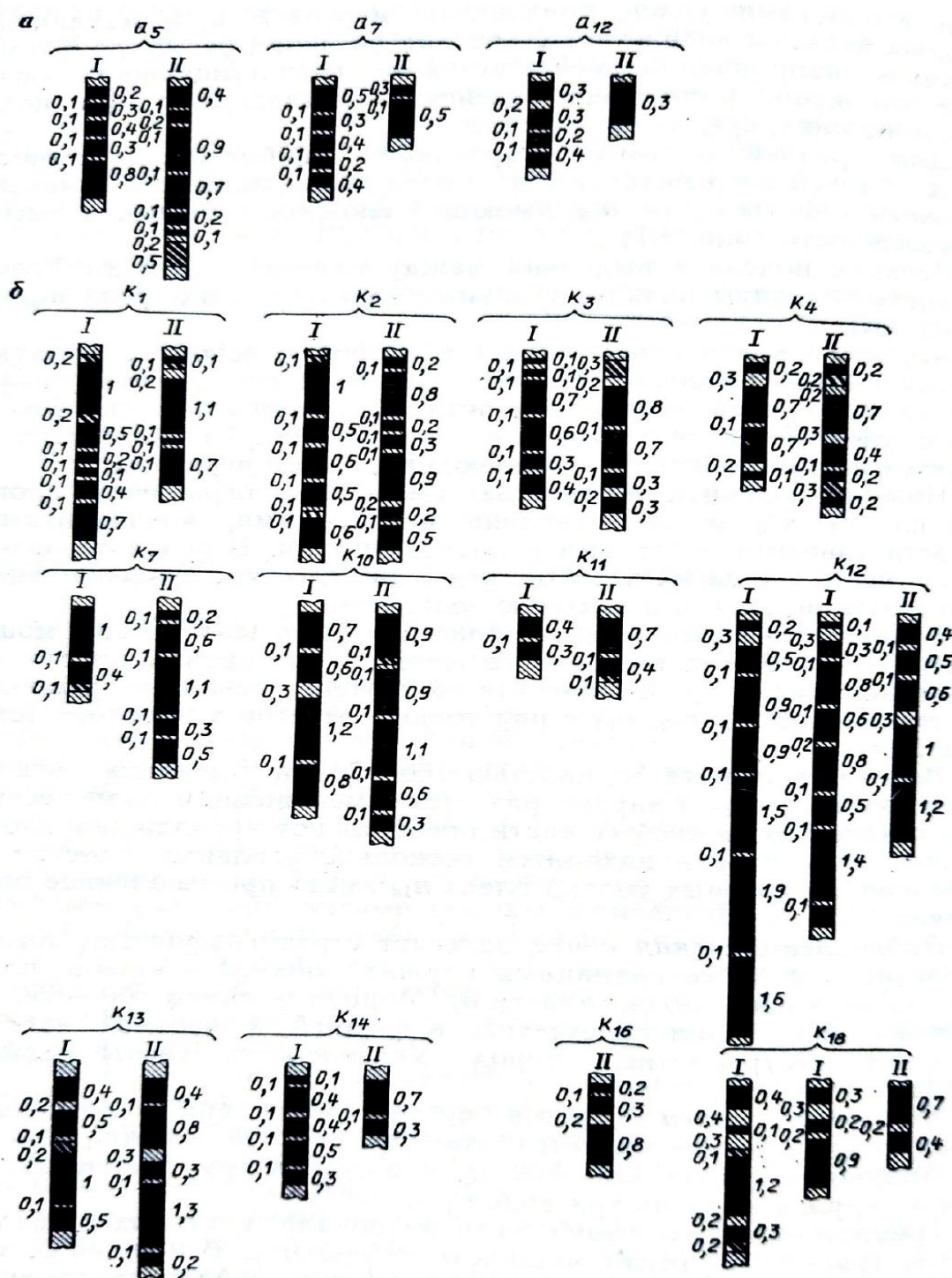


Рисунок 11. Строение рабочих угольных долинской (а) и тентекской (б) свит в Чурубай-Нуринском (I) и Тентекском (II) районах (в качестве примера) [63].

Угленосность. Промышленная угленосность Карагандинского бассейна связана с ашлярикской, карагандинской, долинской и тентекской свитами, которые содержат до 80 угольных пластов и пропластков. Из них 65 пластов имеют рабочую мощность, Суммарная мощность всех угольных пластов составляет в среднем 110 м. Угленосность отдельных свит характеризуется данными, приведенными в таблице 1.

Таблица 1

Угленосность каменноугольных отложений Карагандинского угольного бассейна[49].

Свита	Мощность свиты	Индексы пластов	Число пластов*	Суммарная мощность*, м	Угленосность свиты*, %
Ашлярикская	500-600	a ₁ -a ₂₀	$\frac{20-22}{2-4}$	$\frac{14-20}{2-6}$	$\frac{2,4-3,7}{0,3-1,1}$
Карагандинская	630-800	K ₁ -K ₂₀	$\frac{24-26}{9-15}$	$\frac{26-42}{13-31}$	$\frac{3,5-6,0}{1,4-4,5}$
Долинская	430-560	D ₁ -D ₁₁	$\frac{10-11}{6-9}$	$\frac{14-15}{11-12}$	$\frac{2,9-4,2}{2,3-3,3}$
Тентекская	515-560	T ₁ -T ₁₇	$\frac{16-18}{3-4}$	$\frac{17-18}{32-4}$	$\frac{3,0-3,5}{0,6-1,7}$

Наиболее угленосными и ценными в промышленном отношении являются пласты карагандинской и долинской свит, а также нижние пласты тентекской. Угленосность ашлярикской свиты изучена слабо. Мощность угольных пластов, как и угленосность свиты, в целом по бассейну уменьшается с востока на запад, а в пределах каждого угленосного района - с юга на север. Половина рабочих пластов бассейна (33 из 65) относится к тонким (мощностью 0,7-1,2 м), до 29 пластов имеют среднюю мощность 1,3-3,5 м и лишь три пласта (K₁₀, K₄₂, D₆) мощность более 3,5 м. Обычно угольные пласты имеют сложное строение. Угленосность отложений нижнего мезозоя, связанная с дубовской свитой, максимального значения достигает на западе Карагандинского угленосного района (Дубовское месторождение) и в восточной части Верхне-Сокурского района (Кумыскудукское месторождение). Угольные пласты и пропластки образуют два угольных горизонта, из которых нижний является наиболее выдержанным. На Дубовском месторождении верхний угольный горизонт содержит только пропластки угля, а нижний состоит из пяти обычно невыдержанных пластов сложного строения, достигающих рабочей мощности 2,5-4,5 м на ограниченной площади. На Кумыскудукском месторождении верхний угольный горизонт мощностью 20 м также состоит из маломощных линз угля (0,1-1,5 м), а нижний (мощностью до 40 м) представлен пятью пластами угля мощностью от 2 до 12 м. Коэффициент угленосности достигает максимального значения на Промышленном участке. К западу угленосность всех свит уменьшается в 1,5-2 раза [49].

1.2.1.2 Экибастузский угольный бассейн

Экибастузский бассейн в структурном отношении представляет собой мульду наложенную на раннекаледонские структуры. Экибастузский бассейн приурочен к наложенной мульде, в строении которой принимают участие терригенно-карбонатные отложения D₃fm-C₁v₂. Анализ фаций фаменских

отложений по Центральному Казахстану показал (Серых, 2009), что большинство мульд может быть отнесено к квазиплатформенной стадии.

В обрамлении бассейна наблюдаются *фрагменты гипербазитовых поясов*. Согласно данным (Евсеев Р.Д., Гранкин М.С., Степанец В.Г. и др.) ассоциация пород, рассматриваемая как офиолитовая, датируется интервалом ϵ -O₁, причем наиболее древними считаются гипербазиты (ϵ_1). Ранне-среднеордовикские офиолитовые породы обрамляющие бассейн по южной и юго-восточной сторонам предствалены мафическими и ультрамафическими интрузиями и кремнисто-спилитит-диабазовыми ассоциациями. Мафит-ультрамафический комплекс состоит из серпентинизированных перидотитов, дунитов, габбро, чередующихся с габбро-амфиболитами. Реже встречаются плагиограниты, гранодиориты и диориты. Источниками сидерофильных элементов в углях могли выступать Ni-Co месторождения в обрамлении бассейна угленакопления связанные с вышеупомянутым офиолитовым комплексом.

Геохимический облик структур обрамления бассейна угленакопления определяется преимущественно напластованием известково-щелочных и субщелочных вулканических пород а также продуктами их разрушения. Вулканический материал в структурах обрамления чередуется с морскими осадочными отложениями, указывающими на подводную обстановку извержения, где центры извержений сгруппированы в вулканические пояса (Кендыктинская, Александровская впадины)(рис.12). В вышеупомянутых вулканических поясах преобладают базальты и андезибазальты. Вулканический материал имеет высокий коэффициент эксплозивности и сопровождается с небольшими интрузиями габбро, плагиогранита, граносиенита, диабаз, пироксенита и верлита ранне-среднеордовикского возраста (Серых, 2009) (рис.13) которые могли выступать источником редких металлов.

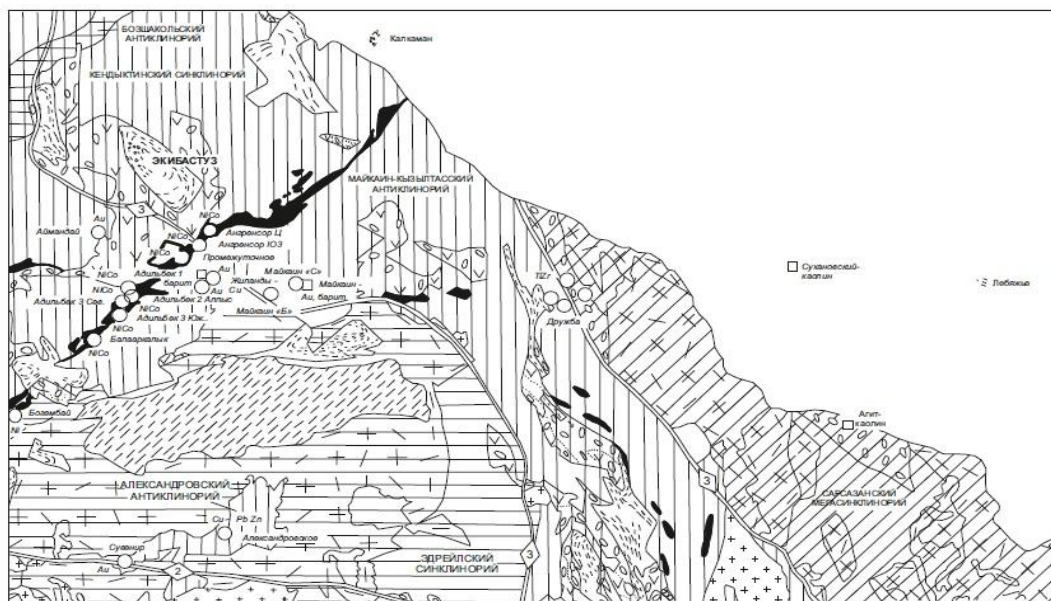


Рисунок 12. Схема основных структур листа М-43-Б

Продукты вулканической деятельности при формировании бассейна представлены в виде прослоев тонштейнов, преимущественно сложенными тремя компонентами: каолининовым кристаллом, полиминеральной цементирующей массой и углистым аргиллитом. В зависимости от преобладания того или иного компонента тонштейны подразделены на три группы: тонштейны в которых преобладают каолининовые кристаллы над другими компонентами, тонштейны в которых превалирующей является тонкощущая полиминеральная масса, цементирующая каолининовые агрегаты, и тонштейны в которых каолининовый агрегат сцементирован углистым аргиллитом [70,71].

Согласно данным (Черновьянц, 1992) в угольном разрезе Богатырь в третьем угольном пласте установлено свыше 200 прослоев тонштейнов, где прослои отмечаются через каждые 40-50см. Выделены 2 структурных типа тонштейнов: крупчатые и кристаллические, где крупчатые приурочены к повешеннозольным частям пласта и углистым аргиллитам, а кристаллические отмечены в чистых угольных пачках.

Также в обрамляющих бассейн структурах имело место отложение граувакк и карбонатных, терригенных и кремнистых пород.

Определенное влияние на металлогенический и геохимический облик региона оказали процессы тектоно-магматической активизации. В пределах района Экибастузского угольного бассейна расположена большая часть Тлеумбетской зоны ТМА (рис. 12). Процессы сопряженной активизации на территории Центрального Казахстана проявлены достаточно мощно и широко, сопровождаясь при этом рудоносными формациями, с которыми связано большинство редкометальных месторождений и рудопроявлений (Серых, 2009). Они могут рассматриваться в качестве источников питания редкоземельными элементами при формировании прилегающих к ним участков угленосных отложений. На современной поверхности зоны активизации выражены посторогенными молассовыми впадинами с широким распространением субщелочных вулканитов.



Рисунок 13. Экибастузский угольный бассейн. Фрагмент карты листа М-43-Б (Серых, Глухан 2007).

В разрезе угленосной толщи карбона Экибастузского бассейна принимают участие следующие свиты: аккудукская (C1v1ak), ашлярикская (C1v1-2ash), экибастузская (C1v3+sek), карабидаикская (C2krb) и акбидаикская (C2ak) (рис.14) [70-75].

В разрезе угленосной толщи Экибастузского бассейна можно выделить два комплекса отложений, которые по условиям осадконакопления и типу угленосности существенно отличны друг от друга. Аккудукская и ашлярикская свиты представлены преимущественно прибрежно-морскими и лагунно-морскими отложениями, содержащими в верхней части паралические угли. Почти без перерыва эти отложения сменяются континентальными угленосными осадками с лимническим типом углеобразования, в которых заключены около 20 пластов и пропластков высокозольных углей. Практически единый продуктивный горизонт образуют наиболее мощные угольные пласты, которые сосредоточены в средней части разреза, а маломощные пласты распределены равномерно по всему разрезу карабидаикской и акбидаикской свит [70].



Рисунок 14. Схема Экибастузского угольного бассейна

Угленосность. Бассейн разбит на 12 разведочных участков (участки 1-10, 12 до гор. ± 0 м, участок 11 до гор.-200 м), три угольных разреза до гор.-200 м: «Северный» (участки 1, 2, 3, 4), «Богатырь» (участки 5, 6, 9, 10), «Восточный» (участки 7, 8, 12) и глубокие горизонты – ниже 200 м [71].

Угленосная толща содержит 4 кондиционных угольных пласта, в которых содержатся все балансовые запасы угля, но в настоящее время отрабатывают только первые три сближенных пласта общей мощностью 160-180 м. Максимальная глубина погружения угольного пласта 1 по кровле 520 м, а максимальная почвы пласта 3 – 700 м. Качество углей рабочих пластов 1- 3 изучено достаточно полно. Угли высокозольные, средняя зольность угольной массы в пределах 43%. Общей закономерностью для бассейна является увеличение зольности вниз по разрезу [70-74].

1.2.2 Юрский этап углеобразования

Мезозойское углеобразование, начавшееся во второй половине триаса, охватило почти всю территорию Казахстана. Ему предшествовал в конце перми — начале триаса длительный период денудации палеозойских пород и затем активизация платформы на площади Тургайского прогиба, Центрального Казахстана и Прииртышья с заложением крупных впадин, в которых в дальнейшем сформировались мощные толщи мезозойских угленосных отложений [48].

Всего на территории Казахстана имели место четыре цикла мезозойского угленакопления. Наиболее ранний относится к нижнему — среднему кейперу. Он проявился в Урало-Каспийском бассейне, где угленосной является курашасайская свита, и в Тургайском бассейне, в пределах которого угли приурочены к нижней подсвите узынкольской свиты [48,76]

Второй цикл мезозойского угленакопления имеет рэтский возраст. Проявился он в Тургайском прогибе и в Зайсанской впадине. В первом случае угленосной является верхняя подсвита бурлукской свиты, во втором — верхний горизонт толагайской свиты. В других районах Казахстана в рэтское время происходило накопление безугольных, чаще всего грубообломочных пород: кызылаканнской свиты в Орском бассейне, низов ащикольской свиты — в Майкюбенском, катусской свиты — в Алакольской впадине, низов шокпакской свиты в районах Каратау, нижних горизонтов безугольных отложений на площади Юбилейного месторождения.

На ранний лейас в Казахстане повсеместно падает перерыв в углеобразовании, который выражен накоплением преимущественно грубообломочных пород в Тургайском, Майкюбенском, Карагандинском, Илийском, Орском, Урало-Каспийском бассейнах, в Алакольской и Зайсанской впадинах, на месторождениях Юбилейном, Ленгер и

Каратауской. Указанные осадки по существу отражают начальный этап развития третьего (лейасового) цикла седиментации.

Уже в среднем лейасе отложение чисто терригенных осадков сменилось накоплением угленосных толщ третьего мезозойского цикла которое продолжалось практически до конца лейаса. Наиболее типично и полно нижнеюрские угленосные осадки представлены в Тургайском, Карагандинском и Майкюбенском бассейнах (соответственно кушмурунской и дубовской свитами, а также верхней частью ащикольской и низами талдыкольской свит), в месторождениях Койтасской группы (дубовской свитой) и на месторождении Ленгер (верхней частью нижней подсвиты ленгерской свиты).

Четвертый мезозойский цикл седиментации наступил с начала доггера. Первый этап — отложение терригенных, часто грубообломочных безугольных пород — приходится на ааленский век. В Урало-Каспийском бассейне эти осадки представлены нижней безугольной частью илекской свиты, в Орском — нижней частью орской свиты, в Тургайском — карагандинской свитой, в Карагандинском — кумыскудукской, в Майкюбенском — возможно верхней частью талдыкольской и низами шоптыкольской, в Илийском — нижней безугольной частью надкаирлганской свиты, в Алакольской впадине, по-видимому, песчано-конгломератовой свитой, на месторождениях Мангышлака — танашинской свитой, Каратау — боролдайской, на месторождении Ленгер — верхней неугленосной подсвитой ленгерской свиты, на Юбилейном — межугольным горизонтом. Из всех указанных бассейнов и месторождений только в Майкюбенском бассейне в осадках этого возраста имеются значительные по мощности угольные пласты, но в целом и здесь угленасыщенность этого горизонта пониженная, а количество конгломератов — повышенное [48].

Формирование среднеюрской угленосной толщи в основных бассейнах и месторождениях Казахстана приходится на байосбат. В Тургайском бассейне она представлена дузбайской свитой, в Карагандинском — михайловской, в Майкюбенском — основной частью шоптыкольской и жиренкольской, в Орском — верхней частью орской и романкольской, в Урало-Каспийском — верхней (угленосной) частью чашканской свиты. При этом в Орском и Майкюбенском бассейнах в позднем доггере отмечается ослабление интенсивности угленакопления (романкольская и жиренкольская свиты). На Мангышлаке основная угленосность приурочена к жарсуйской свите также байосского возраста; отложения бата представлены частью морскими фациями. В южных районах Казахстана (район Каратау, месторождение Ленгер) среднеюрский этап угленакопления не проявился.

В целом среднеюрский этап угленакопления имел такое же широкое распространение и такую же значительную интенсивность, как и раннеюрский. Наиболее крупными месторождениями, образовавшимися в

период среднеюрского угленакопления, являются Шоптыкольское (Майкюбенский бассейн), Михайловское (Карагандинский), Восточно-Уральское (Орский), Орловское, Кызылтальское и Мхатовское (Тургайский), Койтас, Юбилейное, Илийский бассейн, месторождения Урало-Каспийского бассейна (Яйсан, Южный Мартук, Жолдыбай и др.), месторождения Мангышлакской группы. На границе средней и поздней юры угленакопление повсеместно прекратилось.[48,76].

Общность разрезов юрских отложений различных бассейнов свидетельствует о единстве их геологического развития и климатических условий региона. В геотектоническом отношении угольные месторождения Казахстана мезозойского возраста принадлежат к трем различным типам.

Месторождения Тургайского, Карагандинского, Майкюбенского и Орского бассейнов, а также Койтасской группы и Юбилейное сформировались в крупных грабеноподобных впадинах, возникших в период активизации платформы и обычно ограниченных сбросами с одной или с двух сторон. При этом месторождения Тургайского бассейна, Койтасской группы и Юбилейное располагаются в пределах крупных прогибов мезо-кайнозойского возраста, окаймляющих Казахскую складчатость с запада, севера и северо-востока, и образуют крупный (Тургай-Зайсанский) пояс угленакопления, протягивающийся от Аральского моря до оз. Зайсан. Месторождения Карагандинского и Майкюбенского бассейнов находятся внутри Казахской складчатой системы, а Орского бассейна — в пределах Уральской складчатой системы. Все эти бассейны и месторождения характеризуются мощными угольными пластами. Илийский бассейн и месторождения Ленгер, Алаколь, Кендырлик приурочены к крупным межгорным впадинам, весьма характерным для Южного и Юго-Восточного Казахстана, а также для северной части Средней Азии. Они окаймлены горными сооружениями, представляющими собой крупные антиклинории, и испытывали длительное устойчивое погружение в мезозое и кайнозое. Площади угленакопления в их границах были обширными, но интенсивность этого процесса была меньшей, чем в месторождениях предыдущего типа, в связи с чем и мощности пластов здесь значительно ниже. Приближаются ко второму типу месторождения Каратауской и Мангышлакской групп, но они располагаются в пределах участков, испытавших в последующее время поднятия. Кроме того, в Каратау угленосные осадки подверглись метаморфизму и складчатости.

Месторождения Урало-Каспийского бассейна, который отвечает Прикаспийской впадине приурочены здесь к прикупольным мульдам компенсационного характера, развивавшимся параллельно с ростом соляных диапиров. [48].

В Центральном и Северном Казахстане нижнемезозойские угли обычно слагают мощные горизонты, состоящие из ряда пластов

сложного строения. Мощность горизонтов достигает в Карагандинском бассейне 20—30 м, в Майкубенском бассейне и на Юбилейном месторождении 30—60 м, в Тургайском бассейне 100—150 м (месторождения Кушмурун, Эгинсай, Орловское). В прибортовых участках пласты, как правило, выклиниваются, что свидетельствует о сингенетическом прогибании впадин. В Западном Казахстане мощность угольных пластов снижается до 6—3 м в Урало-Каспийском бассейне и до 1 м на месторождениях Мангышлакской группы. В Восточном, Юго-Восточном и Южном Казахстане мощность угольных пластов составляет 1—6 м, редко более.

Угли нижнемезозойского возраста, как правило, бурые, высокой и средней стадий метаморфизма (марки БЗ и В2). На месторождениях Каратауской группы они относятся даже к каменным.

В вещественном составе нижнемезозойских углей преобладают полублестящие клареновые и кларено-дюреновые литотипы. Угли в основном мало- и среднезольные ($A_c = 10—20\%$), лишь в углях Урало-Каспийского бассейна зольность возрастает до 25—35% [48,76].

Большая мощность пластов, часто залегающих вблизи дневной поверхности, позволяет вести на целом ряде месторождений добычу угля открытым способом.

Перспективы выявления новых месторождений нижнемезозойских углей в пределах восточного и северного обрамлений Центрального Казахстана, в Тургайском бассейне и Юго-Восточном Казахстане достаточно велики.

1.2.2.1 Майкубенский угольный бассейн

Майкубенский бассейн объединяет несколько месторождений: Майкубень, Шоптыколь, Сарыколь. Площадь Майкубенского бурогоугольного бассейна находится в зоне постепенного перехода от области типичного мелкосопочника Центрального Казахстана к области равнины Прииртышья, граничащей с западносибирской низменностью [77].

Бассейн представляет собой пологоувалистую холмистую равнину, пересечённую речными долинами вытянутыми в широтном направлении (рис.14).

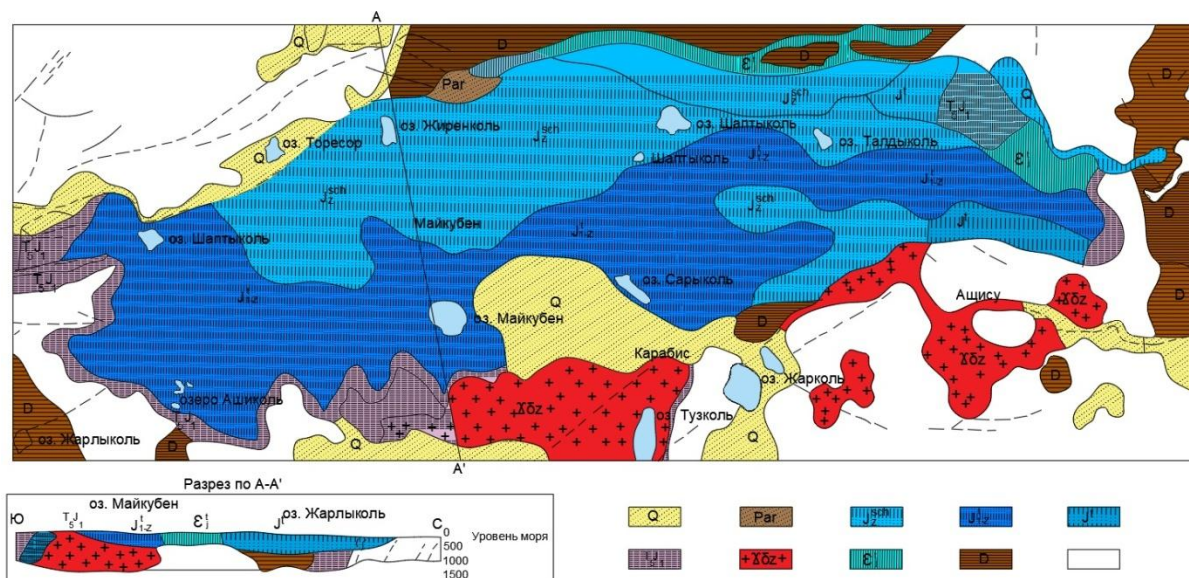


Рисунок 14. Геологическая карта Майкубенского угольного бассейна

1— современные отложения; 2 — нижний олигоцен; 3— шоптыкульская свита; 4— талдыкульская свита; 5 — сарыкульская свита; 6 — свита базального конгломерата; 7 — ранневарисский интрузивный комплекс; 8 — турнейский ярус; 9 — девонские отложения; 10 — додевонские отложения

Геологическое строение и угленосность бассейна представляет собой мезозойские отложения подразделяются на 4 свиты (снизу вверх): Ащикольскую, Талдыкольскую, Шоптыкольскую, Жиренкольскую.

Общая мощность мезозойских отложений составляет –1000м, а мощность отдельных свит составляет: Ащикольская –200-750м (пласт I-A-IV-A); Талдыкольская-170-340м (I-T-IV-T); Шоптыкольская –190-290м (I-III, II-III); Жиренкольская на 100м (I-Ж-II-Ж). На Шоптыкольском месторождении суммарная мощность угля в горизонтах (I-III, II- III) - 50-60м [77].

Все угольные горизонты характеризуются сложным строением хорошей выдержанностью по простиранию и резким изменением на коротких расстояниях мощности и строения.

Угли Майкубенского месторождения являются высоко метаморфизованными, гумусовыми. Массовая доля рабочей влаги в пластах колеблется от 16%-23% и в среднем составляет 19%.

Зольность углей в естественном состоянии колеблется в среднем по пластам от 18,3-28,7%. Но в связи со сложным строением угольных пластов засорение при добыче угля породными прослоями значительно и составляет 7-8%.поэтому товарная зольность угля превышает зольность по угольным пачкам пласта на 6-8%. Обращает внимание высокое содержание (24-32%) в золе углей компонента Al_2O_3 . Поэтому не исключена возможность использования для производства глинозёма [77].



Рисунок 3.2.2 Майкубенский угольный бассейн.
Фрагмент карты листа М-43-Б (Серых, Глухан 2007).

Геохимический облик структур обрамления весьма разнообразен. В южной и юго-восточной части интрузивные породы различного состава: плагиогранодиориты, К-Na сиенограниты, Na граносиениты, лейкогранитовый и щелочной аляскиты. Геохимической особенностью щелочно-гранитоидных пород является их контрастная обогащенность литофильными и рядом других элементов, которые в дальнейшем могли мигрировать в угольный пласт грунтовыми и поверхностными водами.

Вулканические комплексы (Александровский антиклинорий) (рис. 11.) расположенные по юго-западной и западной границам угленосного бассейна представлены большим количеством субщелочных пород – трахибазальтов, трахиандезитов и трахидацитов с высоким содержанием калия. В полях развития вулканогенных пород широко проявлены мелкие месторождения, а иногда и средние месторождения, разрушение которых могло привести к накоплению многих химических элементов в бассейн угленакопления. В качестве источников питания редкоземельными элементами могли выступать Баянаульская и Тлеумбетская зоны тектоно-магматической активизации также повлиявшие на металлогенический и геохимический облик региона.

1.2.2.2 Месторождение Шубарколь

Шубаркольское месторождение представляет собой ассиметричную мульду, вытянутую в субширотном направлении с наибольшими размерами осей 15,0 и 6,5 км и максимальным погружением почвы Нижнего угольного горизонта до 250м (Рис.15.) Внутреннее строение мульды является простым с углами падения $3\div 5^\circ$. На выходах угольных горизонтов на северо-западе и юге месторождения их углы падения увеличиваются до $20+ 40^\circ$ [78-86].

Промышленная угленосность месторождения приурочена к нижней части разреза юрских отложений и содержит три угольных горизонта:

Верхний, Средний и Нижний. Наибольший интерес представляет Верхний горизонт, принятый для открытой разработки. Менее мощные и неvyдержанные Средний и Нижний горизонты намечаются к отработке подземным способом [78,79].

В геологическом строении месторождения принимают участие терригенно-карбонатные отложения верхнего девона и нижнего карбона, терригенные породы средневерхнекаменноугольного возраста (палеозойские отложения), а также рыхлые продукты выветривания мезозоя и рыхлые отложения кайнозоя (рис.16) [78-87].

Девонская система представлена отложениями фаменского яруса, сложенного карбонатными породами местеровского и сульфидового горизонтов [80-87].

Каменноугольная система представлена морскими карбонатными и терригенными отложениями общей мощностью до 6000 м. Нижнюю четвертичную часть системы по мощности до 1150 м занимают известняки. Верхний отдел мощностью до 800 м и средний отдел мощностью до 1500 м представлены, в основном, песчаниками, алевролитами, аргиллитами [80-87].

Мезозойские отложения представлены породами юрской системы мелко- и грубозернистыми песчаниками, алевролитами, аргиллитами, углистыми породами и углями. Слои конгломератов здесь маломощны и единичны. Мощность юрских отложений 250-280 м [80-87].

Породы кайнозойского возраста, состоящие из неогеновых и четвертичных отложений имеют значительное распространение и встречаются на всей площади месторождения. Неогеновые отложения мощностью от 0 до 30 м представлены монтморилонитовыми пластичными глинами с включением гипса, бобовинами железомарганцевого состава и каолина [80-87].

Четвертичные отложения представлены овражным аллювием (песками, суглинками, гравием), пойменными накоплениями и делювиальными щебенисто-пылеватými суглинками. Мощность отложений составляет 5-8 м.

В тектоническом отношении Шубаркольское месторождение юрских углей приурочено к центральной части Сарысу-Тенизского поднятия крупной тектонической структуры Западной части Центрального Казахстана [80-87].

Месторождение представляет собой ассиметричную мульду, выгнутую в субширотном направлении с наибольшими размерами осей 15,0 и 6,5 км площадью 702 км [80,81,87].

Максимальное погружение угленосных отложений составляет порядка 250 м. Наибольшие углы падения угленосной толщи от 10-25° до 30-35° на выходах угольных горизонтов - на севере и юге месторождения. Наиболее крутыми являются северозападная и юго-восточная части [80,81,87].

Западное и восточное крылья залегают более полого (10-20°). Внутреннее строение мульды является простым с углами падения 3-5°. Дизъюнктивных нарушений в ее пределах не установлено [80,81,87].



Рисунок 15. Шубаркольское месторождение. Карта выходов угольных пластов [80,81,87]

Промышленная угленосность месторождения приурочена к нижней части разреза юрских отложений и содержит три угольных горизонта Верхний, Средний и Нижний. Наибольший интерес представляет Верхний угольный горизонт он имеет в мульде повсеместное распространение, является наиболее мощным, устойчивым, имеет сравнительно простое строение и принят для открытой разработки [80-87].

Площадь с наиболее простым строением тянется 1,5-2,0 – километровой полосой от северо-западного замка мульды по северному крылу складки до разведочной линии 10 и относится к узлу угленакопления.

В его пределах четко выделяется центр угленакопления, где горизонт представляет собой единую монолитную залежь с эпизодически усложняющимся в отдельных выработках строением. В центре угленакопления просматривается деление горизонта на два угольных пласта 2В и 1В[80,81,87].

Пласт 2В распространен на 60% площади месторождения и является самым мощным в горизонте (до 22 м). Он сложен 3-5 угольными пачками мощностью 0,4-8,0 м, разделенными преимущественно тонкими прослоями аргиллитов и алевролитов (0,03-0,50 м).

Пласт 1В прослеживается 2,5-3,0 – километровой полосой с юго-запада на северо-восток в центральной части мульды. Мощность пласта 6-9 м и сложен 1-2 пачками угля в западной части месторождения и 2-5-ю в восточной. В южном направлении происходит увеличение количества угольных пачек и наблюдается закономерное уменьшение рабочей мощности пласта. Пласт, отнесен к выдержанным. Характеристики пластов угля Верхнего горизонта Шубаркольского месторождения приведена в табл.2 [80,81,87].

Система	Отдел	Ярус, подъярус	Свита, подсвита	Индекс	Условное обозначение	Мощность	Характеристика пород
Четвертичная				Q			конгломераты, галечники, лессовидные суглинки
				N_2^3 Q_1		1,0-1,5	лессовидные суглинки, глины, песок
Неоген	Мiocен			N_1		5-30	галечники, пески, глины зеленые, бурые
Палеоген	Оligocen			P_3^2		20	кварцевые пески, алевролиты, глины
Юрская	Нижний			Y_1		280-330	песчаники, алевролиты, аргиллиты, сажи, угольные горизонты
Каменноугольная	Верхний		Дзезказганская	C_3dz_2		300-1100	конгломераты, песчаники, алевролиты бурого и серого цветов, 3 горизонта кирпично-красных туфо-песчаников
				C_3dz_1		200-250	конгломераты, красные и серые песчаники, алевролиты, 1 горизонт красного туфо-песчаника
	Средний		Токудукская Верхняя	C_2tS_2		300	песчаники и алевролиты красноцветные, кремни, пепловые туфы, туфо-песчаники
				C_2tS_1		350-400	красные и серые песчаники и алевролиты, с прослоями кремней. Фауна остракод, фораминифер. Споры и пыльца
	Нижний	Визейский		C_1V_3		200	известняки, песчаники, алевролиты с фауной брахиопод
				C_1V_{1-2}		420-550	известняки, мергели, переслаивающиеся с зеленоцветными песчаниками, алевролитами, брахиоподы
		Турнейский Верхний		C_1t_2		300-350	кремнистые известняки, мергели, аргиллиты, туфиты
				C_1t_1		350-400	серые органогенные известняки, доломитизированные известняки, мергели, остатки брахиопод, мшаник, остракод
Девонская	Верхний	Фаменский		D_3f_m		400-500	известняки серые, массивные узловатые. Остатки створок брахиопод

Рисунок 16. Стратиграфическая разрез Шубаркольского месторождения [80,87]

Таблица 2

Характеристика пластов угля Верхнего горизонта
Шубаркольского месторождения [80,81,87]

угольные пласты	Мощность пласта, м от - до средняя		Распространение, %			Степень выдержанности
	горная масса	угольная масса	рабочей площади к общей по пластам	от площади горизонта	от запасов по горизонту	
1	2	3	4	5	6	7
Западный участок						

1	2	3	4	5	6	7
2B	16,90-21,96 19,12	16,30-20,84 18,58	100	20	61	выдержанный
2B2+3+4	12,75-21,96 14,16	11,68-21,13 13,57	100	2	3	относительно выдержанный
2B ₄	5,37-6,45 5,92	5,12-6,25 5,71	100	1	1	относительно выдержанный
2B3	1,30-3,21 2,04	1,10-3,21 1,78	81	2	0,3	невыдержанный
2B2	1,05-4,44 2,75	1,0-3,54 2,27	44	2	0,2	невыдержанный
2B ₁	1,0-1,45 1,17	0,75-1,35 1,08	15	3	0,2	невыдержанный
1B	8,30-11,96 10,71	6,63-11,16 9,75	100	10	16	выдержанный
	4,82-7,85 6,63	4,72-7,50 6,40	100	14	14	выдержанный
	1,03-5,05 2,47	0,98-4,15 2,37	82	14	4	относительно выдержанный
Bo	-	-	-	-	-	невыдержанный
Центральный участок						
2B	12,75-12,91 18,06	11,68-21,13 17,31	100	33	51	выдержанный
2B2+3+4	9,42-15,35 13,13	7,42-15,11 12,63	100	6	7	относительно выдержанный
2B ₄	1,00-5,80 3,89	0,85-5,80 3,55	90	2	4	относительно выдержанный
3B3	1,00-5,49 2,08	0,70-5,16 1,98	54	16	1	невыдержанный
2B2	1,08-4,70 2,80	0,74-3,83 2,52	66	16	2	невыдержанный

Повсеместно над Верхним угольным горизонтом залегает комплекс пород, часть которых по своим свойствам соответствует горючим сланцам. Мощность этого комплекса колеблется от 1,10 м до 7,65 м. В нем пачки горючих сланцев переслаиваются с углем, углистыми породами: аргиллитами и алевролитами. Суммарная мощность последних часто превышает мощности пачек горючих сланцев. По внешнему виду горючие сланцы желтовато-белые, серовато-коричневые, темно-коричневые и черные. По текстурным особенностям различаются массивные, полосчатые, вследствие неодинаковой насыщенности органикой и плитчатые. Горючие сланцы Шубаркольского месторождения характеризуются низким содержанием органических веществ и низкой теплотой сгорания. Запасы горючих сланцев (горная масса) подсчитанные в 1987 году в количестве 409 млн.т со средней низшей теплотой сгорания 7,2 МДж/кг отнесены к категории С2. Учитывая низкое качество и отсутствие потребности в горючих сланцах, ГКЗ СССР (Протокол №2211-К от 29.05.1987г.) принято решение о нецелесообразности утверждения кондиций для горючих сланцев и подсчета их запасов. При разработке угольных пластов, горючие сланцы

добываются селективно, складироваться отдельно, засыпаются глинистым материалом с целью недопущения их самовозгорания [80,81,87].

Средний угольный горизонт – наименее мощный и представлен 3-7 метровой угольной залежью, с изменяющимися мощностью и строением. Монолитное строение залежь имеет на 1/3 площади месторождения (северная часть). Узел угленакопления располагается в западной – замковой части структуры и представляет собой площадь 1,0х1,0 км. Пласт сложен 3-7 угольными пачками мощностью 0,05-0,70 м, разделенными тонкими прослоями (0,05-0,30 м). Рабочая мощность горизонта составляет 3,7-4,1 метра. Нижний угольный горизонт представляет собой 25-40 – метровую угольную залежь очень сложного строения. Слагающие горизонт пласты преимущественно тонкие, очень изменчивые по мощности и строению [80,87].

Разработка Среднего и Нижнего горизонтов в перспективе намечается подземным способом [80,87].

На юге, юго-западе и юго-востоке обрамления угольного месторождения распространены плутонические породы различного состава: гранодиориты и кварцевые диориты, граниты, лейкограниты, аляскиты. которые могут выступать как источник литофильных редких металлов.

На юге, востоке и западе распространены разновозрастные, преимущественно девонские, вулканогенные отложения неоднородные по составу от риолитов до андезитбазальтов и базальтов. С вулканитами в районе связаны проявления полиметаллов гидротермальной природы (рис.17).



Рисунок 17. Геологическая карта района месторождения Шубарколь

В непосредственной близости от Шубаркольской мульды, которая сложена преимущественно терригенной угленосной толщей, находятся терригенно-

карбонатные отложения карбона, которые обеднены основным спектром металлов.

Определенный опечаток на формирование геохимического облика угленосных отложений Шубаркольского месторождения наложили гипергенные процессы, которые обусловили накопление в углях в зонах выхода пластов под наносы высокие концентрации U, Th, REE, Hf, Sc, Zr, Ta.

ВЫВОДЫ ПО ПЕРВОЙ ГЛАВЕ:

1. Пространственное положение бассейнов Центрального Казахстана и характер происходивших при этом геодинамических процессов Карагандинского и Экибастузского угленосных бассейнов относятся к наложенным впадинам в аккреционно-складчатых областях, что определило большую мощность толщи угленосных горизонтов, высокую зольность углей Майкубенский угольный бассейн и Шубаркольское месторождение относятся к бассейнам в унаследованных впадинах складчатых областей.

2. По интенсивности протекания углеобразования в Центральном Казахстане можно выделить наиболее активные временные периоды с которыми связаны основные угольные бассейны и месторождения: палеозойский (Карагандинский, Экибастузский бассейны) и мезозойский (Майкубенский бассейн, Шубаркольское месторождение). Отличительной особенностью палеозойской эпохи угленакопления является вулканическая деятельность, субсинхронная с угленакоплением, продукты которой проявлены в угольных отложениях в виде прослоев тонштейнов, состав которых преимущественно каолинитовый в Экибастузском и Карагандинском угольном бассейнах. с тонштейнами связаны повышенные концентрации РЗМ и других характерных для вулканитов элементов Hg, etc.

4. Область питания Карагандинского бассейна угленакопления обширная и отличается широким спектром вулканических (дацитовые, диабазовые, диоритовые порфириды, кварцевые порфиры, кварцевые альбитофиры, трахитовые порфиры) и интрузивных пород (грнаодиориты, граносиениты, синенит-порфиры, гранит-порфиры) девонского возраста слагающих Центрально-Казахстанский (девонский) вулcano-плутонический комплекс (ВПП). Также в обрамлении бассейна имеются эпитермальные месторождения (Cu, Sb, Hg, Pb, As) ассоциированные с вулканитами, которые также могли послужить источниками поступления данных элементов в угольный пласт.

5. Геохимический облик структур обрамления Экибастузского бассейна угленакопления определяется преимущественно напластованием известково-щелочных и субщелочных вулканических пород а также продуктами их разрушения. Вулканический материал в структурах обрамления чередуется с морскими осадочными отложениями, указывающими на подводную обстановку извержения, где центры извержений сгруппированы в вулканические пояса.

6. В южной и юго-восточной части обрамления Майкубенского угольного бассейна участвуют интрузивные породы различного состава: плагиогранодиориты, К-Na сиенограниты, Na граносиениты, лейкогранитовый и щелочной аляскиты. Вулканические комплексы по юго-западной и западной границам угленосного бассейна представлены большим количеством субщелочных пород – трахибазальтов, трахиандезитов и трахидацитов с высоким содержанием калия. В полях развития вулканогенных пород широко проявлены мелкие месторождения, а иногда и средние месторождения, разрушение которых привело к накоплению химических элементов в бассейн угленакопления.

7. На юге, юго-западе и юго-востоке обрамления Шубаркольского угольного месторождения распространены плутонические породы различного состава: гранодиориты и кварцевые диориты, граниты, лейкограниты, аляскиты, которые служат источником литофильных редких металлов. Гипергенные процессы обусловили накопление в углях в зонах выхода пластов под наносы высокие концентрации U, Th, REE, Hf, Sc, Zr, Ta.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ И ИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ФОРМ В УГЛЯХ

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

В основу выполненных исследований были положены рекомендации, изложенные в «Инструкция по изучению и оценке попутных твердых полезных ископаемых и компонентов при разведке месторождений угля и горючих сланцев» (1987), а также опыт зарубежных исследователей в области угольной геохимии [88-97].

2.1 Опробование угленосных отложений

Большой спектр решаемых задач и неодинаковая доступность угольных пластов для исследования обусловили необходимость применения различных методов опробования: бороздового, валового и кернового. Отбор представительных проб и материала для проведения аналитических исследований необходим для определения форм нахождения элементов и получения достоверной оценки содержания элементов в угольных пластах и углевмещающих породах [98].

В процессе работы были опробованы пробы углей месторождения Шубарколь валовым методом на участках Центральный, Западный на горизонтах 2В, 1В, 1В2; а также на участке Восточный по четырем скважинам западного отвала были отобраны пробы выветрелого угля из зоны повышенного содержания урана (схема отбора проб на рис. 18). Такая схема опробования определена из необходимости сравнения химического состава, особенностей распространенности Р и РЗЭ в углях, а также минеральных форм нахождения в неокисленных и окисленных, выветрелых углях. Были опробованы и изучены угли и углевмещающие породы Шубаркольского месторождения. Подготовка проб для аналитических исследований во всех случаях осуществлялась по стандартной методике сушку в естественных условиях, дробление, квартование и истирание в отделении Геологии инженерной школы природных ресурсов Томского политехнического университета во время прохождения зарубежной стажировки в период с 30.03.2019-14.04.2019 [93-95].

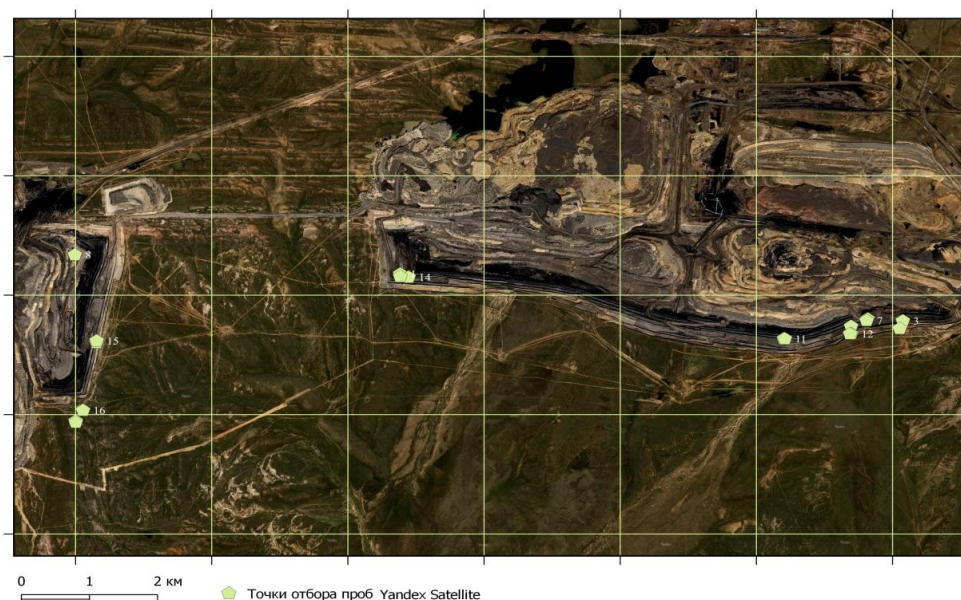


Рисунок 18. Схема отбора проб на Шубаркольском месторождении

2.2 Методы определения редких элементов в углях

Комплекс исследований был выбран исходя из поставленных задач на определение содержаний элементов примесей в пробах угля и породных прослоев, минерального состава породных прослоев, минеральных форм нахождения элементов-примесей в углях.

При проведении исследований атомно-абсорбционного анализа методом «холодного пара» производилось истирание на виброистирателе производства ВИМС «ИВ Микро» (рисунок 19) до 200 меш (74 мкм) с соблюдением всех необходимых мер, исключающих их техногенное загрязнение. Подготовленные пробы перемешивались, квартовались, делились пополам. Половина пробы оставлялась в качестве дубликата на кафедре ГРМПИ, другая половина отсылалась на комплекс аналитических исследований. Всего изучено более 20 проб углей и углевмещающих пород, их вес менялся в пределах 0,5-2 кг.



Рисунок 19 - Виброистиратель

Из различных методов концентрирования редких элементов и извлечения минерального вещества. Наиболее распространен метод лабораторного озоления пробы при температуре $800 \pm 15^\circ\text{C}$ (ГОСТ 11306-83). Однако, при таком способе пробоподготовки происходит потеря многих элементов, в некоторых случаях весьма значительная. Даже при низкотемпературном озолении (550°C) теряется до 95 % Se, 30 % U, 75 % Hg, 30 % Sr, 20 % Sb, почти весь Br (Finkelman et al, 1990, и др.), вероятно, значительное количество Au, элементов группы платины, As и др. (Бок, 1984 и др.). Использование же методов низкотемпературного окисления пробы в кислородной плазме (Коробецкий, Шпирт, 1988) неэффективно из-за их высокой трудоемкости и низкой производительности. Кроме того, при окислении угля в кислородной плазме потери Br достигают 100 %, Hg - 90 %, Sb - 50 % (Егоров и др., 1979).

В связи с этими обстоятельствами для анализа углей чаще всего применяются прецизионные ядерно-физические методы, не требующие предварительного концентрирования элементов (Кизильштейн, 2002 и др.). Наиболее перспективно использование количественных методов анализа с низким пределом обнаружения элементов, таких как нейтронно-активационный, рентгено-флуоресцентный, гамма-спектрометрический, масс-спектрометрическим и др. (Методические основы..., 1979). В данном исследовании выбор комплекса методов был обусловлен необходимостью получения достоверной аналитической информации по изучаемым элементам и определялся исходя из рекомендаций и опыта многолетних исследований углей и углистых пород (Инструкция..., 1987; Клер и др., 1988; Рихванов и др., 1998; Арбузов и др., 2000; 2003, 2007; Кизильштейн, 2002 и др.). Виды проведенных исследований приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Виды исследований

Вид исследования	Категория анализа, нормативно-техническая документация	Место проведения
Инструментальный нейтронно-активационный анализ на 26 элемента	НСАМ, ВИМС, 1992 III категория	Лаборатория ядерно-геохимических методов исследований кафедры ГЭГХ, ТПУ, г.ТОМСК
Инструментальный нейтронно-активационный анализ на Au из навески 5г	НСАМ, ВИМС, 1992 III категория	
Анализ методом запаздывающих нейтронов на U	НСАМ, ВИМС, 1992 III категория	

Атомно-абсорбционный анализ методом «холодного пара»	«ПНД Ф 14.1:2:4.243-07» RU.C.31.001.A, 2015	Лаборатория микроэлементного анализа кафедры ГЭГХ, ТПУ, г.ТОМСК
Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS)*	№РА.RU513694, 2018	ФГБУ «ИМГРЭ»

*-Проведено по заказу АО «Шубарколь Комир» специалистами ИМГРЭ

2.2.1 Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА)

В качестве основного метода использовался многоэлементный инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.518623 от 10.10.2011 г.; НСАМ ВИМС № 410-ЯФ)), выполненный в аккредитованной (аттестат № РОСС RU.0001.511901) ядерно-геохимической лаборатории кафедры геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета по аттестованным методикам (НСАМ ВИМС № 410-ЯФ) (аналитики А.Ф. Судыко). Лаборатория создана в 1984г. и функционирует на базе единственного в Сибири исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т НИИ Ядерной Физики при ТПУ. Методика утверждена Научным советом по аналитическим методам (НСАМ 1984) при ВИМСе. Проанализировано 25 проб (протокол исследования в Приложении 4).

Метод инструментального нейтронно-активационного анализа обладает рядом существенных преимуществ при анализе углей и углистых пород по сравнению с другими методами (Gluskoteretal., 1977; Ruchetal., 1978; Рихванов и др., 1994; Кизильштейн, 2002 и др.). Отсутствие химической подготовки пробы исключает погрешности за счет привноса или удаления элементов вместе с реактивами. Дробление и истирание проб необходимо лишь для стандартизации процесса взвешивания и упаковки проб перед облучением. Так как аналитически сигнал наблюдается с ядер химических элементов, то физическое и химическое состояние пробы не влияет на результат анализа. Влияние изменения состава матрицы пробы определяется лишь интерферирующими и нейтронопоглощающими элементами. А поэтому методы нейтронно-активационного анализа с успехом применяются с одними и теми же стандартными образцами сравнения (СОС) как для угля, так и для золы угля и углевмещающих пород. Это позволяет одним методом в различных пробах определять в широком диапазоне (от $n \times 10 \%$ до $n \times 10^{-9} \%$) содержания химических элементов. Причем, следует отметить, что углерод и органические соединения в пробе способствуют улучшению параметров анализа – повышают точность и снижают пределы обнаружения, что подтверждается проведенными методическими работами по разработке нейтронно-активационного анализа

углей (Судыко, 2016). Пределы обнаружения элементов методом ИНАА показаны в таблице 2.1.

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

Элемент	Предел обнаружения, г/т	Элемент	Предел обнаружения, г/т
Sm	0,01	Hf	0,01
Ca	300	Ba	8
Lu	0,01	Sr	7
U	0,1	Ag	0,5
Yb	0,1	Cs	0,3
Au	0,01	Sc	0,02
As	1	Rb	0,6
Br	0,3	Fe	100
Na	20	Ta	0,05
La	0,03	Co	0,1
Ce	0,05	Eu	0,01
Tb	0,05	Sb	0,2
Th	0,2	Nd	20
Cr	0,2	Zn	30

Анализ стандартных образцов сравнения, внешнего и внутреннего контроля свидетельствуют о высоком качестве и точности нейтронно-активационного анализа выполняемого в лаборатории [89-94].

Результаты исследований данным методом проведенные автором в МИНОЦ "Урановая Геология" при кафедре ГЭГХ ТПУ представлены в Приложении 4 (аналитик с.н.с. Судыко А.Ф.).

Согласно полученным результатам проведенного ИНАА установлено, что угли Шубаркольского месторождения имеют широкий спектр элементов-примесей, для ряда из них содержание соответствует промышленно значимым. Средние содержания элементов-примесей в пробах отобранных в Восточном участке (рис.3) значительно отличны от средних содержаний в пробах Центрального и Западного участков (рис. 2). Полученные средние содержания элементов-примесей в углях Центрального участка имеют преимущественно около кларковые значения (табл.1), только некоторые элементы (Ce, Ba, Sr, Sc, Zn в отдельных пробах (пробы №2,3,4,5,7,12,13,19) имеют средние содержания немного выше кларкового значения), что не характерно для углей Восточного участка (рис.3) [93-95].

Табл. 2.2 Средние содержания элементов-примесей в углях пласта 2В Центрального участка

Элемент	Проба №2	Проба №3	Проба №4	Проба №5	Проба №7	Проба №10	Проба №11	Проба №12	Проба №13	Проба №19	Кларк для угля
Sm	0,391	0,560	0,688	1,019	0,733	0,414	0,256	0,451	0,782	0,965	1,6
Ce	6,92	8,17	12,83	16,93	10,58	7,02	4,65	8,81	12,52	14,31	11,5
Ca	0,133	0,127	0,159	0,275	0,194	0,121	0,126	0,158	0,214	0,248	1
Lu	0,058	0,048	0,056	0,118	0,083	0,065	0,048	0,058	0,093	0,108	0,07
U	0,192	0,220	0,342	0,728	0,499	0,256	0,143	0,216	0,524	0,577	1,9
Th	0,485	0,516	0,683	1,955	1,083	0,539	0,430	0,409	1,452	1,579	3,5
Cr	2,29	2,40	5,29	7,06	4,39	2,01	3,61	1,79	4,87	5,45	17
Yb	0,430	0,372	0,485	0,849	0,649	0,506	0,362	0,483	0,737	0,779	0,8
Au	0,006	<0,002	<0,002	0,001	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,002
Hf	0,205	0,161	0,344	1,140	0,542	0,273	0,171	0,217	0,596	0,915	0,1-0,3
Ba	81,7	57,5	174,8	170,9	165,7	35,9	60,1	297,4	170,7	148,0	130
Sr	21,5	17,8	89,4	73,2	79,2	29,9	<40	102,4	78,9	45,6	76
Nd	3,134	2,999	4,900	6,474	3,762	3,151	2,013	5,467	5,030	6,438	30
As	2,016	0,980	1,010	1,197	1,249	1,724	1,133	1,363	1,521	1,453	9
Ag	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,4
Br	0,992	2,136	0,789	1,198	0,941	0,832	1,052	1,012	0,876	0,713	5-15
Cs	0,002	0,513	0,246	1,473	0,593	0,330	0,074	0,100	0,753	1,233	0,4-2
Tb	0,048	0,084	0,070	0,183	0,107	0,066	0,039	0,082	0,080	0,169	0,3
Sc	0,976	0,679	1,299	3,367	1,947	1,009	0,714	1,204	2,158	2,979	3
Rb	<3	1,47	0,87	8,68	3,17	1,72	0,23	<3	4,24	9,29	18
Fe	0,298	0,183	0,110	0,266	0,105	0,174	0,141	0,181	0,211	0,224	1
Zn	12,01	45,32	34,31	14,95	17,62	12,17	12,55	10,09	11,76	8,09	29
Ta	<0,01	0,021	<0,01	0,080	0,130	0,030	<0,01	<0,01	<0,01	0,099	0,3
Co	4,30	3,55	1,34	2,82	1,36	3,62	1,03	1,13	1,96	2,40	6,9
Na	0,060	0,073	0,059	0,071	0,064	0,048	0,058	0,066	0,063	0,060	0,02
Eu	0,063	0,091	0,125	0,249	0,128	0,079	0,041	0,091	0,171	0,217	0,7
La	1,654	2,192	2,835	4,933	2,916	2,087	1,358	2,630	3,536	4,448	10
Sb	0,061	0,073	0,107	0,174	0,158	0,096	0,083	0,091	0,183	0,132	1

*Полужирным выделены средние значения превышающие кларковое

Ниже представлены графики распределения элементов-примесей в углях Западного участка по пластам 2В (рис.20) и 1В (рис. 21). Средние содержания элементов рассчитаны отдельно для каждого пласта [93-97]. Эти результаты получены по пробам углей, отобранным в соответствии с принятыми стандартами [98].

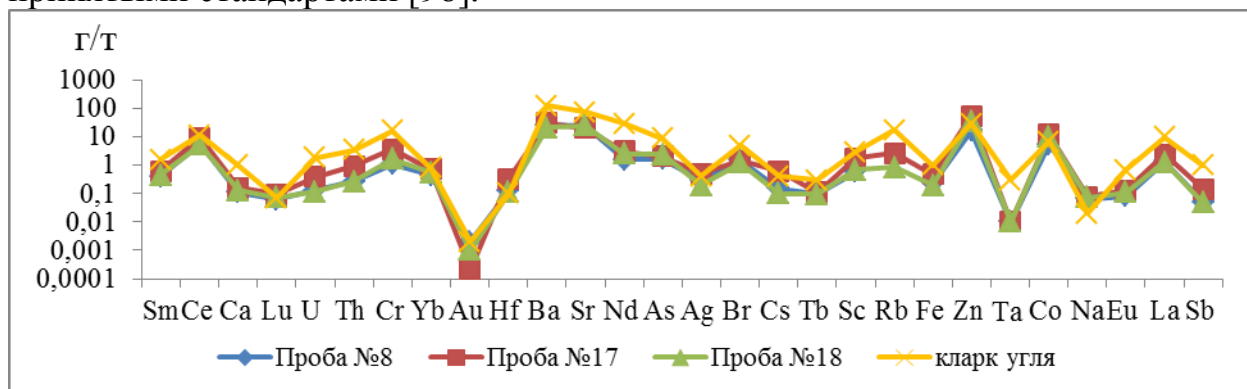


Рисунок 20. График распределения элементов-примесей в углях пласта 2В Западного участка

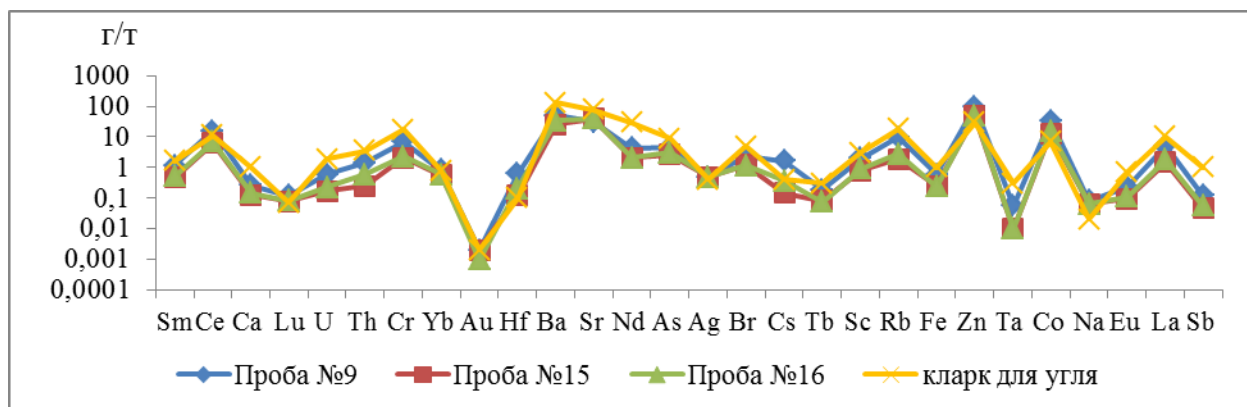


Рис. 21. График распределения элементов-примесей в углях пласта 1В Западного участка

Из графиков следует что: а) средние содержания практически всех исследуемых элементов в неокисленных углях пластов 1В2 и 2В Центрального участка близки между собой. Завышены (в 2 раза по сравнению с кларковыми) содержания Rb пласта 2В (3,71 и 1,48 г/т). На Западном участке содержания Ba, Sb значительно ниже по сравнению с Центральным участком. Но на Западном участке Zn, Co, Fe, Sr значительно больше чем в Центральном по обоим пластам. Равны или близко равны Sm, Ce, Ca, Cs, U, Th, Cr, Hf, Nd, Br, Tb, Sc, Na, Eu, La [93, 94].

Средние содержания Ba, Rb, Zn, Co, Ce в пробах неокисленных углей пластов 1В Западного участка в 2 раза выше чем в углях пласта 2В этого же участка. Относительно высокие концентрации некоторых элементов в углях связаны с характером и условиями накопления элементов в палеоторфянике. Высокие содержания данных элементов относительно вышележащего пласта возможно связаны с миграцией подземных вод которые и служили источником питания областями питания [93,94].

Пробы Восточного участка Шубаркольского месторождения отобраны с керна скважин, пробуренных в районе радиоактивной аномалии, где вместе с ураном предполагается повышенное содержание тяжелых элементов [78,79]. Полученные по результатам исследований данные, подтвердили наличие высоких содержаний не только тяжелых, а также легких элементов, таких как Ca, Cr, Sc, Na и др.. Средние содержания элементов в углях превышают кларковые значения от одного до сотен раз (рис.22), тем самым достигая промышленно значимых (Ce, Yb, Ba, Sr, Rb, Co, U, Zn, La, Nd) [93, 94].

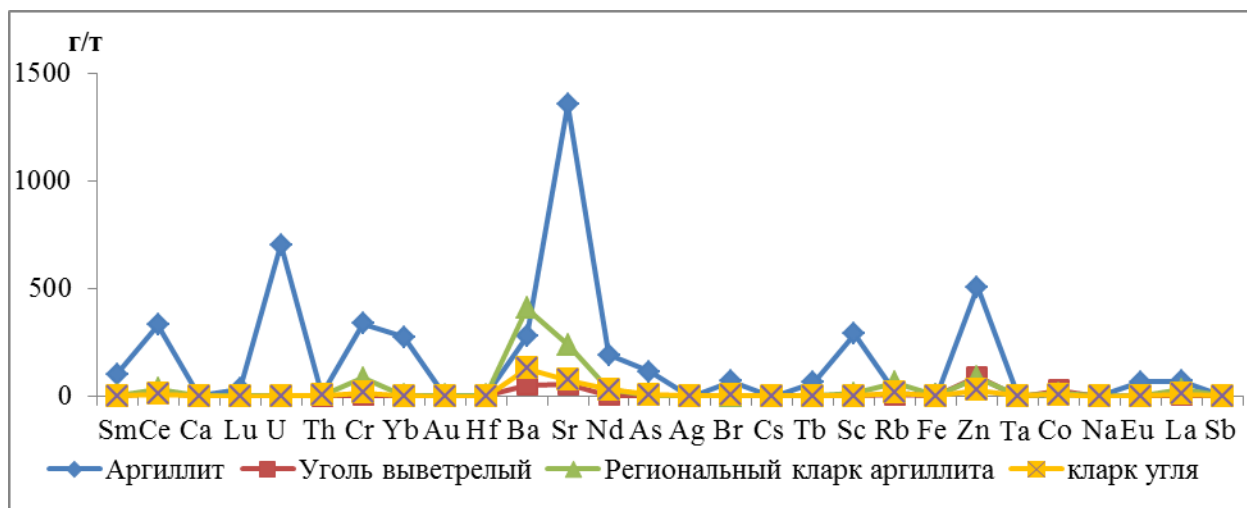


Рис. 22. График распределения элементов-примесей в углях и аргиллите уч.Восточный по скв. 1,2,3, г/т

Анализ проб угля и аргиллита данного участка показал что максимальное содержание исследуемых элементов-примесей сконцентрировано в прикровельных аргиллитах, которые перекрывают угольные пласты с аномальными концентрациями элементов-примесей [80,81, 93,94, 99].

В выветрелых углях из зоны с повышенным содержанием урана Восточного участка концентрации всех Р и РЗЭ значительно (в 5-10 раз) выше чем в неокисленных углях Центрального и Западного участков. При выветривании в углях значительно (примерно в 1,5-2 раза) повышается содержание гуминовых кислот, являющихся естественным природным фильтром для тяжелых металлов вследствие присоединения ионов металлов к свободным радикалам гуминовых кислот [80,81, 93,94, 99]. Подобного рода тип накопления ЭП в углях носит название инфильтрационного. В этот тип объединены накопления металлов, которые образовались в результате привноса в угли растворенных соединений ЭП подземными водами мигрирующими под воздействием гравитационных сил от обрамления к центральным частям осадочных бассейнов. Среди них по (Кисляков, Щеточкин, 2000) выделяются грунтовые безнапорные воды, которые циркулируют вблизи поверхности в зоне свободного водообмена и пластовые напорные воды, проникающие по горизонтам грубозернистых осадков глубоко в толщи осадочных бассейнов [93,94, 99].

На Шубаркольском месторождении наблюдаются следы русловых потоков преимущественно в районе прилегающей к Восточному участку вблизи радиоактивной аномалии. Часто каналами миграции подземных вод служат погребенные русловые врезы, выполненные грубообломочными осадками [93, 94, 100]. В подобных обстановках и формируются урано-угольные месторождения палеодолинного типа (Данчев, Стрелянов, 1979; Кисляков, Щеточкин, 2000).

2.2.2 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Поскольку методом нейтронной активации возможно получить ограниченный спектр элементов-примесей, возникла необходимость проведения дополнительного анализа позволяющего получить наиболее полный спектр редких и редкоземельных элементов-примесей.

Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) определяется более 50 элементов таблицы Менделеева. По этим причинам ICP-MS является одним из самых распространенных методов определения элементного состава. Данная методика анализа является весьма точной и требует для анализа малое количество вещества [101]. Пределы обнаружения элементов методом ICP-MS приводятся в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Пределы обнаружения элементов-примесей методом ICP-MS

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

Для анализа особенностей поведения и накопления РЗЭ в углях специалистами ИМГРЭ были проведены исследования по определению содержаний редкоземельных элементов в пробах окисленных углей, представленных АО «Шубарколь-Комир» в количестве 18 проб [80,81, 93,94, 99]. Пробы были проанализированы в лаборатории ФГБУ «ИМГРЭ» и по всем пробам получены результаты аналитических исследований на РЗЭ, германий и содержание органического вещества.

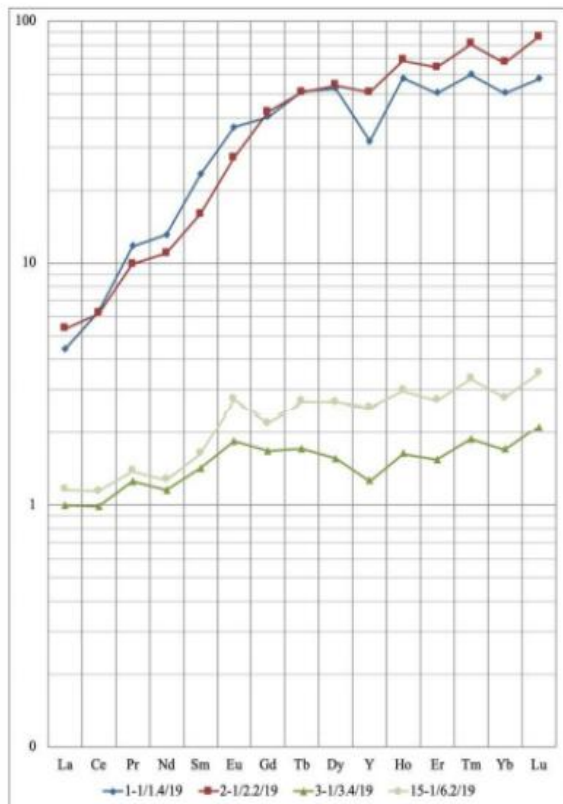
По результатам аналитических работ выявлена приуроченность максимальных содержаний редких металлов и урана к верхним трехметровым интервалам опробования, свидетельствуя о накоплении металлов в прикровельной части пласта окисленных углей, что подтверждает анализ спектров распределения РЗМ [80,81,99]. Данная закономерность где

максимальные содержания редких металлов соответствуют аргиллитам прикровельной части пласта окисленных углей, согласуется с результатами исследований ИНАА. (рис. 4.2).

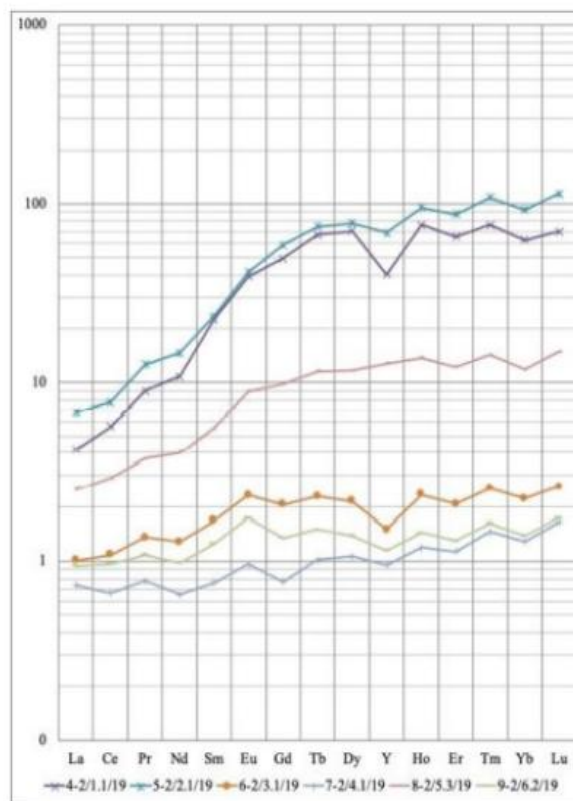
Анализ спектров распределения РЗМ также подтвердил это наблюдение (рис. 2.6). При общем росте содержаний вверх по разрезу, характер кривых распределения редкоземельных металлов с относительным обеднением по лантану и церию и обогащением элементами от самария до лютеция, наглядно показывает процессы выветривания в верхней части угольного пласта с относительным обогащением по группам средних и тяжелых редкоземельных металлов. Максимальные содержания редкоземельных металлов приурочены к выветрелым углям, для средней-тяжелой групп они практически стократно превышают кларк в верхней континентальной коре. Десятикратные превышения кларков для элементов от гадолиния до лютеция выявлены в глинизированных песчаниках и алевролитах, для остальных разностей пород месторождения превышения над кларком существенно ниже (рис. 23) [80,81,99].

Характерной чертой локализации радиоактивных аномалий в разрезе изученной части Шубаркольского месторождения является приуроченность максимумов аномалий активности к перекрывающим выветрелые угли пластам аргиллитов [80,81,99].

Спектры распределения РЗМ в пробах по скважине 1



Спектры распределения РЗМ в пробах по скважине 2



Спектры распределения РЗМ в пробах по скважине 3 и композитной пробе выветелых углей

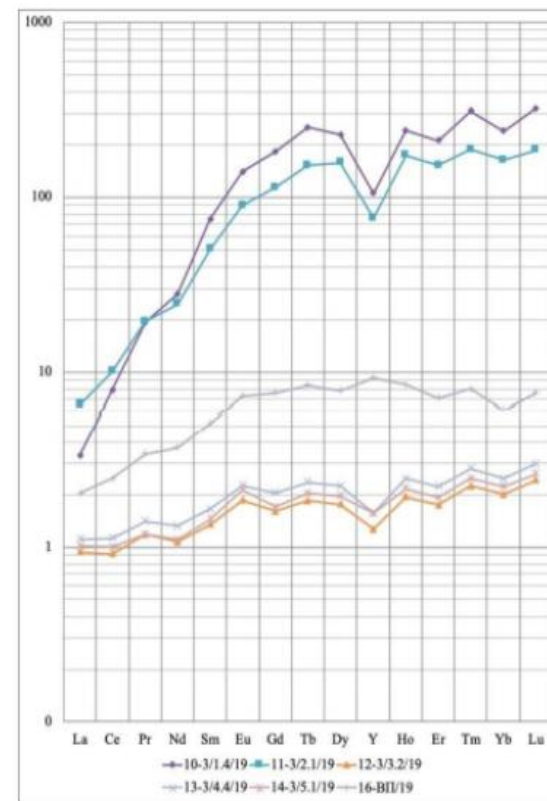


Рисунок 23. Спектры распределения редких элементов в окисленных углях месторождения Шубарколь по результатам ИМГРЭ [80,81,99]

2.2.3 Атомно-абсорбционный анализ методом «холодного пара»

Содержание ртути в ископаемых углях может изменяться в широких пределах в зависимости от геолого-геохимических особенностей формирования угольных залежей и в среднем по миру составляет около 0,1 ppm (0,1 г/т) [102-104]. Контроль содержания ртути на всех стадиях подготовки и сжигания угля необходим для оптимизации технологий снижения выбросов этого токсичного элемента в атмосферу и сбросов со сточными водами. Это требует измерений концентрации ртути в газовых, жидких и твердых средах [105-108].

В газовой фазе ртуть измеряется в дымовых газах для расчета выбросов ртути в атмосферу, в воздухе рабочей зоны; при попутном сжигании отходов – для экспрессного выявления контейнеров с ртутьсодержащими отходами. Для оптимизации технологии очистки дымовых газов от ртути требуется измерение форм нахождения ртути в дымовых газах, прежде всего, соотношения ионной и элементной ртути. В жидких средах содержание ртути контролируется в воде скрубберов, конденсате, сточных водах до и после их очистки, в жидком топливе. Содержание ртути определяется в угле, других видах топлива, золе, сорбентах, шламе, гипсе и других видах твердых проб [109].

Содержание ртути в угле и углевмещающих породах определяли методом беспламенной атомной абсорбции на приборе «РА-915+» с пиролизической приставкой «ПИРО-915» с использованием пакета программ RA915P (ПДН Ф 16.1:2.23-2000) в сетевом центре коллективного пользования Национального исследовательского Томского политехнического университета (СЦКП) (рисунок 24) [105]. Диапазон измерений данного метода для массовой доли общей ртути в пробах составляет от 5 до 10000 мкг/кг. Границы относительной погрешности измерений при числе наблюдений $n = 2$ (для каждой пробы было проанализировано по 3 навески, в качестве результирующего значения бралось среднеарифметическое по трем измерениям), доверительной вероятности $P = 0,95$ и диапазоне измерений массовой доли общей ртути от 100 до 10000 мкг/кг составляет 25%. Предел обнаружения ртути составляет 2 мкг/кг. Принцип действия приставки ПИРО-915+ основан на восстановлении до атомарного состояния содержащейся в пробе связанной ртути методом пиролиза без предварительной минерализации и последующем переносе образовавшейся атомарной ртути из атомизатора в аналитическую кювету газом-носителем (воздухом). Регистрация атомов ртути осуществляется анализатором РА-915+, при этом результат анализа выводится на компьютер. Массовая доля ртути в пробе определяется по величине интегрального аналитического сигнала с учетом предварительно установленного градуировочного коэффициента, полученного эмпирическим способом на основе измерений проб образца с известным содержанием ртути (290 нг/г). В качестве стандарта использовали также угольный стандарт CLB-1 (U.S.GeologicalSurvey) с содержанием ртути 0,2 мг/кг [105-107].



Рисунок 24 – Анализатор ртути РА-915+ с пиролитической приставкой «ПИРО – 915+»

Навески предварительно измельченных и высушенных при комнатной температуре образцов угля составляли 50-70 мг. Границы относительной погрешности измерений составили 20–28%, в зависимости от массовой доли ртути в образцах, при доверительной вероятности 0,95 и двух параллельных измерениях.

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии исследовано 25 проб угля и углевмещающих пород результаты представлены в таблице 2.3

№ пробы	Шифр	Участок отбора, пласт	Содержание Hg (мкг/кг)
1	Уголь неок	Центральный, 1В2	3,7
2	Уголь неок.	Центральный, 2В	5,6
3	Уголь неок.	Центральный, 2В	2,2
4	Уголь неок.	Центральный, 2В	6
5	Уголь неок.	Центральный, 2В	18,9
6	Уголь неок.	Центральный, 1В2	5,7
7	Уголь неок.	Центральный, 2В	3,6
8	Уголь неок.	Западный, 2В	31,8
9	Уголь неок.	Западный, 1В	47
10	Уголь неок.	Центральный, 2В	19,1
11	Уголь неок.	Центральный, 2В	12,4
12	Уголь неок.	Центральный, 2В	1,7
13	Уголь неок.	Центральный, 2В	1,2
14	Уголь неок.	Центральный, 1В2	6,9
15	Уголь неок.	Западный, 1В	13,5
16	Уголь неок.	Западный, 1В	12,2
17	Уголь неок.	Западный, 2В	17,3
18	Уголь неок.	Западный, 2В	16,1
19	Уголь неок.	Центральный, 2В	17
20	Уголь неок.	Центральный, 1В2	9,4
21	Уголь окисл.	Центральный, зап.крыло	223,9
22	Уголь выветр.	Уч. Восточный	4020

23	Уголь выветр.	Уч. Восточный	3377
24	Уголь выветр.	Уч. Восточный	5914
25	Аргиллит	Уч. Восточный	22640

По результатам проведенного исследования по определению содержания ртути в углях Шубаркольского месторождения было выявлено что содержание Hg в неокисленных углях Центрального и Западного участков месторождения не превышает предельно допустимые концентрации, и колеблется в пределах 1,2-47 мкг/кг и 12,2-17,3 соответственно [104].

В пробе окисленного угля отобранного с западного крыла Центрального участка наблюдается контрастное аномальное содержание Hg (223,9 мкг/кг), что превышает среднее содержание Hg в неокисленных углях более чем в 17 раз, в окисленных выветрелых углях более чем в 300 раз. Однако аномальные его концентрации приурочены к аргиллитам перекрывающих угли. Наличие в углях аномалий ртути, отчетливо повышенное расчетное ее содержание в золе различных углей по сравнению с углевмещающими породами позволяет отнести ртуть к углефильным элементам [102-104]. Это предполагает ее накопление в угле в хемогенно-сорбционной форме в органическом и минеральном веществе [102-104].

2.3 Методика обработки информации

Данные результатов анализов заносились в базу данных. Оценка основных статистических показателей, построение диаграмм и корреляционных зависимостей проводилось с использованием электронных таблиц Excel. При расчетах средних, значения анализов ниже предела обнаружения заменялись нулевыми значениями что, как показывает опыт работ и проведенные построения, позволяет избежать завышения средних значений.

Построение разрезов и карт проводилось в программе CorelDraw, AutoCad, QGIS. Доработка растровых изображений производилась в программах Photoshop.

2.4 Методы изучения форм нахождения редких элементов

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

К прямым методам относят оптическую и электронную микроскопию (растровая, просвечивающая микроскопия, микрозондовый анализ), радиографические методы и рентгеноструктурный анализ.

Среди других редко используемых в угольной минералогии методов можно выделить люминесцентные методы, рентгенорадиографию, ядерный магнитный резонанс и др.

К косвенным методам можно отнести: озоление и анализ химического состава золы и углевмещающих пород; селективное выщелачивание различными реагентами и анализ продуктов выщелачивания и соответствующих продуктов

после выщелачивания; гравитационное фракционирование угля и анализ полученных фракций; исследование корреляционных связей между зольностью и содержанием элементов-примесей в угле и в золе; корреляционный, факторный, кластерный анализ с выделением ассоциаций элементов и взаимосвязей между элементами и различными компонентами угля; экспериментальное моделирование сорбции редких элементов из растворов на торфе, буром и каменном угле и гуминовых кислотах; деструкция органического вещества угля и торфа и анализ полученных фракций. Наиболее часто изучается групповой состав торфа и бурого угля и продукты пиролиза угля [110].

2.4.1 Сканирующая электронная микроскопия

Изучение минеральных форм элементов в углях и неугольных породах проводилось в МИНОЦ «Урановая геология» при кафедре геоэкологии и геохимии ТПУ на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-3400Nc ЭДС BrukerX@Flash4010/5010 (рис.25) для проведения рентгеноспектрального анализа.

Характеристики микроскопа S-3400N:

- Разрешение 3 нм (глубокий вакуум) и 4 нм (при 270 Па).
- Моторизованный столик образца с возможностью перемещения по 5 осям, наклоном образца от -20 до +90 градусов.
- Возможность исследовать образец до 80 мм высотой и шириной до 200 мм.

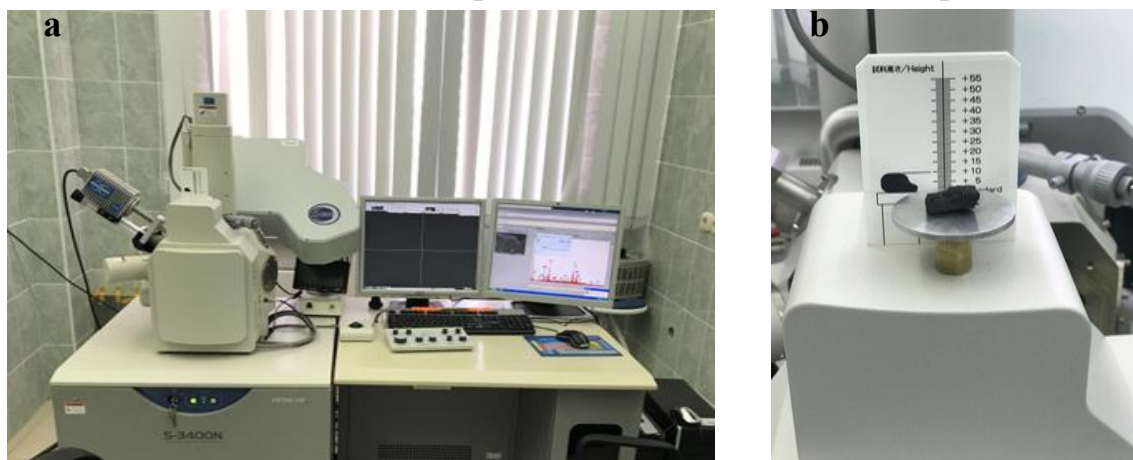


Рисунок 25. а- сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Hitachi S-3400N, б- моторизованный столик с установленным образцом угля.

Подготовка препаратов для электронной микроскопии

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

- угольная пыль (уголь, истёртый до 200 меш), нанесённая на углеродный скотч и обработанная сжатым газом для предотвращения загрязнения вакуумной камеры микроскопа, напыленная углеродом;
- так же изучались свежие сколы угля, для подтверждения находок в предыдущих типах образцов.

Преимуществом данного метода является то, что порошок может быть нанесен на подложку вплоть до 5 см в диаметре, что значительно превышает размеры стандартного аншлифа. Поскольку изучение, как порошка, так и скола угля могут повредить микроскопу и вакуумному насосу при откачке воздуха, изучено малое количество проб такого вида. В ходе исследований данным методом изучено 5 проб угля Шубаркольского месторождения.

2.4.1.2 Энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия

Этот вид анализа позволяет получить информацию о качественном составе микроминеральных включений. Методика основана на регистрации рентгеновских квантов, испускаемых атомами вещества под воздействием электронов. В процессе изучения образцов было отснято и проанализировано свыше 100 энергодисперсионных спектров. Однако полученные результаты количественного анализа не позволяют с уверенностью утверждать, какой именно минерал обнаружен, поскольку только рентгеноструктурный анализ позволяет точно определить минеральную фазу. В связи с этим автором использована методика [111], позволяющая диагностировать некоторые минеральные соединения.

Сущность состоит в следующем: в спектре минерала практически всегда присутствуют линии вмещающей матрицы. Происходит это из-за рассеивания электронного пучка до взаимодействия с поверхностью образца, и после (упругое и неупругое рассеяние) (Гоулдстейн и др., 1984). Частично избежать этого эффекта позволяет последовательное снятие двух энергетических спектров, первый – спектр самого минерала, второй – спектр вмещающей матрицы. Сравнение спектров позволяет оценить вклад матрицы в спектр минерала (по высоте и пропорциям пиков). Уменьшить рассеяние электронов в образце можно было бы за счет понижения ускоряющего напряжения, однако это могло бы привести к потере линий тяжелых элементов в дальней области спектра.

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

Проведенные микроскопические исследования на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-3400N показали наличие минеральных включений различного состава. Результаты представлены на рисунках 26-28.

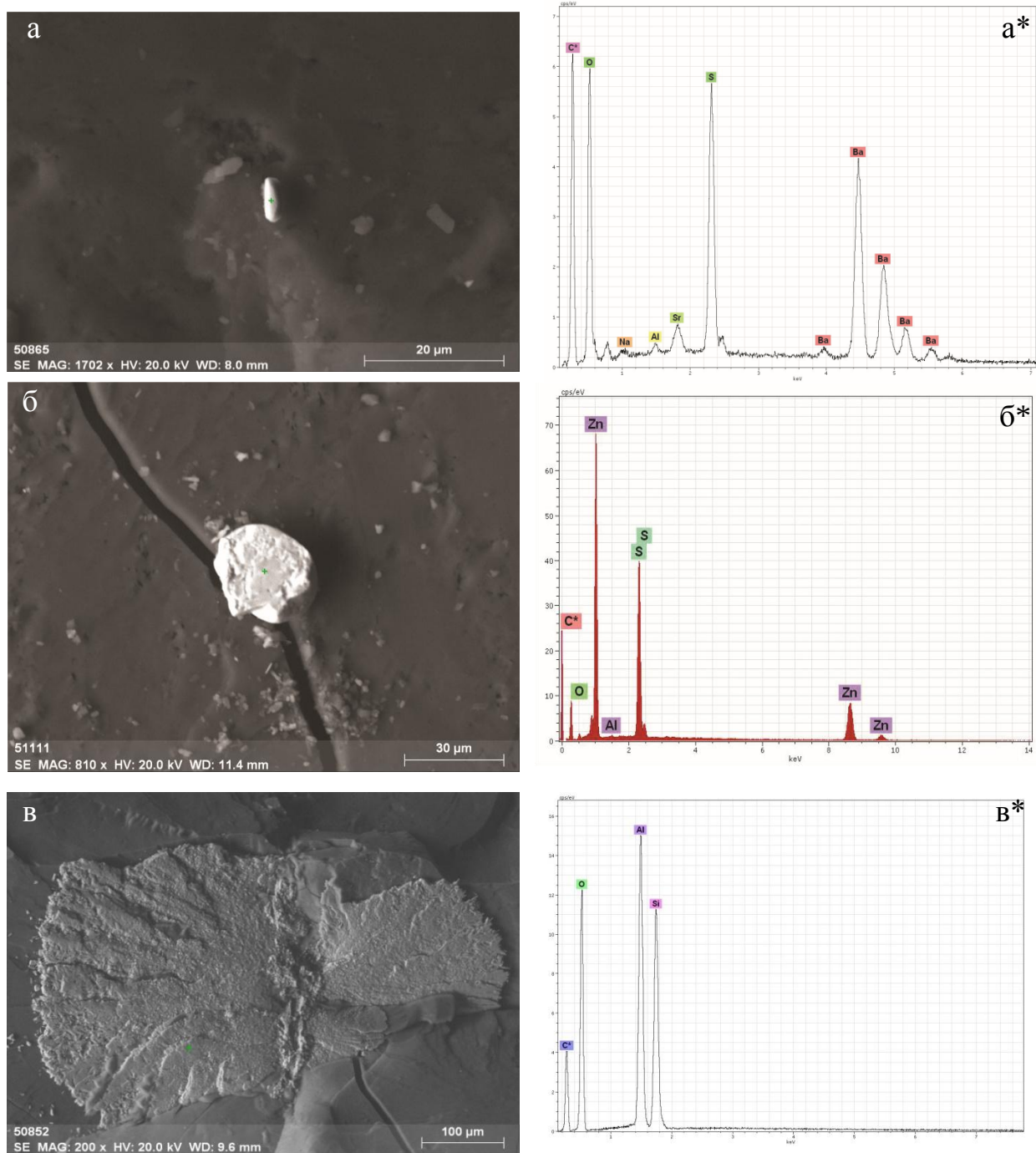


Рисунок 26. Минералы элементов-примесей в пробе угля Centr-1 (Центральный участок) и их энергетические спектры*: а-барит; б- сфалерит, в- пятно алюмосиликатного состава (силимонит?).

По результатам проведенных микроскопических исследований пробы Centr-1 (Центральный участок) установлены многочисленные включения барита (BaSO_4), имеющего угловатые зерна неправильной формы в виде пластинок (рис. 26а), включения сфалерита кругловатой формы на микротрещине образца (рис. 26б), а также пятно алюмосиликатного состава (рис. 26в). Наличие многочисленных минеральных включений Ba и Zn обусловлены их высокими содержаниями в углях месторождения и позволяют сделать вывод об их нахождении в преимущественно минеральной форме углей. Обогащение этими элементами, связывается с миграцией подвижных (сорбированных) и

металлорганических форм вследствие отжима вод в период диагенеза [103,110-114].

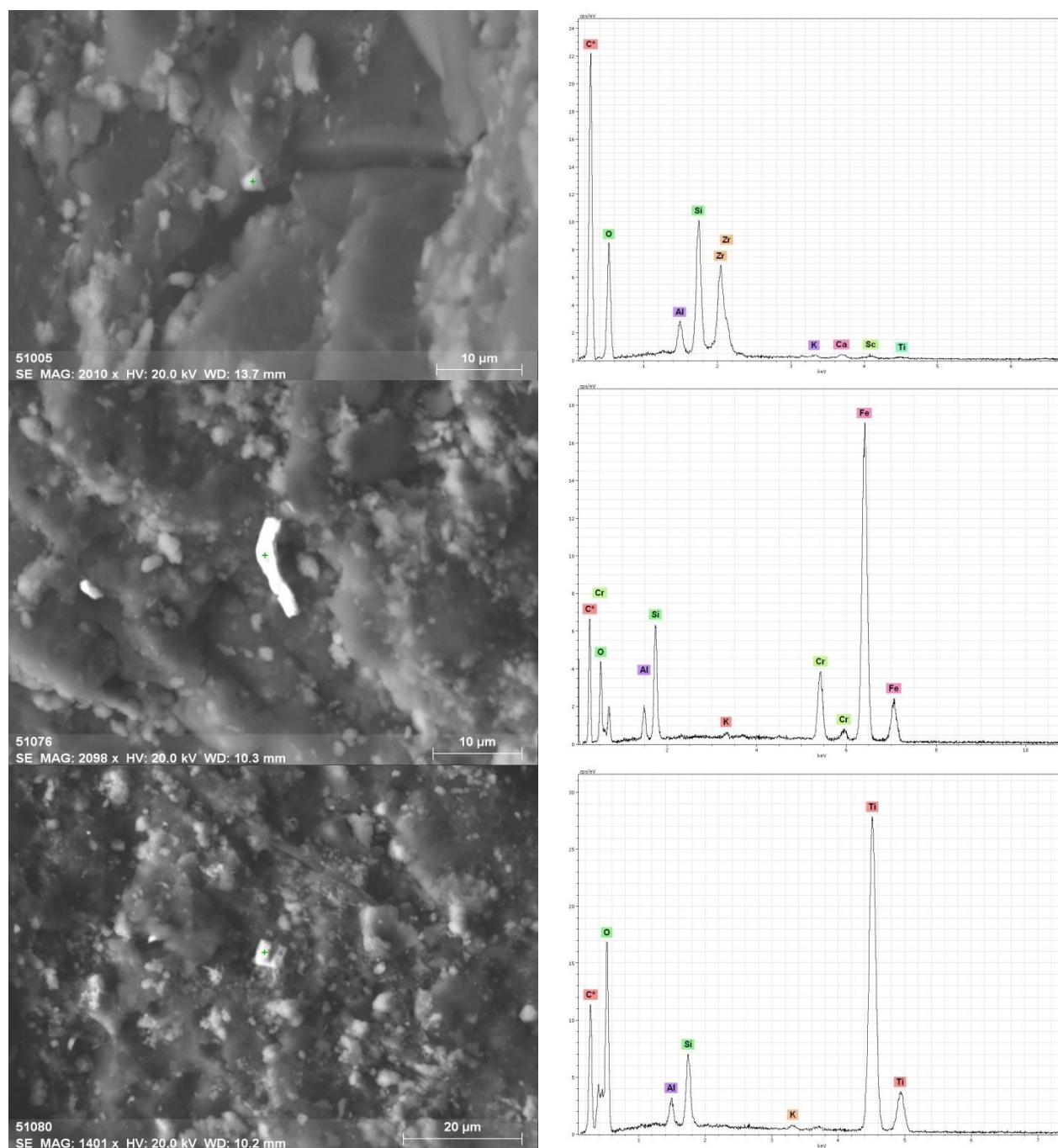


Рисунок 28. Минералы элементов-примесей в пробе угля Centr-1-1 (Центральный участок) и их энергетические спектры* (Центральный участок): а- частица Si-Zr-Al состава; б- феррохромит, в- частица Ti-Si-Al состава

В пробе Centr-1-1 (рис.28) отобранной в Центральном участке обнаружены наночастицы преимущественно алюмосиликатного состава с включениями Zr (а*), Fe (б*), Ti (в*). Эти включения находясь на поверхности алюмосиликатной матрицы, позволяют предположить, что являются аутигенными эпигенетическими минеральными образованиями, которые транспортировались в торфяник как механические примеси текучими водами и деятельностью ветра [103,110-113].

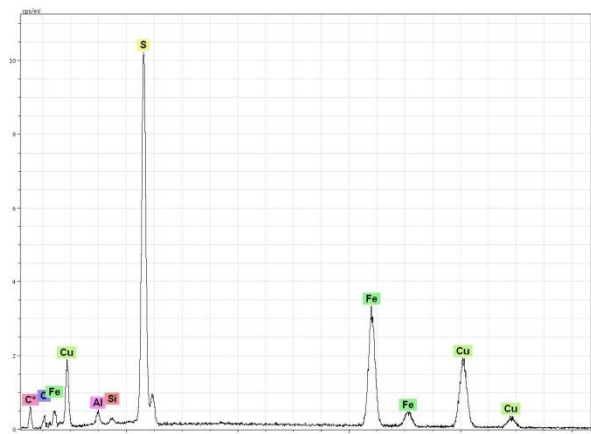
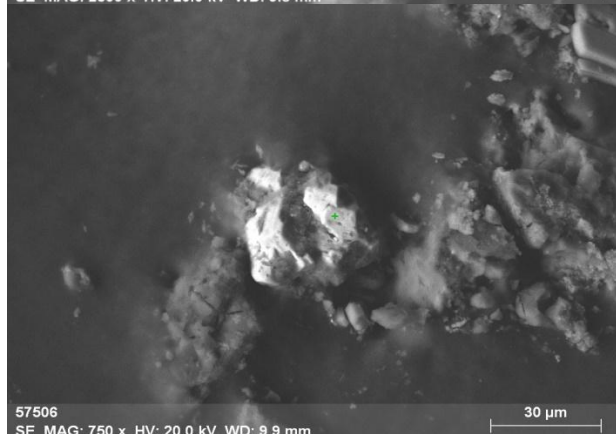
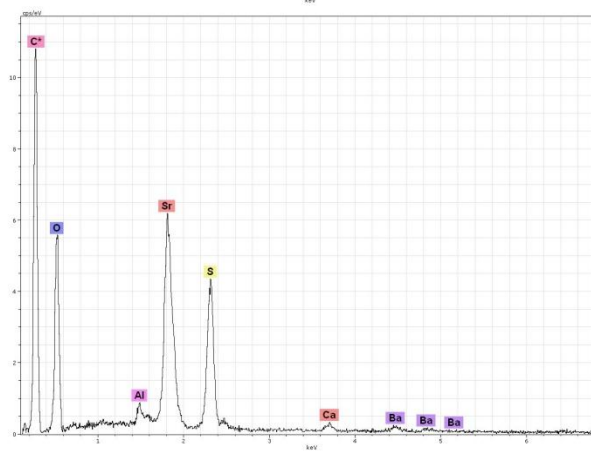
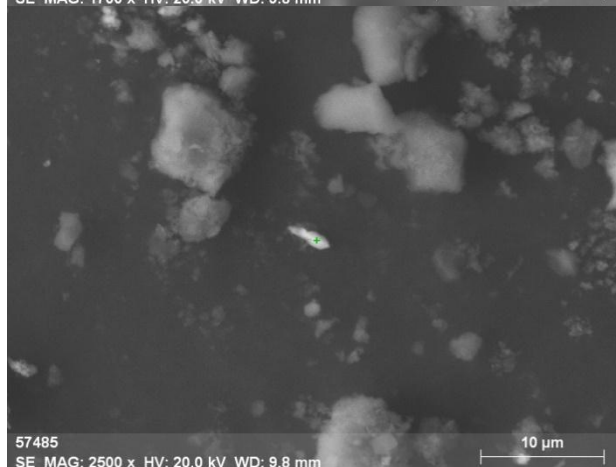
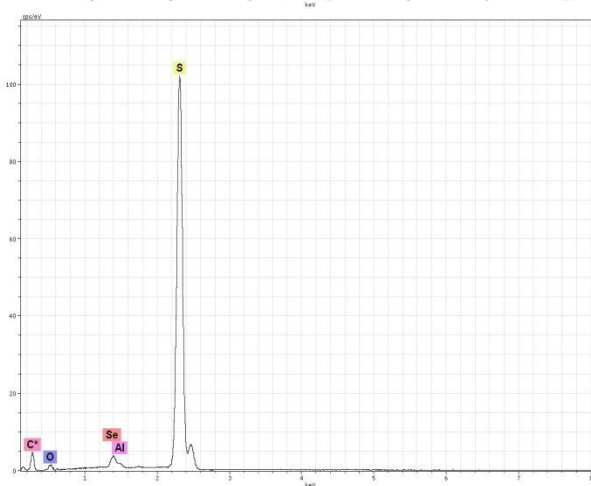
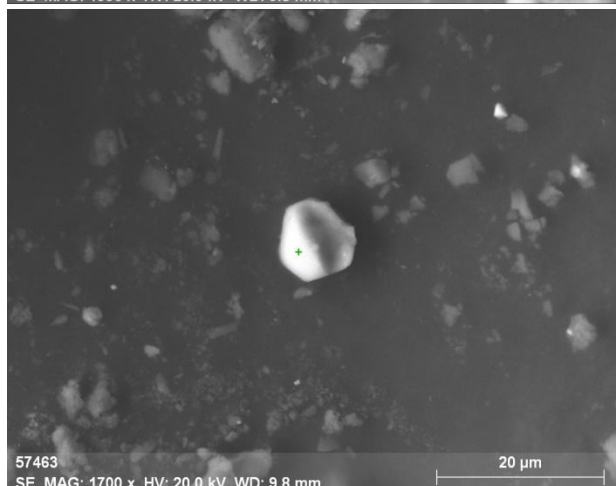
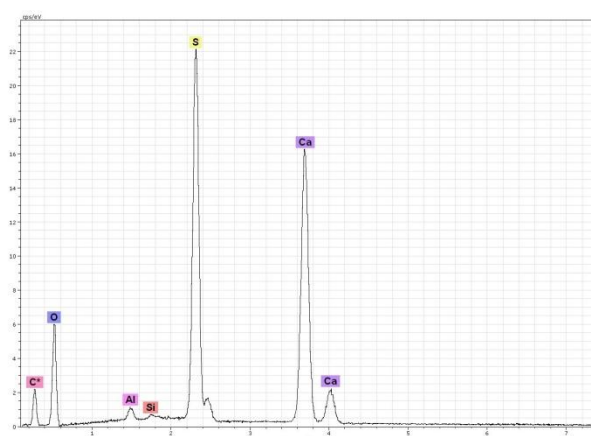
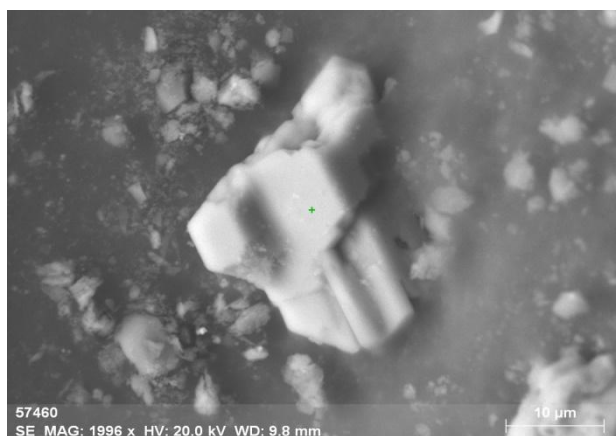


Рисунок 29. Минералы элементов-примесей в пробе угля 1.3 из скважины 3 (Восточный участок) и их элементный состав*: а- сульфид кальция; б-сера; в-сульфид стронция; г-сульфид железа и меди (халькопирит).

В пробе угля 1.3 отобранной из скважины 3 в Восточном участке (рис.29) минеральные формы элементов-примесей представлены в преимущественно сульфидных соединениях. Минеральные соединения серы в окисленных углях позволяют предположить что гипергенное окисление происходило за счет сернисто-кислых вод [111,113,114].

2.4.3 Рентгенофазовый анализ

Анализ минерального состава методом рентгеноструктурного анализа выполнен в МИНОЦ «Урановая геология» при кафедре геоэкологии и геохимии Национального исследовательского Томского политехнического университета на дифрактометре фирмы Bruker «D2 Phaser»(рис 2.12)



Рисунок 2.4 – Дифрактометр Bruker «D2 Phaser»

Данный метод позволяет диагностировать микроминеральные фазы в золе угля и породе (аргиллите) по их атомной структуре [115,116]. Методика не требует специальной пробоподготовки, кроме истирания до состояния пудры. Была проанализирована порошковая навеска пробы аргиллита, которая измельчалась в агатовой ступке, предварительно промытой и ротортой с применением спирта.

Анализ рентгеновской дифрактограммы (рис. 30) позволяет на фоне резкого преобладания в пробе каолинита установить наличие кварца, халькопирита, полевого шпата. Изучение минерального состава аргиллитов месторождения Шубарколь показало, что каолинит $(Al_2(Si_2O_5)(OH)_4)$ является основным породообразующим минералом. К второстепенным минералам в составе аргиллитов относятся: кварц, полевые шпаты, андрадит, тремолит.

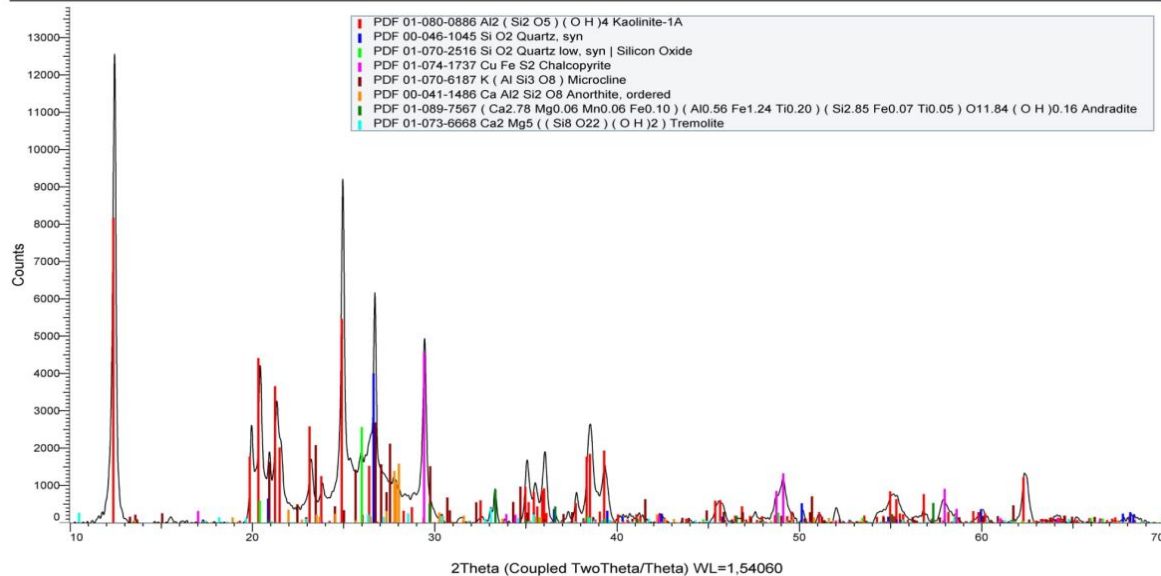


Рисунок 30. Диффрактограмма пробы аргиллита

ВЫВОДЫ ПО ВТОРОЙ ГЛАВЕ:

1. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено: в неокисленных углях наличие многочисленных минеральных включений Ba и Zn (барит, сфалерит), которое обусловлено их высокими содержаниями в углях месторождения, связывается с миграцией подвижных (сорбированных) и металлорганических форм вследствие отжима вод в период диагенеза. Наличие наночастиц преимущественно алюмосилликатного состава (Si-Zr-Al; Ti-Si-Al) которые являются аутигенными эпигенетическими минеральными образованиями, которые транспортировались в торфяник как механические примеси текучими водами и деятельностью ветра; в окисленных углях минеральные формы элементов-примесей представлены в преимущественно сульфидных соединениях (сульфиды кальция, стронция, железа и меди). Минеральные соединения серы в окисленных углях позволяют предположить что гипергенное окисление происходило за счет сернисто-кислых вод.

3. Установлено, что содержания Hg в неокисленных углях Центрального и Западного участков месторождения не превышает предельно допустимые концентрации, и колеблется в пределах 1,2-47 мкг/кг и 12,2-17,3 соответственно. Аномальные концентрации ртути в среднем 4437 мкг/кг приурочены к окисленным выветрелым углям месторождения. Максимальные его концентрации приурочены к аргиллитам перекрывающим выветрелые угли, за счет их сорбционной способности.

4. Выявлена приуроченность максимальных содержаний редких металлов и урана к верхним трехметровым интервалам опробования, свидетельствуя о накоплении металлов в прикровельной части пласта окисленных углей, что подтверждает анализ спектров распределения РЗМ. Данная закономерность где максимальные содержания редких металлов соответствуют аргиллитам

прикровельной части пласта окисленных углей, согласуется с результатами исследований ИНАА.

5. В пробе аргиллита методом рентгеновской диффрактометрии на фоне резкого преобладания в пробе каолинита установлено наличие кварца, халькопирита, полевого шпата. Из второстепенных минералов в составе аргиллитов обнаружены: кварц, полевые шпаты, а также не типичные для углей андрадит и тремолит, которые образуются в результате процессов регионального метаморфизма.

ГЛАВА 3. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СПЕЦИАЛИЗАЦИЯ УГЛЕЙ ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

3.1 Геохимическая изученность углей Центрального Казахстана

На территории Казахстана известно 12 угольных бассейнов и около 400 обособленных месторождений и углепроявлений. Основные разведанные запасы угля сосредоточены в разрабатываемых Карагандинском, Экибастузском каменноугольных и вовлекаемых в промышленное освоение Майкубенском и Торгайском бурогоугольных бассейнах [87, 117, 118]. В Центральном Казахстане разрабатываются также обособленные Куучекинское, Борлинское и Шубаркольское каменноугольные месторождения

Информация по содержанию элементов-примесей в углях Казахстана известна с 30-х гг. XX в. (Любер, 1933; Сатпаев, 1935; Любер, 1937), ориентированная на данные полуколичественного спектрального анализа, что не позволяет объективно оценить уровни накопления в углях большинства редких, цветных и радиоактивных металлов. Но, уже с конца прошлого столетия публикуются данные, полученные количественными методами анализа (нейтронно-активационный, ICP AS, ICP MS и т.д.) (Беляев, Педаш, 1989; Азизов, 1997; Абдуллин, 1999). Далее приведены краткие сведения полученные путем анализа опубликованных данных и фондовых материалов [59, 66,70,71,77-82].

В углях Республики постоянно при высокой частоте встречаемости (75-100%) устанавливаются следующие элементы (в порядке их номеров в Периодической таблице Д.И.Менделеева): Be, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Mo, Yb, Pb. Часто встречаются: Ge, Sr, Sn, Ba, La, эпизодически - B, As, Nb, Ag, W, Au, Hg [119-126].

Карагандинский угольный бассейн. К Карагандинскому синклинию, который находится в средней части Центрального Казахстана, приурочен разрабатывающийся систематически с 1931 г. крупный Карагандинский каменноугольный бассейн, заключающий почти все запасы коксующихся углей Казахстана. Для этих углей характерны повышенные концентрации Ge, Ga, Sc, REE, которые, в основном, встречаются в богатых витринитом углях долинской и тентекской свит (Азизов, 1997; Абдуллин, 1999). В золе углей карагандинской свиты на Тентекском участке (запад Карагандинского бассейна) практически во всех пластах содержание Zr выше кларка [125].

В малозольных богатых витринитом углях долинской и тентекской свит Карагандинского угольного бассейна отмечаются повышенные концентрации германия. По данным М.С.Котеленец, М.Л.Погребинской и В.В.Дягилева, при коксовании углей долинской свиты с содержанием Ge в шихте 2-2,5 г/т в смоле и надсмольной воде было обнаружено до 5 г/т элемента, хотя основная часть его остается в коксе и, следовательно, безвозвратно теряется. Тем не менее, до 13% Ge переходит в химические продукты (смола и надсмольная вода). Наблюдается

заметное обогащение фусов (до 40 % относительно содержания Ge в химических продуктах)[125, 127-129].

При кларке Ga в углях 7 г/т (в золе каменных углей 51 г/т, бурых -38 г/т) максимальное среднее содержание элемента (44 г/т золы) отмечено в углях дубовской свиты Карагандинского бассейна, а также в углях отдельных пластов карагандинской свиты Карагандинского бассейна (к4, к7, к12 и др.). При обогащении углей Ga практически равномерно распределяется во всех фракциях [127,128].

Самые низкие содержания Mo найдены в зольных углях ашлярикской свиты Карагандинского бассейна. Угли карагандинской и долинской свит имеют одинаковые в среднем количества элемента (около 3 г/т), которое возрастает до 4,7 г/т в углях тентекской свиты. Во вмещающих породах Mo встречается эпизодически в количествах, едва превышающих порог чувствительности анализа. Аналогично Ge, с которым Mo имеет положительную корреляцию, высокие его концентрации, достигающие 500 г/т, фиксируются в угольных включениях, захороненных среди песчаников руслового типа. Золы каменных углей в среднем богаче этим элементом, чем золы бурых - 21 и 11 г/т соответственно[121-126].

Содержание Be в золе углей Казахстана колеблется в пределах "следы" - 0,01% . Наиболее высокие его концентрации установлены в бурых углях дубовской свиты Карагандинского бассейна и месторождений Мангышлака (до 12-42 г/т золы).

При колебаниях 10-500 г/т мышьяк часто встречается в углях средних пластов (к9, к18) карагандинской свиты. В пласте д5 Тентекского участка бассейна выявлено до 1100 г/т золы As (270 г/т угля). По данным В.М.Колотова (Педаш и др., 1981), в 10% проб концентрация As выше 100 г/т, а в 40% проб - ниже предела чувствительности анализа. Несмотря на то, что содержание As в углях значительно меньше допустимого (токсичными считаются угли с содержанием As более 1000 г/т (Клер, Ненахова, 1981), наличие высоких концентраций мышьяка и типоморфизм его к углям должны настораживать [127].

В Карагандинском бассейне сравнительно высокие концентрации Ag в среднем установлены в углях карагандинской свиты: максимально 6 г/т в пласте к4, 5 г/т в пласте к8, 3 г/т в пласте к9. В пласте к7 "Замечательный", угли которого без обогащения идут на коксование, содержится в среднем 1,4 г/т Ag. При фракционировании этих углей выявлено, что Ag либо распределяется равномерно во всех фракциях, несколько обогащаясь в легких, либо концентрируется преимущественно в тяжелых фракциях удельного веса более 1,7 г/см³ [121-126].

В золе углей карагандинской свиты на Тентекском участке (запад Карагандинского бассейна) практически во всех пластах содержание Zr выше кларка.

Высокими концентрациями TR и Sc выделяются угли дубовской свиты (нижняя юра) Карагандинского бассейна. На западе, в Тентекском районе

бассейна наблюдаются высокие содержания Y и Sc (соответственно до 40 и 30 г/т золы). В карагандинской свите сравнительно высокими концентрациями Sc (до 43 г/т золы) отличается самый мощный пласт бассейна - к12 (Верхняя Марианна). Содержание рассматриваемых элементов невысокое (в среднем близкое или несколько выше кларка для глинистых пород). В целом высокие концентрации TR и Sc связаны с малозольными углями. В соответствии с этим, при обогащении эти элементы преимущественно накапливаются в легких фракциях с удельным весом до 1,5 г/см³ (40-300 г/т золы Y, 3-30 г/т Yb, 15-70 г/т золы Sc), хотя заметные количества, значительно превышающие их кларк в золе углей, отмечаются и в более тяжелых фракциях [125].

Что касается других лантаноидов, то элементы иттриевой подгруппы (Dy, Ho, Er, Tu) преимущественно накапливаются в легких фракциях (до 1,4 г/см³), La относительно равномерно распределяется во всех фракциях. Однако при пересчете на уголь выявляется закономерное увеличение его содержаний от легких фракций к тяжелым (от 0,9-2,5 до 16-25,5 г/т золы) и максимальные концентрации фиксируются в самой тяжелой фракции (удельного веса более 1,8 г/см³).

Се и Nd накапливаются главным образом в легких фракциях, хотя и наблюдаются отдельные повышенные концентрации во фракциях удельного веса более 1,4 г/см³. Коксующиеся угли Карагандинского бассейна используются на коксохимическом заводе Карагандинского металлургического комбината. Поскольку рассматриваемые элементы накапливаются в золошлаковых отходах, интерес могут представлять отходы коксохимического производства, так как для коксования применяются малозольные угли карагандинской и долинской свит, значительно обогащенные этими элементами. На энергетических углях бассейна работают ТЭЦ и ГРЭС Алматинской, Акмолинской, Актюбинской, Жезказганской, Карагандинской областей. Ежегодный суммарный выход золошлаковых отходов этих объектов превышает 4-5 млн. т, а многолетние запасы в отвалах достигают, оценочно, 50-60 млн. т. Если принять в среднем по 30 г/т Y и Sc, а это возможно, достаточно заниженная цифра, в отходах может быть сосредоточено не менее 2000 т этих элементов, не считая других ценных компонентов. Бурые угли бассейна (Кумыскудукское, Дубовское и другие месторождения, подготовленные к промышленному освоению), содержащие высокие концентрации TR и Sc (до 200 г/т золы Y и 90 г/т золы Sc и др.), являются потенциальным сырьем для получения этих элементов [125].

Повышенные, в два и более раз превосходящие кларк Sr концентрации установлены в золе углей дубовской свиты Караганды (Бувалкин, Азизов, 1963) [127].

Экибастузский угольный бассейн. Экибастузский бассейн расположен в одноименных мульдах к северу от г. Караганды в мобильной зоне (неполной каледонской стабилизации). Бассейн приурочен к одноименной грабен-брахисинклинали, обрамление и фундамент которой сложены нижнедевонскими вулканогенными образованиями жарсорской свиты (Геология месторождений угля., 1973). Экибастуз отличается уникальными мощностями пластов

энергетических углей, крупными их запасами и интенсивно разрабатывается карьерами с 1954 г. Отмечают наличие аномалий Ag, Sc, Y, Cu, Zn, Au, иногда редкоземельных элементов в высокозольных углях Экибастузского бассейна (Азизов, 1997; Абдуллин, 1999; Юровский, 1968). Повышенное количество глинозема в золе бассейна сопровождается заметно повышенными содержаниями Ti, Zr [124]. А максимальные концентрации Ti (более 1% в золе) установлены специалистами в угольных включениях (Азизов, 1997).

Майкюбенский угольный бассейн. Согласно ранее проведенным исследованиям (Беляев, 1989; Азизов, 1997; Абдуллин, 1999), угли месторождения обогащены редкоземельными элементами, наиболее высокие концентрации которых наблюдаются в зоне выветривания углей. При этом максимальные накопления (Y - 254 г/т, Sc - 96 г/т, Dy - до 384 г/т, Gd - до 335 г/т, Sm - до 211 г/т, La - 46 г/т, Ce 89 г/т и Nd - до 806 г/т угля) приурочены пространственно к линзовидным зонам аномального накопления урана [125].

В отдельных пробах Майкюбенского бассейна содержания Pb достигают 1000 г/т золы. При фракционировании Pb либо распределяется равномерно во всех фракциях, либо концентрируется преимущественно во фракции удельного веса более 1,9 г/см³, что свидетельствует о преобладании минеральных соединений элемента в углях, наряду с органической формой [119-123].

По данным Бувалкин, Азизов, 1963) Sb установлена только в пласте 3-Ш шоктыкольской свиты, где ее концентрация не превышает 0,02% в золе. Все угли, в которых обнаружен элемент, являются малозольными. Содержание Ag в бассейне колеблется в пределах 1-30 г/т золы. Повышенные концентрации приурочены к самому мощному угольному горизонту 3-Ш, разрабатываемому в настоящее время.

В золе углей Майкюбенского бассейна встречено от 0,03 до 1 г/т Au. Среди юрских бурых углей сравнительно высокими концентрациями Zr выделяются Майкюбенский бассейн (в среднем 100 г/т золы, в отдельных пробах до 800 г/т золы [125].

Угли Майкюбенского бассейна характеризуются исключительной зараженностью В. Среднее его содержание в золе углей первого составляет 1230 г/т, при колебаниях от 800 до 3000 г/т. Повышенные содержания приурочены к углям с зольностью до 20%, в углях с зольностью более 30% концентрация В резко падает. Вмещающие породы месторождения содержат до 30-300 г/т бора. Максимальные концентрации В в золе углей Майкюбенского бассейна 0,5%. Самые низкие содержания присущи углям ащикольской свиты (среднее 200 г/т золы). В углях нижнесарыкольской подсвиты содержание и частота встречаемости В резко повышаются и достигают максимума в углях верхнесарыкольской подсвиты (в среднем от 360 до 430 г/т золы). Как правило, максимальные концентрации В связаны с углями с минимальной зольностью (до 5%) и угольными включениями. При фракционировании В исключительно концентрируется в органической массе. В целом содержание В в органической массе углей почти в 150 раз превосходит таковое в минеральных примесях [119-125].

Шубаркольское месторождение. В высококачественных углях самого мощного угольного горизонта месторождения - Верхний, разрабатываемого открытым способом со средней зольностью 11% и запасами более 1,5 млрд. т, пригодными для открытой отработки, содержат в среднем до 100 г/т золы Y, 64 г/т Sc и других элементов. Особенно высокие концентрации TR наблюдаются в зоне выветривания углей, при этом максимальные накопления (Y - 254 г/т, Sc - 96, Dy - до 384, Gd - до 335, Sm - до 211, La- 46, Ce 89 и Nd - до 806 г/т угля) приурочены пространственно к линзовидным зонам аномального накопления U (по данным Гапеевской геологоразведочной экспедиции ПГО Центрказгеология). Несмотря на мелкие линзовидные формы этих зон, аномальное обогащение углей заслуживает внимания (совместно с повышенными содержаниями TR в рядовых углях). Золы углей этого месторождения, как и Юбилейного, обогащены TiO₂ - до 1,24%., Разрабатываемое в настоящее время Шубаркольское месторождение представляет наибольший интерес как источник для получения TR [119-123].

Количественный спектральный анализ на As в углях Шубаркольского месторождения показал его почти стопроцентную встречаемость и более высокие концентрации [125].

Имеются лишь некоторые данные о содержании Au в углях Шубаркольского месторождения. Здесь установлено от 0,001 до 0,084-0,132 г/т Au при почти 100-процентной частоте встречаемости. В среднем наиболее обогащенными являются угли горизонта "Нижний" (0,012 г/т), в "Верхнем" горизонте, разрабатываемом в настоящее время, среднее содержание Au составляет 0,009 г/т [125].

В углях Шубаркольского месторождения содержание Zr колеблется в пределах 63-119 г/т, в зоне выветривания количество элемента заметно возрастает - до 138 г/т угля [125].

Гафний - слабо изучен в углях Казахстана. Лишь в углях Шубаркольского месторождения по ограниченному числу проб был определен во всех трех угольных горизонтах. Концентрации Hf колеблются в Верхнем горизонте в пределах 0-1,38 г/т угля (среднее 0,4 г/т) при 70% частоте встречаемости, в Среднем - 0-1,16 г/т (среднее 0,94 г/т) при частоте встречаемости 100%, в Нижнем - 0-3,16 г/т (среднее 0,8 г/т) при частоте встречаемости 85%. Отношение Zr/Hf составляет 204, 132 и 80 соответственно для Верхнего, Среднего и Нижнего угольных горизонтов [120-122]

Таким образом, согласно опубликованным [123-129] и фондовым [59,70,71,77-79] данным, в углях Республики Казахстан установлены повышенные содержания следующих элементов: Be, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Mo, Yb, Pb. Часто встречаются аномальные концентрации Ge, Sr, Sn, Ba, эпизодически - B, As, Nb, Ag, W, Au, Hg.

3.2 Геохимическая специализация углей Центрального Казахстана

В ископаемых углях способно накапливаться значительное количество примесных элементов, концентрации которых нередко достигают промышленно значимых. Одной из главных задач угольной геохимии является выявление угольных бассейнов, месторождений и отдельных пластов с промышленно значимыми, а также экологически опасными содержаниями элементов-примесей.

Для оценки рудоносности отдельных геологических структур, блоков и горных пород в современных прогнозно-металлогенических и поисковых геохимических исследованиях используется понятие геохимической специализации [130-132]. Определение геохимической специализации дает потенциальную возможность выявления на исследуемых территориях тех или иных рудных элементов. Выделяют геохимическую специализацию *первого* и *второго* порядка [133-140].

Специализация первого рода оценивается по коэффициенту концентрации элемента в исследуемой горной породе по отношению к кларку в земной коре [141,142]. Главной целью при оценке геохимической специализации является выявление геологических образований с повышенными уровнями накопления ценных элементов.

Для оценки специализации второго рода используются параметры характеризующие геохимическую неоднородность, такие как контрастность коэффициента накопления, высокие коэффициенты вариации рудных элементов, разрыв характерных корреляционных связей и др. (Принципы и методика..., 1979) т.е. те характеристики, которые свидетельствуют о способности металлов вовлекаться в последующее перераспределение при наложении эпигенетических процессов [130-134].

Геохимия углей Казахстана слабо изучена и до сих пор перед исследователями стоит задача выявления особенностей концентрации и определение содержания редких элементов, а также закономерности их распределения в углях. В разные года для углей Центрального Казахстана были выполнены различные попытки направленные на оценку геохимической специализации [119-127, 143-150], но из-за малого количества данных и низкого качества аналитических работ результаты были скромные. Тем не менее уже в ранних работах была представлено что Карагандинский угольный бассейн специализирован на Ge, Ga, TR, Sc, Hg; Экибастузский угольный бассейн на TR, Al; Майкубенский бассейн Pb, Ba; Шубаркольское месторождение на TR (Y, Dy, Gd, Sm, La, Ce, Nd), U, Ti. Наиболее полные данные были получены в результате работ Кушев Г.Л., Азизов Т.М., Беляев В.К., Педаш Е.Т., Ко Н.А.

На основе опубликованных и фондовых материалов по содержаниям элементов-примесей, концентрирующихся в углях угольных месторождений Казахстана, проведен анализ геохимической специализации по Карагандинскому, Экибастузскому, Майкубенскому угольным бассейнам и месторождению Шубарколь расположенным в Центральном Казахстане, результаты которого представлены в таблице 3.1 [80, 81, 119-127].

Результаты исследований проведенных автором на базе современных аналитических методов позволят дополнить и уточнить представление о геохимической специализации углей.

Таблица 3.1 Геохимическая специализация углей Центрального Казахстана [80,81, 119-127]

Бассейн/ Месторождение	Свита	Возраст	Марка	Элементы, достигающие промышленных концентраций	Элементы с положительной геохимической специализацией	Элементы с кларковыми содержаниями КК <2	Элементы отсутствуют
1	2	3	4	5	6	7	8
Карагандинский бассейн	Тентекская	C ₂ m	Г, Ж	н/д	Y, Sc, Hg	La, Ce, Sm, Eu, Tb, Lu, Pb, Be, Cr, Co, Rb, Sr, Cs, Ba, Au, U, Ge, Ga, Zr, Mo, Ti, V	Zn, As
	Долинская	C ₂ B	Г, Ж	н/д	TR, Mo, Ge, Hg	Pb, Be, Cr, Co, Rb, Sr, Cs, Ba, Au, U, Ga, Zr, Ti, Sc, V	Zn, As
	Надкарагандинская	C ₁ n	Г, Ж, КЖ, К, К2, ОС	н/д		TR (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Lu), Sc, Pb, Be, Cr, Co, Rb, Sr, Cs, Ba, Au, U	Zn, As
	Карагандинская	C ₁ V ₂₋₃	КЖ, К, К2, ОС	н/д	TR, Mo, Hg	Sc, Pb, Be, Cr, Co, Rb, Sr, Cs, Ba, Au, U, Ge, Ga, Zr, Ti, V	Zn, As
	Ашлярикская	C ₁ V ₁₋₂	К, К2, ОС	Hg	Sc,	TR (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Lu), Mo, Ge, Pb, Be, Cr, Co, Rb, Sr, Cs, Ba, Au, U, Ga, Zr, Ti, V	Zn, As
	Дубовская	J	Б, БЗ	Ga, TR, Sc	Be	Pb	н/д
	Михайловская	J	Б, БЗ	TR, Sc		Pb	н/д
Экибастузский бассейн	Надкарагандинская	C ₁ n	Г, Ж, К, СС	TR, Al	Ti, Zr, Sc, Ba, Hg	Cr, As, Rb, Sr, Cs, Au, U	V, Zn
	Карагандинская	C ₁ V ₂₋₃	Г, Ж, К, СС	TR, Al	Ti, Zr, Sc, Ba, Hg	Cr, As, Rb, Sr, Cs, Au, U	V, Zn
	Ашлярикская	C ₁ V ₁₋₂	Г, Ж, К, СС	TR, Al	Ti, Zr, Sc, Ba, Hg	Cr, As, Rb, Sr, Cs, Au, U	V, Zn
Месторождение Шубарколь		J	Д	TR (Y, Dy, Gd, Sm, La, Ce, Nd), U, Ti	Be, Cu, U, Zn, Ni, Co, Cu, Sc, W	Cr, As, Rb, Sr, Cs, Ba, Au,	Hg
Майкубенский бассейн	Талдыкольская		Б	Pb, Ba	Be	La, Ce, Sm, Eu, Tb, Lu	V

Геохимическую специализацию первого рода для углей Центрального Казахстана можно оценить сопоставив средние содержания элементов в углях к их кларку в земной коре или с кларком в осадочных породах. Согласно [136-142] данная оценка позволит очертить круг элементов накапливающихся в регионе в количествах которые определяют геохимический фон элемента.

Специализация второго рода указывает на наличие предпосылок к образованию промышленно значимых концентраций элементов. Ее можно определить по методике А.А.Смыслова [141]. Она устанавливается при сравнении максимальных аномальных концентраций элементов в углях с их кларками в земной коре. Результаты отображаются в виде круговой диаграммы, где специализация второго рода наложена на специализацию первого рода, и в виде формул геохимической специализации, где коэффициент перед элементом характеризует контрастность аномалий [152-156].

Оценка геохимической специализации подобным методом была успешно проведена учеными для угольных бассейнов и месторождений Центральной Сибири и других месторождений России [136-138], полученные результаты отличаются от ранее проведенных исследований. Их главным отличием являлся не только обширный спектр элементов, но и более высокие содержания этих элементов, что обусловлено применением совершенных методик прямого определения элементов без озоления пробы.

По проведенному литературному анализу исследований разных лет известно что угли Центрального Казахстана имеют разную геохимическую специализацию. Для ее оценки в разные эпохи угленакопления принято разделить угли региона по возрастам [118-129, 146-151].

Углеобразование в Центральном Казахстане можно разделить на 2 эпохи. Первая - палеозойские угли образованные с раннекаменноугольного возраста. В этот период Карагандинский и Экибастузский угольные бассейны образовались в раннем карбоне, когда практически на всей территории Центрального Казахстана протекало интенсивное углеобразование. С этим периодом связаны первый максимум угленакопления и основные запасы высококачественных коксующихся и энергетических углей. С раннесреднеюрской эпохой связан второй значимый период углеобразования. В это время в континентальных аллювиально-озерно-болотных условиях сформировались высококачественные, малозольные угли таких бассейнов, как Тургай, Илийский, Майкюбень и др., а также крупные и мелкие месторождения как Шубарколь, Юбилейное и др. К началу поздней юры углеобразование прекратилось, лишь в конце палеогена торфяные болота охватили обширные площади юго-западного, северного и восточного Казахстана [76,87,117].

Состав элементов-примесей юрских углей довольно пестрый. Несмотря на отдельные очень высокие концентрации того или иного элемента (например, Ge), ценность их невелика из-за невысокой их встречаемости. Особой интерес в некоторых углях могут представить TR, Sc и Ti, имеющие устойчивые повышенные концентрации [146,148].

Полученные автором, на базе современных аналитических методов, новые данные (табл. 3.2) о содержании элементов-примесей в углях позволяют не только дополнить и уточнить представления о геохимической специализации угольных бассейнов и месторождений Центрального Казахстана, но и изменить общее представление о металлогенической специализации углей региона, прежде всего за счет использования более широкого спектра элементов, в том числе многих редких металлов.

Таблица 3.2. Средние содержания элементов-примесей в углях Центрального Казахстана, г/т (Примечание: н.д. – нет данных; * - %, ** - мг/т)

Элементы	Бассейны, месторождения					Кларк дл бурых углей	Кларк для каменных углей	Минимальное возможно промышленно значимое содержание	Порог токсичности для углей
	Палеозойская эпоха углеоброхования		Мезозойская эпоха углеобразования						
	Экибастузский	Карагандинский	Талдыколь	Сарыколь	Шубарколь				
Ca*	1,02	0,22	0,69	0,55	0,5			н.д.	н.д.
Sc	8,7	6,0	8,7	7,9	4,7	4,1	3,7	10	н.д.
Cr	7,3	10,0	34,9	17,7	10,7	15	17	1400	100
Fe*	1,39	0,17	0,77	1,05	0,4			н.д.	н.д.
Co	6,0	3,6	7,1	6,6	13,9	4,2	6	20	100
Zn	н.д.	0,001	37,3	27,0	46,3	18	28	400	200
As	2,4	н.д.	3,4	11,7	3,5	7,6	9	н.д.	300
Br	12,5	8,10	3,40	2,80	3,7	4,4	6	н.д.	н.д.
Na*	0,10	0,07	0,20	0,15	0,1			н.д.	н.д.
Rb	3,3	<0,6	21,6	30,9	5,7	10	18	35	н.д.
Sr	150	100	119	140	162,2	120	100	400	н.д.
Ag	0,15	<0,5	0,25	0,25	0,2	0,09	0,12	1	н.д.
Cs	0,62	0,63	1,4	2,9	1,5	0,98	1,1	30	н.д.
Ba	272	149	248	279	246,2	150	150	н.д.	н.д.
La	11,6	4,5	13,1	7,8	11,3	10	11	150	н.д.
Ce	26,7	10,2	30,7	21,0	35,1	22	23	н.д.	н.д.
Sm	2,9	1,4	2,8	2,0	5,9	1,9	2,1	н.д.	н.д.

Eu	0,8	0,7	0,8	0,5	2,4	0,5	0,43	н.д.	н.д.
Tb	0,6	0,25	0,6	0,4	2,2	0,32	0,31	н.д.	н.д.
Yb	2,0	0,62	1,9	1,3	10,6	1,0	1	1,5	н.д.
Lu	0,38	0,20	0,28	0,23	1,4	0,19	0,44	н.д.	н.д.
Hf	2,5	1,8	2,1	1,9	1,0	1,3	1,2	5	н.д.
Nd	15,2	<0,01	13,9	8,1	18,6	11	12	н.д.	н.д.
Sb	0,16	0,001	0,5	0,8	0,3	0,84	1,0	н.д.	н.д.
Ta	0,21	<0,05	0,23	0,12	0,4	0,26	1,0	н.д.	н.д.
Au**	0,88	<0,01	1,6	0,82	0,001	3,0	4,4	20	н.д.
Hg	0,07	0,87-1,25	0,05	0,08	0,5-1,45	0,1	0,1	1,0	1,0
Th	2,7	1,1	3,3	3,9	1,8	3,3	3,2	н.д.	н.д.
U	0,98	0,42	1,5- 21,1	1,0	21,9	2,9	1,9	н.д.	н.д.
A^d , %	36,4	9,8	25,3	25,7	12,9				

3.2.1 Палеозойская эпоха угленакопления

Для данного периода углеобразования в Центральном Казахстане, который представлен Карагандинским и Экибастузским угольными бассейнами характерна преимущественно литофильная и слабая халькофильная специализация (рис 3.1, 3.2; табл. 3.1).

Геохимическая специализация углей Экибастузского угольного бассейна (рис.3.1.2) незначительно отличается от таковой в Карагандинском угольном бассейне. В бассейне наблюдаются многочисленные контрастные аномалии большой группы литофильных элементов-примесей (Sr, Eu, Tb, Hf, Sc), и слабоконтрастные аномалии халькофильных элементов, однако их уровни накопления не позволяют рассматривать их как возможный источник ценных металлов. Согласно [157] возможную промышленную значимость представляет лишь иттербий.

Содержания этих элементов в золе угля существенно ниже среднемировых данных в связи с высокой зольностью углей бассейна (табл. 3.3), что ограничивает перспективы комплексной переработки экибастузских углей.

Отличительной особенностью палеозойского угленакопления в Центральном Казахстане, в результате которого были сформированы Карагандинский и Экибастузский угольные бассейны и др. месторождения, является значительное влияние на углеобразовательный процесс вулканической деятельности. Это отразилось в обогащении углей Центрального Казахстана палеозойской эпохи литофильными, в том числе умеренно и слабоуглефильными элементами, такими как Hf, REE, Sr, Ta, Th и U. Их аномалии в палеозойских углях связаны с горизонтами тонштейнов, измененных туффов и рассеянного пирокластического материала.

Таблица 3.3 Средние содержания элементов-примесей в золе угольных месторождений Казахстана, г/т

Элементы	Бассейны, месторождения					Кларк дл золы бурых углей[10]	Кларк для золы каменных углей [10]	Минимальное возможно промышленно значимое содержание [7]
	Палеозойская эпоха углеоброхования		Мезозойская эпоха углеобразования					
	Экибастузский	Карагадинский	Талдыколь	Сарыколь	Шубарколь			
Ca*	2,74	1,90	3,28	2,96	3,85			н.д.
Sc	23,3	62,3	37,73	32,81	36,15	24	22	50
Cr	19,9	116,61	144,90	68,91	82,31	120	82	7000
Fe*	3,50	2,01	3,49	4,97	3,08			н.д.
Co	16,4	43,81	34,73	27,78	106,92	37	26	100
Zn	н.д.	н.д.	147,65	144,38	356,15	170	110	2000
As	6,6	н.д.	15,60	54,60	26,92	46	48	н.д.
Br	12,5	32,9-145,8	16,97	14,16	28,46	32	32	н.д.
Na*	32,9	0,79	0,98	0,77	0,77			н.д.
Rb	0,29	<0,6	81,50	109,40	43,85	130	48	175
Sr	9,03	1667-2854	602	809	1247,69	730	750	2000
Ag	419	<0,5	1,27	1,40	1,54	0,63	0,59	5
Cs	0,42	5,86	5,3	10,06	11,54	8	5,2	150
Ba	749	1663,94	1183	1231	1893,85	980	900	н.д.
La	31,3	57,90	54,42	39,91	86,92	76	62	н.д.
Ce	72,0	128,70	135,14	106,02	270,00	140	120	н.д.
Sm	н.д.	н.д.	63,25	39,6	45,38			н.д.
Eu	7,73	17,11	11,86	10,73	18,46	14	11	н.д.
Tb	2,19	5,20	3,42	2,75	16,92	2,6	2,3	н.д.
Yb	5,45	3,11	2,69	1,76	81,54	2,1	2,0	н.д.
Lu	1,02	2,18	8,18	5,88	10,77	6,8	5,5	7,5
Hf	6,93	14-25,3	1,24	1,02	7,69	1,3	1,1	н.д.
Nd	41,76	0,10	54,94	31,52	143,08	58	75	н.д.
Sb	0,44	0,01	1,98	3,11	2,31	5,0	7,5	н.д.
Ta	0,21	<0,05	0,23	0,12	3,08	0,26	1,0	н.д.
Au**	2,40	<0,01	7,38	4,58	0,01	3,0	4,4	20
Hg	н.д.	12,5	0,2	0,3	3,85	0,1	0,1	1,0
Th	7,20	11,51	12,61	14,80	36,15	3,3	3,2	н.д.
U	2,71	6,32	9,4-127,4	4,20	82,31	2,9	1,9	н.д.

С конца XX Р.Б. Финкельман (Finkelman, 1993), уделял больше внимание геохимии тонштейнов, анализируя пути поступления элементов-примесей в угольные пласты. Им отмечено, что важным источником может быть пирокластический вулканогенный материал.

На основе новейших аналитических исследований были выполнены геохимические исследования (Zhou, 2000; Арбузов, 2003, 2004, 2007), подтверждающие важную роль вулканизма в формировании угленосных отложений и влияние вулканогенных процессов карбон-пермского возраста на формирование редкометалльного геохимического фона палеозойских углей.

Вулканическая пирокластика, которая формирует тонштейны, служит источником накопления в углях ценных металлов и аномальных концентраций элементов-примесей. На участках с более мощными прослоями пирокластики уровни накопления этих элементов-примесей в углях могут достигать промышленно значимых величин (Середин, 1994; Spears, 1999, Арбузов и др., 2003, 2005, 2019).

В связи с тем, что происходит вынос из пепловых горизонтов существенной части подвижных элементов, в том числе и породообразующих окислов (K_2O , Na_2O , CaO , MgO , SiO_2), происходит сравнительное увеличение содержания в тонштейнах слабоподвижных элементов-гидролизатов в условиях гипергенеза. Тем самым тонштейны часто обогащены Th, Ta, Zr, Hf и лантаноидами [158-166].

Согласно [136-138, 158-166] значительная роль пеплового материала в палеозойских углях объясняет не только схожую геохимическую специализацию этих углей, но и повышенную их среднюю зольность, составляющую 22,4%.

Карагандинский угольный бассейн. Для углей Карагандинского бассейна в целом характерно невысокое среднее содержание большинства элементов-примесей, сопоставимое с кларковыми значениями для каменных углей. Для бассейна характерна преимущественно литофильная и слабая халькофильная специализация. Сидерофильная ассоциация представлена лишь Co (рис.31). Так, в углях Карагандинского угольного бассейна установлены повышенные по сравнению с угольным кларком концентрации Ba, Sr, U, Sm, As, Sb, Fe, Br, La, Ce, Th, Cr, Hf, Cs, Co, Sc, что обусловлено областью питания бассейна угленакопления отличающейся широким спектром вулканических (дацитовые, диабазовые, диоритовые порфириды, кварцевые порфиры, кварцевые альбитофиры, трахитовые порфиры) и интрузивных пород (грнаодиориты, граносиениты, синенит-порфиры, гранит-порфиры) девонского возраста слагающих Центрально-Казахстанский (Девонский) вулcano-плутонический комплекс (ВПП).

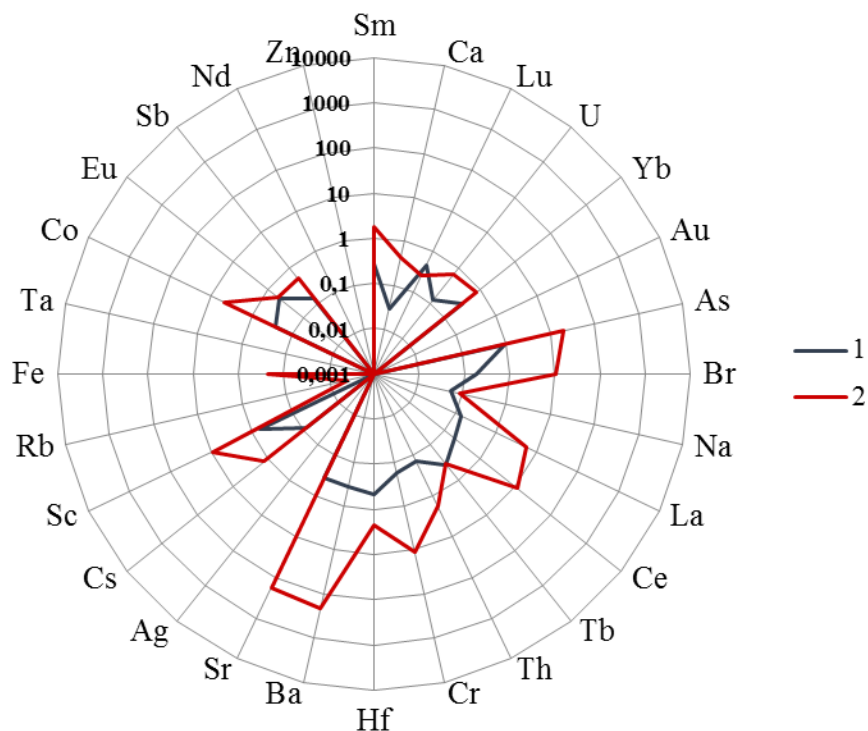


Рисунок 31 Элементы-примеси в углях Карагандинского угольного бассейна. 1- среднее содержание элемента, 2- наиболее локально высокое содержание элемента.

Экибастузский бассейн. В настоящее время для исследований доступны 3 пласта Экибастузского бассейна, вскрытые разрезами Северный, Восточный Богатырь и Экибастузский. В таблице 3.4 представлены результаты средних содержаний элементов-примесей по разрезам Северный, Восточный и Экибастузский.

Таблица 3.4 Средние содержания элементов-примесей в Экибастузском угольном бассейне, г/т (Калинина (Панасюк) С. Ю. , Арбузов С. И. , Маслов С. Г.,2018)

Элемент	Разрез					
	Экибастузский		Северный		Среднее	
	В угле	В золе углей	В угле	В золе углей	В угле	В золе углей
Ca*	0,6	1,56	1,47	3,9	1,02	2,74
Sc	10,1	27,8	7,16	18,8	8,65	23,3
Cr	7,3	20,2	7,40	19,7	7,34	19,9
Fe*	0,74	2,04	2,04	4,96	1,4	3,5

Co	6,9	19,2	5,04	13,56	6	16,4
Zn	37,0	103	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
As	4,71	13,11	<1	<1	2,36	6,56
Br	12,2	33,6	12,8	32,3	12,5	33
Na*	0,09	0,24	0,12	0,34	0,10	0,29
Rb	6,6	18,06	<0,6	<0,6	3,29	9,03
Sr	144	396	155	442	150	419
Ag	0,3	0,84	<0,5	<0,5	0,15	0,42
Cs	0,63	1,74	0,62	1,65	0,62	1,70
Ba	400	1109	143	390	272	749
La	13,7	37,79	9,46	24,88	11,6	31,3
Ce	34,8	96,1	18,7	47,8	26,7	72
Nd	14,24	39,02	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
Sm	3,2	8,79	2,50	6,67	2,85	7,73
Eu	0,9	2,51	0,72	1,87	0,82	2,19
Tb	0,53	1,5	0,72	1,94	0,63	1,71
Yb	2,54	7,02	1,52	3,88	2,03	5,45
Lu	0,4	1,1	0,36	0,93	0,38	1,02
Hf	3,3	9,1	1,8	4,7	2,5	6,9
Au**	1,8	4,8	<0,01	<0,01	0,88	2,40
Hg	0,98	2,8	0,41	1,16	0,7	1,97
Th	4,0	11,0	1,30	3,4	2,7	7,2
U	1,3	3,5	0,68	1,9	0,98	2,7

Примечание: н.д. – нет данных; * - %, ** - мг/т

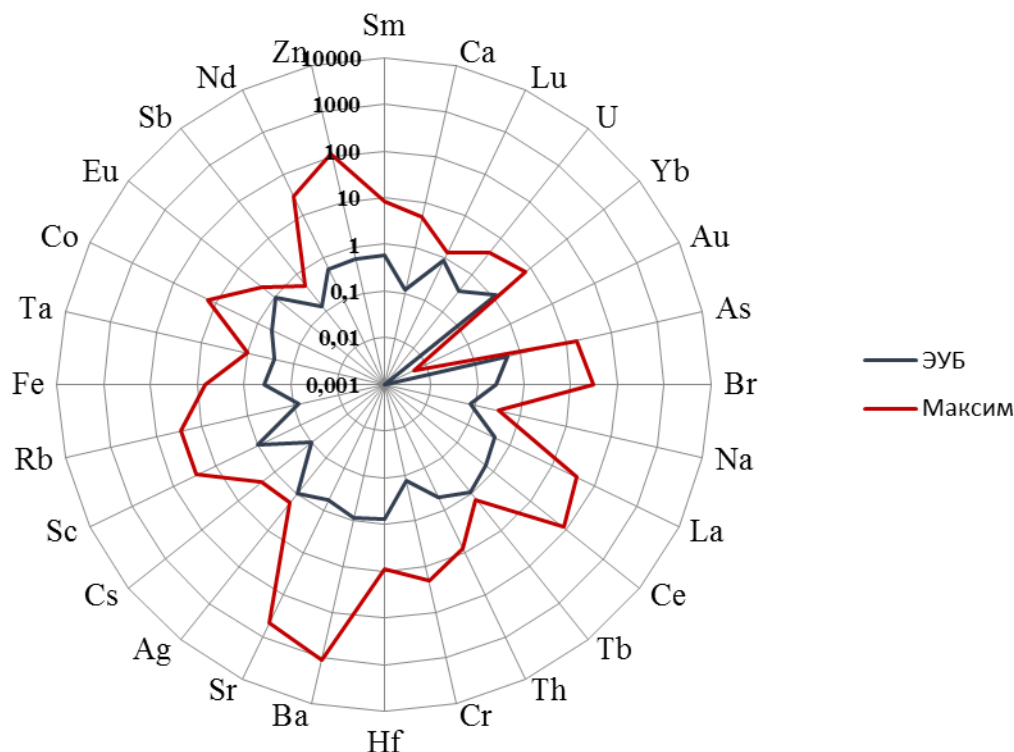


Рисунок 32 Элементы-примеси в углях Экибастузского угольного бассейна. 1- среднее содержание элемента, 2- наиболее локально высокое содержание элемента.

Геохимическая специализация углей Экибастузского угольного бассейна (рис.32) незначительно отличается от таковой в Карагандинском угольном бассейне. В бассейне наблюдаются многочисленные контрастные аномалии большой группы литофильных элементов-примесей. Также в углях установлены слабоконтрастные аномалии халькофильных и сидерофильных элементов. Обогащение углей редкими щелочными металлами (Rb, Cs) могло произойти в результате гидротермально-метасоматических процессов, происходивших на заключительном этапе тектоно-магматической активизации Тлеумбетской зоны, прилегающей к юго-западной части области питания бассейна. Процессы сопряженной активизации на территории Центрального Казахстана проявлены достаточно мощно и широко, сопровождаясь при этом рудоносными формациями, с которыми связано большинство редкометалльных месторождений и рудопроявлений (Серых, 2009). Они рассматриваются в качестве источников питания редкими и редкоземельными элементами при формировании прилегающих к ним участков угленосных отложений.

Обогащение углей Pb, Zn, Cu, Au связано с распространением в обрамлении крупных и мелких колчеданных месторождений (Майкаин В, Алпыс, Майкаин С).

3.2.2 Мезозойская эпоха угленакопления

В мезозойскую эру обстановки угленосаждения обусловили формирование углей с литофильно-халькофильной специализацией. В этот период поступления примесных элементов в угольный пласт носило терригенный характер, что обусловлено переходом в платформенный цикл развития, разрушением образовавшихся гор, выработкой гидрографической сети [167].

Майкубенский угольный бассейн. Угли бассейна характеризуются единообразием в геохимическом спектре элементов, за исключением некоторых из них. В пределах Майкубенского бассейна изученные объекты обогащены редкоземельными элементами, рядом цветных металлов (Ag, Zn, Co).

Содержание элементов-примесей в углях месторождения Сарыколь в основном ниже соответствующих кларков для бурых углей [168]. Незначительные превышения над кларком установлены для Cr, Co, Zn, As, Sr, Ag, REE. Существенное обогащение отмечено лишь для Ba, Cs, Rb, Sc. При этом полученные концентрации не имеют практического значения.

Для углей месторождения Талдыколь характерно накопление редкоземельных элементов цериевой группы и Yb, заметно обогащение некоторых элементов (Cr, Ta, Au, U) по сравнению с углями второго месторождения (табл. 4.1). При этом, несмотря на высокую зольность, золы углей также значительно обогащены этими элементами, по сравнению с зольным кларком (табл. 4.3). Так, содержание иттербия при перерасчете на золу достигает промышленно значимых величин.

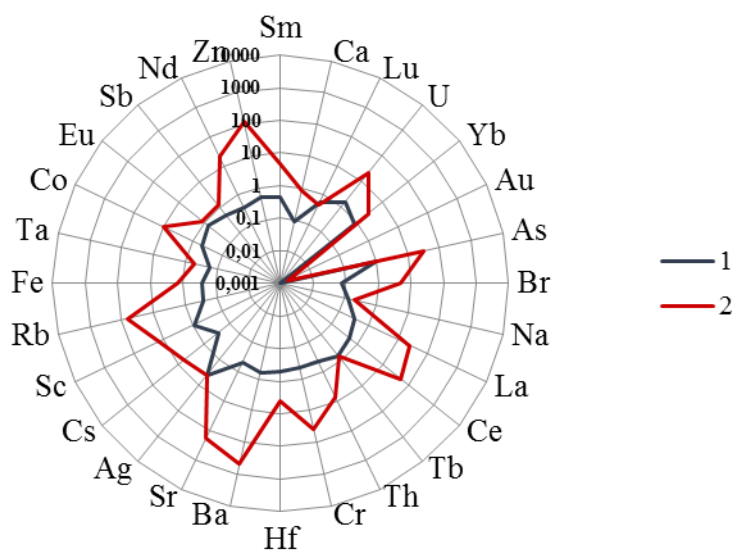


Рисунок 33 Элементы-примеси в углях Майкубенского угольного бассейна. 1- среднее содержание элемента, 2- наиболее локально высокое содержание элемента.

Для углей Майкубенского бассейна установлена преимущественно литофильная, а также слабая халькофильная (Zn, As, Sb) и сидерофильная специализации (Fe, Co) (рис.33).

Литофильная специализация углей обусловлена наличием щелочно-гранитоидных пород в структурах обрамления, геохимической особенностью которых является их контрастная обогащенность литофильными и рядом других элементов, которые в дальнейшем могли мигрировать в угольный пласт грунтовыми и поверхностными водами.

Месторождение Шубарколь. Угли месторождения вызывают интерес не только своей экологической чистотой, а также большим спектром контрастных аномалий многих элементов примесей. Добыча угля на месторождении сопровождается постоянным геохимическим изучением углей и углевмещающих пород, для оценки возможности извлечения элементов достигающих промышленно значимые содержания.

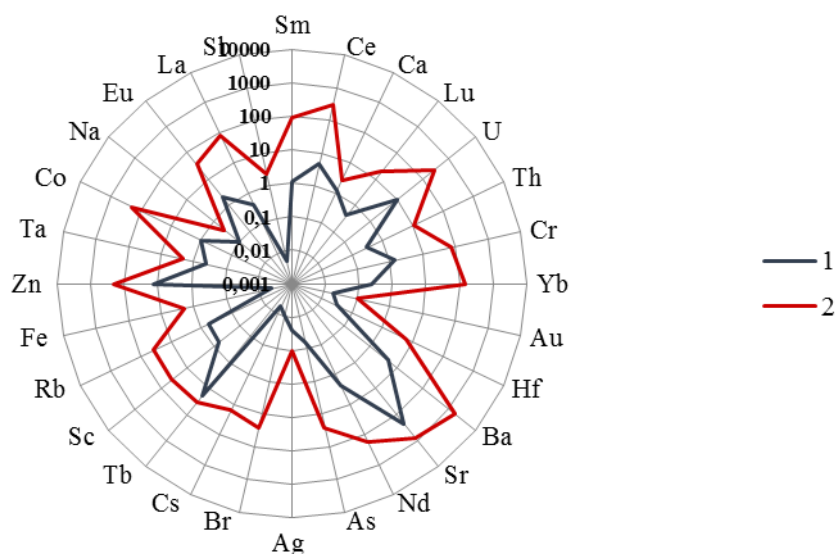


Рисунок 34 Элементы -примеси в углях Шубаркольского месторождения. 1- среднее содержание элемента, 2- наиболее локально высокое содержание элемента.

Для углей Шубаркольского месторождения установлен литофильно-халькофильный тип специализации, угли специализированы на Ba, U, Au, Yb, Cd, La, Nb, Hg, Se, Sc, Sr, Zn (рис.34). Такой тип специализации углей согласуется с общими геохимическими особенностями вулканогенных, неоднородных по составу от риолитов до андезитбазальтов и базальтов и плутогенных (гранодиориты и кварцевые диориты, граниты, лейкограниты, аляскиты) образований и связанных с ними проявлений и месторождений в обрамлении бассейна угленакопления. Высокая контрастность аномалий элементов-примесей

позволяет прогнозировать выделение угольных пластов с промышленно значимыми содержаниями Ce, Ba, Yb, U, Sc, Au.

Определенный отпечаток на геохимический облик Шубаркольских углей нанесли процессы гипергенного окисления углей, которые обусловили накопления в углях в зонах выхода под наносы U, Th, REE, Sc, Hf и др.

3.3 Основные факторы контролирующие накопление редких элементов в углях

Угольные бассейны и месторождения расположенные в различных блоках земной коры весьма неоднородны по уровням накопления элементов примесей и характеру их распределения. По предложенной В. В. Серединым классификации редкометалльных углей [169,170] выделяются четыре генетических типа: терригенный, туфовый, инфильтрационный и эксфильтрационный.

Терригенный тип обусловлен поступлением металлов в торфяную залежь из поверхностных вод в ионной и коллоидной форме. Вулканогенный тип формируется за счет выпадения на поверхность палеоторфяника пеплового материала с последующим его захоронением. Пепел, обогащенный группой редких элементов, формирует аномалии соответствующего состава в углях. С ним связывают проявления Nb, Ta, REE, Zr, Hf и других литофильных металлов. Инфильтрационный тип связан с поступлением в палеоторфяник или угольный пласт вод зоны гипергенеза, обогащенных ценными элементами. Такой процесс весьма характерен для уран-угольных месторождений. Эксфильтрационный тип обусловлен поступлением и разгрузкой глубинных, в том числе термальных, вод, обогащенных ценными элементами, в торфяную залежь или угольный пласт. Этот тип рудообразования типичен для формирования богатых германий-угольных месторождений с сопутствующими РЗЭ, Au, Pt, Sb, As, Hg, W и другими элементами в зависимости от состава рудообразующих растворов.

На ранних этапах исследования геохимии углей была определена зависимость содержания различных химических элементов примесей в углях от особенностей геологического строения и состава пород области питания. Данная зависимость использовалась при определении причин образования аномальных концентраций элементов примесей, а также для прогнозирования металлоносности угленосных отложений.

Полученные по результатам исследований многочисленные данные (К.А. Кулибин, 1908; А.Е. Ферсман, 1915; В.А. Зильберминц и др., 1936; и др.) позволили выявить и систематизировать основные факторы, которые определяют уровни накопления и закономерности распределения элементов примесей в угольных пластах, месторождениях и бассейнах. Влияние этих

факторов прослежено на всем протяжении углеобразовательного процесса. В работах последних годов (Ю.Е. Баранов, 1966; Ф.Я. Сапрыкин и др., 1975, Finkelman R.B., 1981 et al.; В.Р. Клер, 1988; Swaine, 1990; G.M. Eskenazy, 1996; Ren et al., 1999, 2006 и др.; Арбузов С.И., Ершов В.В., 2006 и др.) проанализирован значительный комплекс факторов, определяющих накопление и распределение элементов примесей в угольных пластах и месторождениях, наиболее полным из них являются работы Я.Э. Юдовича (Юдович, 1978; Юдович, Кетрис, 2002, 2006 и др.) где систематизированы и рассмотрены факторы контролирующие накопление примесных элементов в угольный пласт.

В работе С.И.Арбузова по изучению геохимии углей Центральной Сибири проанализированы основные факторы влияющие на накопление элементов-примесей в углях и оценена роль влияния каждого из них. Так, им были выделены геотектонический, фациальный факторы, фактор петрофонда, угольного метаморфизма, синхронного вулканизма, а также эпигенетические изменения углей.

Геотектонический фактор, подразумевающий влияние геологоструктурного положения бассейна угленакопления и геодинамические обстановки при которых он формировался на условия накопления и характер распределения элементов-примесей. Ф.Я. Сапрыкин и В.Р. Клер выделили 5 основных типов угленосных формаций, фоновое содержание элементов-примесей в которых последовательно снижается: формации срединных массивов; межгорных впадин; краевых прогибов; тектонических впадин подвижных платформ; формации остальных геоструктурных типов. Месторождения связанные с формациями срединных массивов и тектонических впадин подвижных платформ являются наиболее перспективными для формирования высоких концентраций элементов в углях.

Данная закономерность объясняется тем, что в обрамлении срединных массивов или орогенных впадин участвуют геохимически специализированные комплексы пород, характерна весомая роль гранитоидного магматизма, множества рудных месторождений, проявление вулканизма и гидротермальной деятельности, активный гидрогеологический режим, который обеспечивает транспортировку элементов в угольный пласт. Для платформенных формаций характер вышеперечисленных факторов проявлен менее активно, карбонатно-терригенные состав подстилающих отложений, удаленность области питания от бассейна угленакопления, а также более пассивный гидрогеологическим режим обуславливает отличный от таковой в орогенных впадинах геохимический спектр углей.

Проведен сравнительный анализ данных о средних содержаниях элементов-примесей в угленосных формациях сформированных в различных

геодинамических обстановках, а именно проанализированы орогенные бассейны в наложенных впадинах в аккреционно-складчатых областях, представители которого Карагандинский и Экибастузский бассейны, и эпейрогенные бассейны унаследованных впадин складчатых областей, которые представлены Майкубенским бассейном и Шубаркольским месторождениями (табл.3.5).

Таблица 3.5 Средние содержания элементов-примесей в углях бассейнов различных геодинамических обстановок

Элементы	Орогенные бассейны		Эпейрогенные бассейны	
	Бассейны в наложенных впадинах в аккреционно-складчатых областях		бассейны в унаследованных впадинах складчатых областей	
	Экибастузский	Карагандинский	Майкубенский	Шубарколь
Ca*	1,02	0,22	0,620	0,5
Sc	8,7	6,0	8,336	4,7
Cr	7,3	10,0	26,31	10,7
Fe*	1,39	0,17	0,908	0,4
Co	6,0	3,6	6,812	13,9
Zn	4,5	0,001	35,58	46,3
As	2,4	н.д.	7,522	3,5
Br	12,5	8,10	3,390	3,7
Na*	0,10	0,07	0,172	0,1
Rb	3,3	<0,6	26,26	5,7
Sr	150	100	129,6	162,2
Ag	0,15	<0,5	<0,5	0,2
Cs	0,62	0,63	2,143	1,5
Ba	354	149	263,2	246,2
La	13,8	4,5	10,41	11,3
Ce	32,8	10,2	25,85	35,1
Sm	3,0	1,4	2,391	5,9
Eu	0,8	0,7	0,664	2,4
Tb	0,6	0,25	0,466	2,2
Yb	2,0	0,62	1,602	10,6
Lu	0,38	0,20	0,257	1,4

Hf	2,5	1,8	1,981	1,0
Nd	15,2	<0,01	10,79	18,6
Sb	0,16	0,001	0,599	0,3
Ta	0,21	<0,05	0,175	0,4
Au**	0,88	<0,01	0,001	0,001
Hg	0,07	0,87-1,25	0,25	0,5-1,45
Th	2,7	1,1	3,588	1,8
U	0,98	0,42	5,027	21,9

По результатам сравнительного анализа средних содержаний элементов-примесей в углях бассейнов Центрального Казахстана различных геодинамических типов показал, что угли бассейнов эпейрогенного типа по сравнению с бассейнами орогенного типа характеризуются более высокими содержаниями таких элементов, как Cr, Co, Zn, As, Rb, Ag, Cs, Ce, Nd, Th, U, La, Sm и пониженными концентрациями Br, Au, Hf.

Фактор петрофонада, который определяется влиянием пород областей питания на формирование геохимического фона угольного бассейна и месторождения. Его роль в формировании геохимического спектра углей рассматривается в двух аспектах: связь геохимического спектра углей с металлогенией обрамления и зависимость уровней накопления элементов-примесей в углях от расстояния до области сноса терригенного материала.

В Карагандинском угольном бассейне отчетливо проявлена взаимосвязь металлогенической специализации области питания на литофильно-халькофильные металлы с геохимическими особенностями углей бассейна. В углях бассейна отмечаются высокие содержания таких элементов как Ba, Sr, U, Sm, Fe, Na, Br, La, Ce, Th, Cr, Ba, Cs, Sc. Угли бассейна также обогащены As, Sb, Hg что согласуется наличием вблизи него эпитермальных месторождений (Cu, Sb, Hg, Pb, As) (Хаджиконган, Жетымшоқы, Пирамида Горнова) Cu, Sb, Hg, Pb, As ассоциированных с вулканитами и ряд мелких мезотермальных месторождений (Au, Cu, Pb) (Узынмұрт, Байгуль, Каштал, Сулу) связанных с гранитоидами, которые также могли послужить источниками поступления данных элементов в угольный пласт [171-174].

Все угли обогащены также Hf, Sr элементами характерными для щелочных пород и гранитоидов. Однако природа высокой группы литофильных редких металлов может быть не только связанной с особенностями состава обрамления, а также обусловленная субсинхронным вулканизмом.

Литофильная и сидерофильная металлогеническая специализация пород в области питания Экибастузского бассейна нашла свое отражение в

геохимическом спектре углей. В отдельных пробах углей установлены аномальные концентрации таких металлов, как Rb, Cs, Ba, нередко превышающие угольный кларк на порядок. Согласно [175] обогащение углей редкими щелочными металлами (Rb, Cs) могло произойти в результате гидротермально-метасоматических процессов, происходивших на заключительном этапе тектономаматической активизации Тлеумбетской зоны.

С распространением в обрамлении крупных и мелких колчеданных месторождений (Майкаин В, Алпыс, Майкаин С) связано обогащение углей Pb, Zn, Cu, Au.

Влияние геохимических особенностей области питания на геохимическую специализацию углей Экибастузского бассейна подчеркивается накоплением в углях Fe, Co, что согласуется с наличием мелких Ni-Co месторождений (Ангренсор Ц, Ангренсор ЮЗ, Промежуточное, Адильбек) в обрамлении бассейна угленакопления.

Источником терригенного материала для углей и углевмещающих пород Майкубеньского бассейна служил щелочно-гранитоидный комплекс пород, для которого характерна смешанная литофильная металлогеническая специализация. В районе локализуются крупные и средние колчеданные месторождения и рудопроявления золота, свинца, бария.

Характерной особенностью Шубаркольского месторождения является наличие урановой аномалии, где повышенные концентрации радиоактивных U и Th обусловлены наложенными процессами. Образование гипергенных эпигенетических аномалий предполагает наличие на территории источников привноса урана. Таковыми для данного месторождения являются кислые и субщелочные разности гранитоидов по южной и юго-восточной части обрамления бассейна с которыми связаны многочисленные проявления и ториевые радиогеохимические аномалии.

Фациальный фактор, обусловлен влиянием множества взаимосвязанных факторов: климатических, ландшафтных, гидрогеологических и гидрогеохимических условий, особенностей состава флоры и фауны, особенностей строения и состава областей сноса.

В палоезойскую эпоху угленакопления в Центральном Казахстане углеобразование происходило в условиях теплого и влажного климата. Появились новые виды растений-углеобразователей. Наряду с типичной для визе лепидофитовой флорой развитие получили папоротники, птеридоспермовые папоротники, каламиты и немногочисленные представители хвойных [176,177].

В среднем и позднем карбоне в пределах Центрального Казахстана существовали две климатические области: обширная субаридная, временами

аридная, занимавшая юго-запад, север и в конце периода — восток Центрального Казахстана, и локальная гумидная область, отвечавшая Карагандинскому синклинию и располагавшаяся в средней части Центрального Казахстана у подножия Тектурмасских гор — передового поднятия Джунгаро-Балхашской геосинклинали. Последними, очевидно, перехватывались влажные северные ветры, что и способствовало произрастанию на площади бассейна пышной растительности, а следовательно, и угленакоплению. Характерна смена паралических условий осадконакопления лимническими. В восточных районах Центрального Казахстана эта смена произошла раньше, чем в западных, причем в последние море неоднократно возвращалось, что фиксируется в разрезе карагандинской свиты неоднократным чередованием горизонтов с морской и пресноводной фауной. Если в Карагандинском бассейне морская фауна присутствует только в низах карагандинской свиты, то в Тенизской впадине она поднимается до верхних горизонтов этой свиты [176,177].

Климат в мезозое был близок к тропическому или субтропическому. Теплые и влажные климатические условия способствовали развитию тропической мезофильной флоры, к числу которых относились древообразные папоротники, из бенетитовых - пальмообразные, достигавшие высоты нескольких метров; прирастали цикадофитовые, гинкговые и хвойные. Осадки накапливались в долинах рек, в предгорных и межгорных депрессиях; ведущую роль играли фации аллювиальные, пролювиальные (конусов выноса), озерные и болотные [176,177].

Согласно обобщениям Е. М. Маркович (1963) Центральный Казахстан, в ранне- и среднеюрское время входил в зону хвойно-гинкговых лесов с папоротниковым подлеском. Торфонакопление происходило преимущественно в условиях застойных и проточных болот.

Фактор угольного метаморфизма, влияние которого еще в достаточной степени не оценено, связано с интенсивностью проявления постдиагенетических преобразований органического и минеральных веществ осадочных отложений.

Разные типы углей характеризуются разной степенью метаморфизма, различными геохимическими особенностями и, как следствие, разным уровнем металлонности, выраженном коэффициентами концентрации редких металлов. Существует связь между коэффициентом концентрации металлов и степенью метаморфизма углей — чем ниже степень метаморфизма, тем выше коэффициент концентрации. Так, для хорошо изученных месторождений России [178, 180], ряд суммарной металлонности углей, в общем, обратно пропорционален степени метаморфизма и может быть представлен по возрастания металлонности так: **A→T→ K→ ДГЖ→ Б (1Б→ 2Б → 3Б)** [80-82].

В угольной базе Центрального Казахстана преобладают угли марок **Г, Ж, К, КЖ, СС**, в меньшей степени, марки **Б** и **Д** [178-179]. Несмотря на то, что преобладающие марки углей характеризуются средними степенями метаморфизма, в углях марок **Г, Ж, К, СС** Экибастузского бассейна и месторождения Борлы, а также в углях марки **Д** месторождений Шубарколь и Каражыра происходит накопление редкоземельных металлов концентрациях близких к промышленным или промышленных (угли марки **Д**). Накопление редких металлов в углях марки **Б** и **ЗБ** отмечено только для Михайловской свиты Карагандинского угольного бассейна [80-82].

Таким образом, можно отметить, что металлоносные угли Центрального Казахстана представлены, преимущественно, углями средних ступеней метаморфизма – **Д, Г, Ж, К, КЖ**. Одной из характерных особенностей угольных месторождений Казахстана является слабо выраженная связь между металлоносностью углей и степенью метаморфизма. Тем не менее, общая зависимость – чем ниже степень метаморфизма углей, тем выше содержания редких металлов в углях – сохраняется. В общем случае, в углях марки **Д** спектр редких металлов существенно шире, чем в углях марок **Г, Ж, К** [80-82].

Фактор синхронного вулканизма, заключается во влиянии вулканизма на угленосные формации и в обогащении грунтовых и поверхностных вод химическими элементами, в атмосферном переносе и выпадении пирокластического материала (в основном в виде тонштейнов) и аэрозолей в области торфонакопления, а также в косвенном воздействии на процессы угленакопления изменениями климата и состава атмосферных газов [181].

Влияние вулканизма на микроэлементный состав углей через изменение климата можно оценить лишь гипотетически [181]. Наиболее достоверные оценки влияния субсинхронного вулканизма на формирование геохимического спектра элементов-примесей в углях могут быть получены при изучении погребенной пирокластики и реставрации ее первоначального состава [182,183].

Согласно [184] предполагается участие вулканизма в формировании палеозойских углей Карагандинского и Экибастузского бассейнов. Накопление элементов в связи с пирокластикой происходит как в самих тонштейнах, так и на границе с ними в органическом веществе [Hower et al., 1999; Арбузов и др., 2003].

Элементы-примеси, содержащиеся в породообразующих минералах (вулканическое стекло, полевые шпаты, слюды) в процессе разрушения минеральной матрицы переходят в раствор и фиксируются в близлежащих зонах в органическом веществе. В зависимости от миграционных свойств они концентрируют либо вблизи горизонта пирокластики, либо на удалении от него. Некоторые элементы могут покидать пределы пласта [58,185-187].

Согласно [58, 181-193] вещественным выражением влияния синхронного вулканизма на редкометалльный состав углей является отчетливо выраженная геохимическая специализация углей бассейнов на литофильные элементы-гидролизаты: Zr, Hf, Ta, Nb, Y, Th, а также на другие литофильные редкие металлы (Sr, U, Be, Ge, Rb, Cs). Кроме того, угли, содержащие пирокластику, нередко обогащены фосфором. Обычно угли и торф бедны фосфором.

Все эти данные указывают на существенное влияние пирокластики на формирование геохимического фона углей Карагандинского и Экибастузского бассейнов. Источниками вулканического пепла, вероятно, были местные вулканы нижне-среднекаменноугольного возраста (Северный Аргын, Кыра, Сымбыл), средневерхнекаменноугольного возраста (Кокдомбае, Коскызыл I, II, Керегетас) находящиеся в структурах обрамления в Жонгаро-Балхашской складчатой области [194], и другие (Кокшетау-Северо-Тяньшаньская, Чингиз-Тарбагатайская) складчатые систем.

Вулканические процессы в мезозое были ограниченные, роль пирокластики в формировании мезозойских углей достоверно не установлена. Лишь в отдельных районах Восточного Казахстана в раннем триасе сформировались в результате наземных извержений вулканогенные образования семейтауской свиты [195]. Несколько шире были распространены в районах активизации платформы (особенно на площади Тургайского прогиба) трещинные излияния базальтоидных пород. Мезозойские лимнические угли образовывались в платформенных условиях.

Ртуть, принадлежит к одним из самых надежных индикаторов вулканизма. Вследствие своей летучести ртуть присутствует во всех флюидных образованиях, в том числе в углеводородных [195]. Согласно [58, 196-198] наличие повышенных содержаний ртути и сурьмы, являются еще одной геохимической особенностью, указывающей на возможную роль пирокластики в формировании углей и тонштейнов. Исследования показывают, что летучие элементы, обогащают атмосферу в районе извержений, характеризуются существенно связью с парогазовой фазой и концентрируются на поверхности субмикронных частиц пепла [58, 195-198]. Это является одним из доказательств вулканической природы тонштейнов, которые содержат высокие концентрации ртути, наряду с контактирующими с ними углями. Содержание ртути в отдельных пробах угля Карагандинского бассейна достигает 1,25 г/т в угле, в золе угля 8.9 г/т [184], тогда как кларк Hg в углях составляет 0.10 ± 0.01 г/т в угле, как для бурых, так и каменных [102,103].

Этигенетические изменения углей, несмотря на то что их влияние на формирование геохимического фона не велико они могут играть важную роль при формировании промышленно значимых концентраций редких элементов в

углях [199-201], наиболее широко их роль проявляется при гипергенном окислении углей.

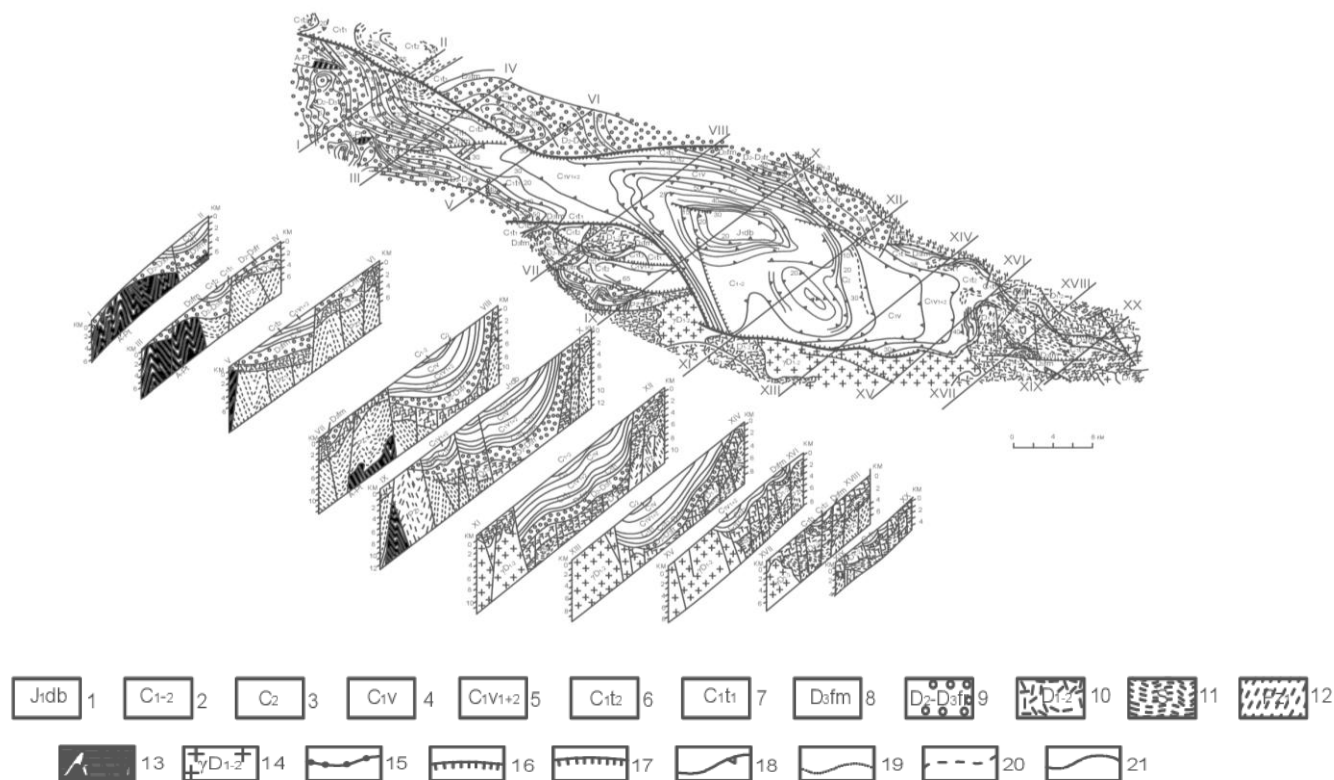
Гипергенное окисление углей часто обуславливает накопление в них урана. Высокая сорбционная способность органического вещества угля по отношению к урану обеспечивает его концентрирование из грунтовых вод даже с рядовым содержанием металла [199]. Особенно благоприятны для этого процесса условия семиаридного климата, обуславливающие повышенное содержание в воде урана и кислорода. В результате в зоне окисления формируются ореолы обогащения ураном. Размеры этих зон накопления урана, как правило, невелики по сравнению с масштабами угольных бассейнов и не способны существенно повлиять на оценку геохимического фона угленосных отложений. Однако в пределах отдельных месторождений это влияние может быть значительно. Так, повышенное содержание урана в Шубаркольском месторождении обусловлено именно эпигенетическим его накоплением вплоть до промышленно значимых концентраций. Обычно обогащается ураном верхняя часть пласта. Максимум содержания приурочен к фронту зоны окисления. При этом вся зона окисления характеризуется аномальным его содержанием. Этот факт указывает на сопоставимую роль сорбционного и окислительно-восстановительного геохимических барьеров в накоплении урана в окисленных углях [202-206].

Также стоит отметить что при выветривании, происходит регенерация гуминовых кислот, их молекулярная структура в значительной степени восстанавливается и вместе с этим восстанавливается их способность к взаимодействиям с элементами-примесями, что объясняет повышенные концентрации элементов примесей в окисленных и выветрелых углях.

3.3.1 Факторы контролирующие накопление редких элементов в углях Шубаркольского месторождения.

Совокупность вышеперечисленных факторов влияющих на накопление элементов-примесей в угленосных отложениях рассмотрена автором более подробно на примере Шубаркольского месторождения.

Месторождение Шубарколь формировалось в унаследованной впадине складчатых областей (рис.35), образованной на Сарысу-Тенизском поднятии. Бассейн месторождения развивался над древними осадочными комплексами, входящими в структурный каркас каледонских аккреционно-складчатых областей, приуроченных к центральной части Сарысу-Тенизского поднятия или сбросово-сдвиговой зоне [150], крупной тектонической структуре Западной части Центрально-Азиатского орогенного пояса (ЦАОП).



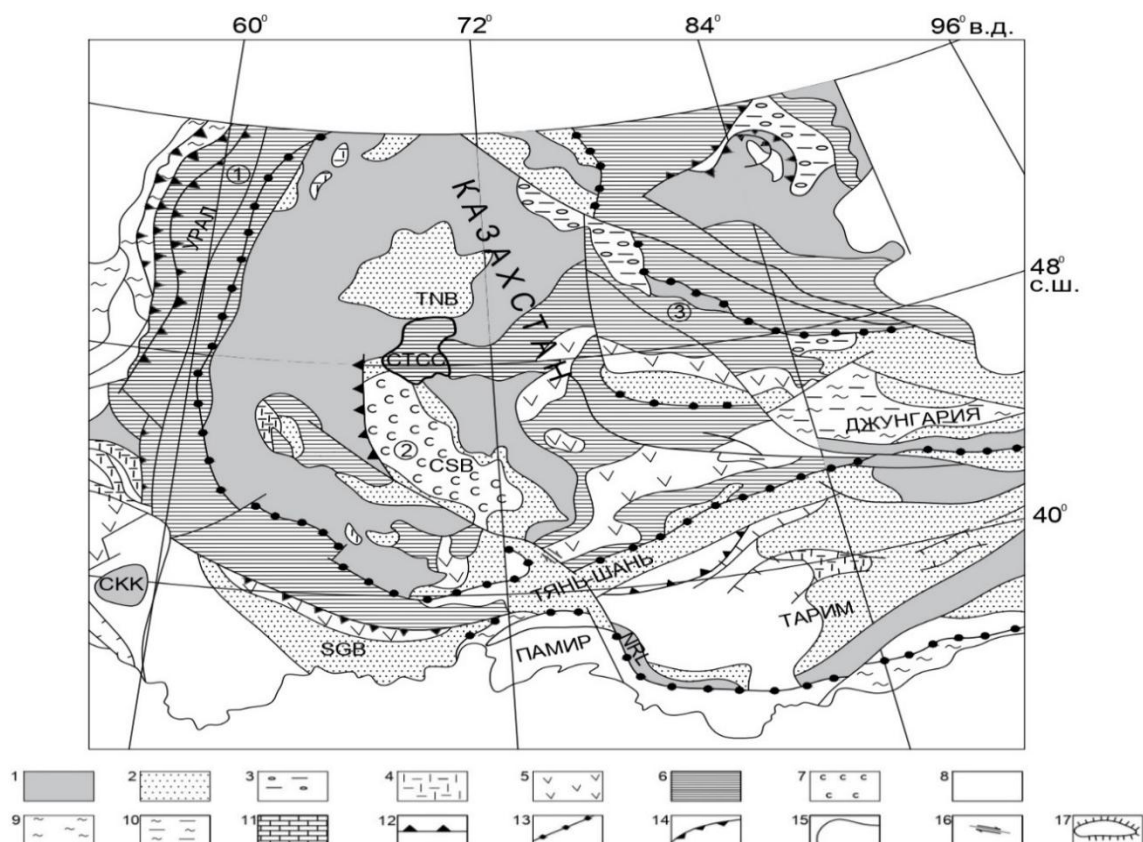
1 – нижний отдел юры, дубовская свита – красноцветные песчаники, алевролиты и аргиллиты; 2-7 – каменноугольная система: 2 – верхняя часть нижнего отдела и верхний отдел – красноцветные песчаники, алевролиты и аргиллиты, линзы конгломератов, 3 – верхняя часть и нижняя часть верхнего отдела – песчаники, конгломераты, алевролиты и аргиллиты, 4 – визейский ярус – известняки, песчаники, алевролиты и аргиллиты, 5 – нижний и средний подъярусы визейского яруса – пелитоморфные известняки, известковистые песчаники, алевролиты и аргиллиты, 6 – верхнетурнейский подъярус – органогенные известняки, окремненные известняки и мергели, песчаники, аргиллиты, 7 – нижнетурнейский подъярус – пелитоморфные, органогенные и окремненные известняки и мергели; 8-10 – девонская система: 8 – фаменский ярус – пелитоморфные и органогенные известняки, песчаники и доломиты, 9 – верхняя часть среднего отдела и франкийский ярус – красноцветные конгломераты, песчаники и алевролиты, линзы порфиринов, 10 – нижний отдел – порфириды, альбитофиры, туфы, вулканогенные песчаники; 11 – силурийская система – серые и зеленые песчаники, алевролиты и аргиллиты, линзы известняков; 12 – нижний палеозой – песчаники, конгломераты, известняки, вулканогенные породы; 13 – архейская и протерозойская группы – кристаллические сланцы и гнейсы; 14 – гранитоиды нижнего-среднего девона; 15 – границы региональных несогласий; 16 – крупные разрывы; 17 – мелкие разрывы; 18 – направление и углы падения пород; 19 – пласты песчаников и конгломератов; 20 – пласты известняков; 21 – пласты эффузивных пород.

Рис. 35 – Схема строения Шубаркольской грабен-синклинали (составил А.Е. Михайлов)

Изученные и проанализированные палеогеографические [207,208,210] и палеотектонические карты и схемы [29, 39] изображают Сарысу-Тенизскую впадину в виде единого бассейна до перми. В конце нижней перми в изучаемом районе происходит одно из мощных тектонических движений палеозоя, за счет коллизии Казахстанского континента с Таримом и Восточно-Европейским континентом, в следствии сдвиговой кинематики взаимодействия крупных континентальных масс, этот процесс приводит к крупноамплитудным

правосторонним смещениям и формированию сдвигов в Казахстанском блоке составного континента, которая в свою очередь сопровождалась гранитоидным магматизмом и горообразованием, представлявшее заключительный этап герцинского тектоно-магматического цикла [209,210].

По палеомагнитным данным, Восточно-Европейский континент достиг современного положения к началу юры. Это означает, что проявление сдвиговых деформаций, нарушающих казахстанские каледониды, происходило в период поздней перми-триасе [29,40], в это время происходит завершение формирования коллажа сдвиговых структур Центрально-Азиатского орогенического пояса. При этих интенсивных дислокациях субширотного плана Тениз-Сарысу-Чуйский обширный бассейн осадконакопления делится широким Сарысу-Тенизским блоковым поднятием на две впадины: северную – Тенизскую и южную – Сарысу-Чуйскую (рис.36), что в свою очередь приводит к образованию тектонических разломов на изучаемой территории [210].

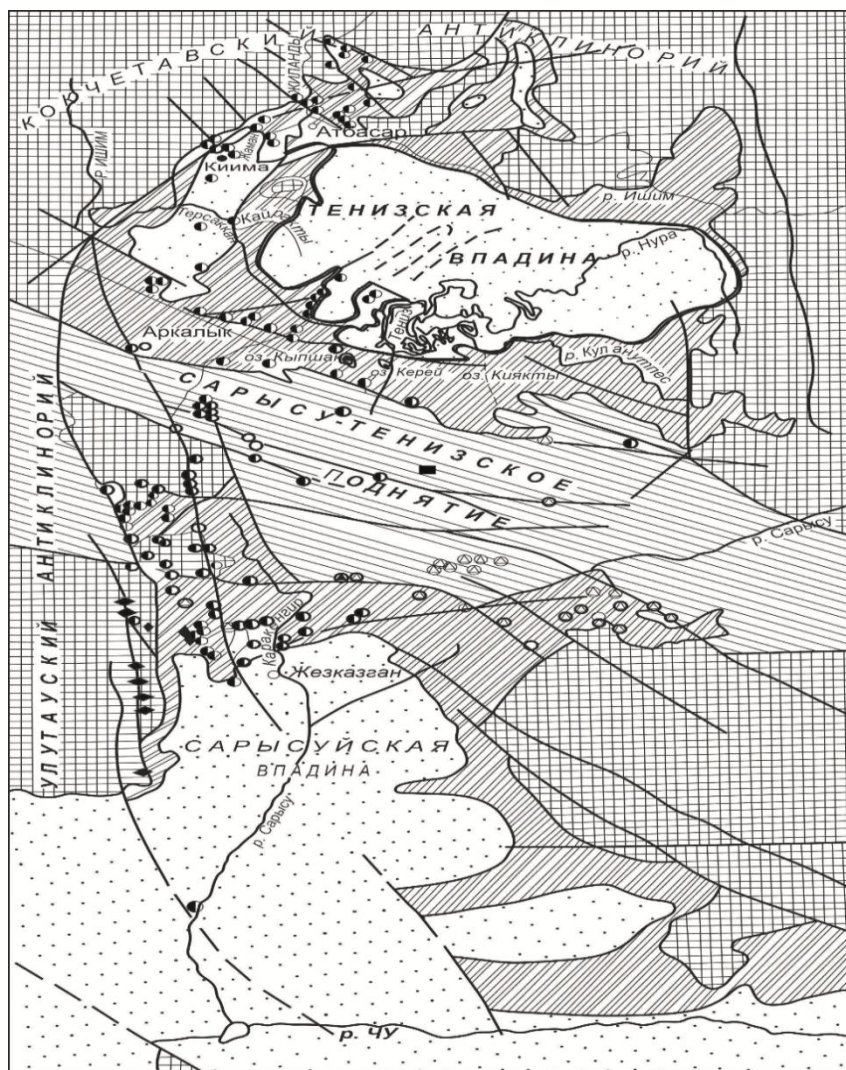


Осадочные бассейны: Южно-Гиссарский (SGB), Чу-Сарысу-Чуйский (CSB), Тенизский (TNB); блоки: Центрально-Каракумский (СКК); СТСС – Сарысу-Тенизская сбросово-сдвиговая зона; главные разломы (цифры в кружках): Челябинский (1), Главный Каратауский (2), Главный Чингизский (3). Континентальные обстановки: 1 – низменности, 2 – флювиально-озерные, 3 – угленосные, 4 – рифтовые и орогенные вулканы, 5 – окраинно-континентальные вулканические пояса и зрелые островные дуги; 6 – возвышенности, 7 – эвапоритовые бассейны; Морские и океанические обстановки: 8 – шельф, 9 – континентальный склон, батталь, 10 – глубоководные моря

(отложения черных сланцев); 11 – карбонатные платформы; 12 – зоны субдукции, 13 – сутуры, 14 – надвиги, 15 – границы фаций, 16 – сдвиги, 17 – карбонатные платформы.

Рисунок 36 – Палеогеографическая схема Центральной Евразии, ранняя пермь по [29] с дополнениями

Сарысу-Тенизское поднятие представляет собой крупный приподнятый блок шириной 200 км и протяженностью 250-300 км. С запада ограничено крупным Каракенгирским разломом, ориентированным в меридиональном направлении. По этому разлому структуры Сарысу-Тенизского поднятия сочленяются со структурами Кенгирской зоны брахискладок. Южной границей Сарысу-Тенизского поднятия является Жезказган-Теректинский разлом. На востоке поднятие граничит с Атасуйскими структурами (рис. 37). Наиболее крупной структурой здесь можно считать Каиндинскую зону погружений, куда входят Каиндинский грабен, Улжанская синклиналь, Тантальская и Шубаркульская грабен-синклинали и горст-антиклинали. Зона имеет северо-западное простирание и косо наложена на меридиональные структуры каледонского основания. Длина зоны около 300 км, ширина колеблется от 20 до 40 км. К северо-востоку от нее разломы и складчато-глыбовые структуры характеризуются северо-западными простираниями, к юго-западу от зоны наложенные структуры вытянуты в основном субширотно. Таким образом, Каиндинская зона представляет собой зону стыка двух тектонических направлений [210].



1 – нижний и верхний структурные этажи; 2 – Сарысу-Тенизская зона глыбовых складок; 3 – зоны краевых брахискладчатых и линейных структур; 4 – впадины (Тенизская и Сарысуйская), выполненные осадками перми; 5 – разрывные нарушения. Полезные ископаемые: 6 – медь, 7 – полиметаллы, 8 – железо, 9 – марганец, 10 – уголь.

Рисунок 37 – Схема тектонического строения и металлогении западной части Центрального Казахстана по [Сейфуллин С.Ш., 1976]

Граница структуры с обрамляющими интрузивными массивами (цепь Кокчетав-Северо-Тянь-Шаньского древнего складчатого сооружения и Центрально-Казахстанский (девонский) вулcano-плутонический пояс) проходит по разломам сдвигo-надвигoвого типа. Фундамент бассейна состоит из блоков, сложенных метаморфическими породами докембрия и вулканическими породами нижнего и среднего палеозоя [210].

Угленосные пласты месторождения Шубарколь образовались в юрское время. В этот геологический период времени на территории ЦАОП происходят геотектонические циклы киммеро-альпийской фазы, которые приводили к незначительным перемещениям блоков пород вновь заложённых разломов и старых тектонических швов рис.38.

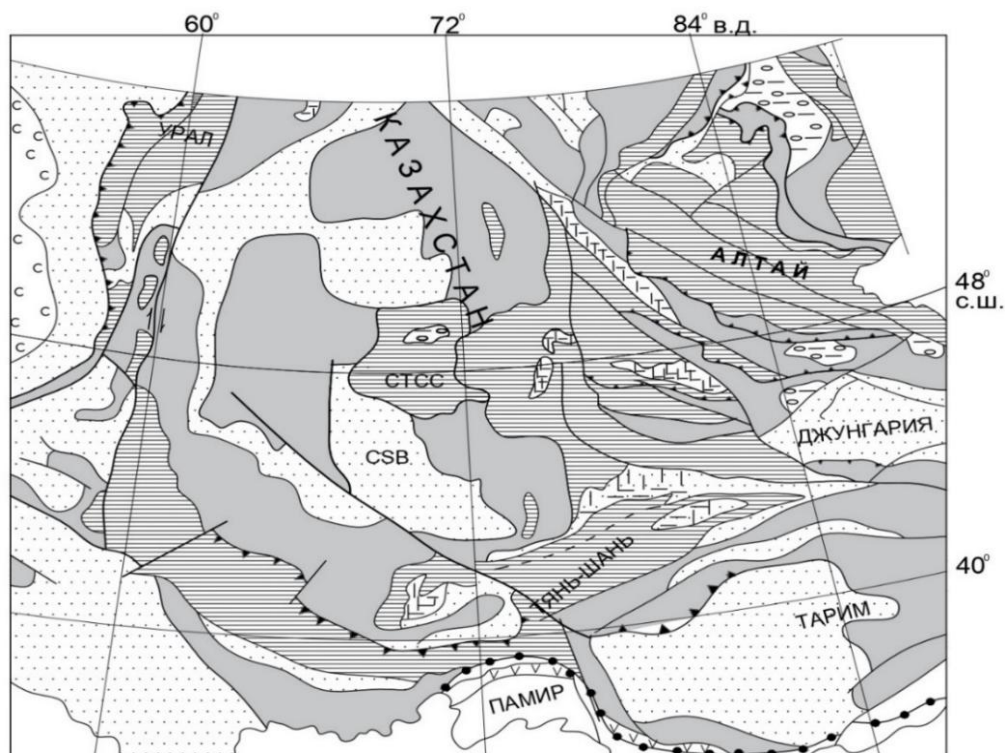


Рисунок 38 – Палеогеографическая схема Центральной Евразии, юра по [29] с дополнениями. Условные обозначения на рис. 36.

В течение мезозоя и кайнозоя, части ЦАОП периодически активизируются в ответ на коллизионные события, с активными позднекайнозойскими тектоническими фазами, связанными с Индо-Евразийской коллизией [29,39,40]. В результате этих событий происходит масштабная активизация ЦАОП, в рельефе которого преобладают внутриконтинентальные горные сооружения (в основном состоящие из деформированных докембрийских и палеозойских блоков), разделенные межгорными и предгорными бассейнами, которые характеризуются, главным образом, позднепалеозойскими и мезозой-кайнозойскими осадочными отложениями. Эти процессы создали хорошие условия для привноса полезного вещества в бассейн месторождения из пород фундамента до мезозойского возраста при формировании его по существовавшим разломам гидротермальными и поверхностными водами, по сколько поздний заключительный этап геотектонического развития западной части ЦАОП

охватывает период от среднего девона до конца перми и представляет собой самостоятельный завершённый крупный геотектонический цикл до платформенного развития срединной зоны консолидации. Он характеризуется преобладающим прогибанием от среднего девона до среднего карбона, и общим поднятием, сопровождаемым внедрением интрузий и интенсивным наземным вулканизмом в верхнем карбоне и нижней перми [210].

Областью обрамления питающими бассейн терригенными материалами, которые несли с собой элементы-примеси и РЗЭ явились – Кокчетавское поднятие на севере и северо-западе, Каптыадырские, Арганатинские и Улутауские горы на западе, которые слагают цепь Кокчетав-Северо-Тяньшаньской складчатой системы, и Центрально-Казахстанский (девонский) вулcano-плутонический пояс на востоке, при этом металлы поступали в бассейн вместе с поверхностными, грунтовыми водами. Магматические породы являются одним из основных геологических факторов, которые могут вызвать повышение элементного содержания угля, изменение минералов и осаждение аутигенных минералов из магматических гидротермальных флюидов [210].

Влияние геохимических особенностей области питания на геохимическую специализацию углей подчеркивается накоплением в углях элементов. Месторождение обогащено Zn, Ba и Sr, что согласуется с наличием вблизи него месторождений Атасуйского типа (Ba-Pb-Zn) месторождений. Угли, содержат также в повышенных количествах Zr, Hf, Ta, Nb и Sr – элементы, характерные для щелочных пород и гранитоидов. По данным [211], отношения Nb / Ta, которые для Шубаркольского месторождения ($Nb / Ta > 5$) можно использовать в качестве геохимического индикатора, где высокие ниобий-танталовые отношения указывают на редкометалльные граниты в качестве источников сноса. Кроме того, источником элементов могли быть коры выветривания, формировавшиеся в гумидном климате периода углеобразования в процессе выветривания редкометалльных гранитов, широко распространенных в горно-складчатом обрамлении. О возможной роли таких кор выветривания в формировании угленосных отложений свидетельствует высокая глиноземистость угольных зол [200,201].

За счет формирования коллажа сдвиговых структур Центрально-Азиатского орогенического пояса на изучаемой территории происходило проявление глубинных разломов в осадочном бассейне Сарысу-Тенизского поднятия одновременно с процессами осадконакопления сопровождался активным рудообразованием с возникновением сложнейшей гаммы рудных концентраций, претерпевающих затем непростые преобразования. Повсеместное развитие горст-грабененовых структур, сложенных породами кембрия и ордовика, перекрытых эффузивно-осадочными толщами нижнего-среднего девона и карбона. Ядра

положительных структур зачастую осложнены интрузиями кислого состава. На территории выделяются семь грабен-синклиналей и восемь горст-антиклиналей (рис.39), которые являются главнейшими путями передвижения, транспортировки и привноса полезного вещества в бассейн формирования месторождения за счет выщелачивания из пород фундамента и переотложением в угольный пласт с участием грунтовых и подземных вод. Для накопления в углях высоких концентраций элементов-примесей необходимы условия для формирования обогащенных ими углевмещающих пород и условия для его выщелачивания и транспортировки в угольный пласт. Такие условия реализуются в современных болотных системах Западной Сибири и могли реализоваться в древних бассейнах торфо (угле) накопления [136].

Самой северной структурой этой зоны блоковых поднятий является Кирейская горст-антиклиналь, к югу от нее, чередуясь, располагаются следующие структуры: Кагыльская грабен-синклиналь, Каптыадырская горст-антиклиналь, Тантальская грабен-синклиналь, Болумбайжальская горст-антиклиналь, Шубаркольская грабен-синклиналь, Шубаркольская горст-антиклиналь, Алгабасская грабен-синклиналь, Айржальская грабен-синклиналь, Карамендинская горст-антиклиналь и Теректинская горст-антиклиналь, представляющая собой южную крайнюю структуру Сарысу-Тенизского поднятия.



Рисунок 39 – Разрез Сарысу-Тенизской зоны блоковых поднятий (по Ю.А. Зайцеву)

Во время поднятия Сарысу-Тенизской структуры возникали области суши, подвергавшиеся денудации, выветриванию и другим преобразованиям с развитием гипергенных процессов. Здесь формировались инфильтрационные грунтовые и напорные гидродинамические системы атмосферного питания, с деятельностью которых связано формирование разнообразных кор выветривания. Глубина проникновения инфильтрационных вод атмосферного питания определялась положением региональных базисов эрозии (дренирования): это примерно до 100 м.

Процессы миграции подземных вод в осадочном бассейне месторождения происходили при тектонических процессах киммерийской эпохи, которые были описаны выше, а также при внедрении магматических тел в чехол бассейна, когда завершилось формирование коллажа сдвиговых структур Центрально-Азиатского орогенического пояса. По зонам крупных разломов воды атмосферного питания проникали до глубины 1-1,5 км, образуя линейные коры выветривания. В результате воздействия интрузий температура подземных вод вблизи них резко возрастала. Возникали сложно построенные гидротермальные гидродинамические системы, в питании которых могли участвовать экзогенные воды земной коры (инфильтрогенные, седиментогенные), а также флюиды, выделяющиеся из остывающих магматических тел.

Одним из источников редкометалльной минерализации углей (торфов) являлись массивы горных пород Кокчетав-Северо-Тяньшаньского древнего складчатого сооружения, который окружает бассейн седиментации и служит поставщиком кластического материала при формировании угленосной толщи за счет тектонических процессов мезозой-кайнозойского времени, которые активируются в ответ на коллизионные события, с активными позднекайнозойскими тектоническими фазами, связанными с Индо-Евразийской коллизией. Как следствие этих событий происходит масштабная стимуляция ЦАОП, которая привела к активизации выноса осадков в бассейн формирования месторождения. Высокие и аномально высокие содержания элементов накопления обязаны своим существованием интенсивному (или длительному) привносу металлов в торфяник или в угольный пласт. Подобная картина металлогении углей существенно сингенетической природы могла быть обусловлена повышенным содержанием комплекса элементов наличием месторождений (Атасуйский рудный район, месторождения Жезказганской группы и др.) в области размыва, ее непосредственной близостью к бассейну седиментации, хорошо развитой корой выветривания.

Гипергенное окисление углей. Гипергенные процессы накопления и рассеяния элементов-примесей в углях изучены пока еще недостаточно. Наиболее полная информация получена для германия и урана. С ними связаны многочисленные проявления и месторождения уран-угольного типа (Вайн, 1955; Ковалев, 1970; Данчев, Стрелянов, 1973; Юдович, 1989, 2001, 2002 и др.). Характерной особенностью большинства урановых аномалий

является нарушенное радиоактивное равновесие, что свидетельствует о молодом возрасте оруденения (Радченко и др., 2007).

Широко известен тот факт, что с процессами окисления связано формирование высоких концентраций урана и образование месторождений уран-угольного типа (Вайн, 1955; Кисляков, Щеточкин, 1994). Для накопления урана необходимо наличие пород, которые могли быть источником урана, и гидрогеологических и гидрогеохимических условий, благоприятных для его транспортировки в угольный пласт. Таковыми для Шубаркольского месторождения, не смотря на свою пространственную отдаленность могли выступать гранитоиды различной степени щелочности с которыми связаны радиогеохимические аномалии тория проявленные по южной области обрамляющей месторождение (рис.40).

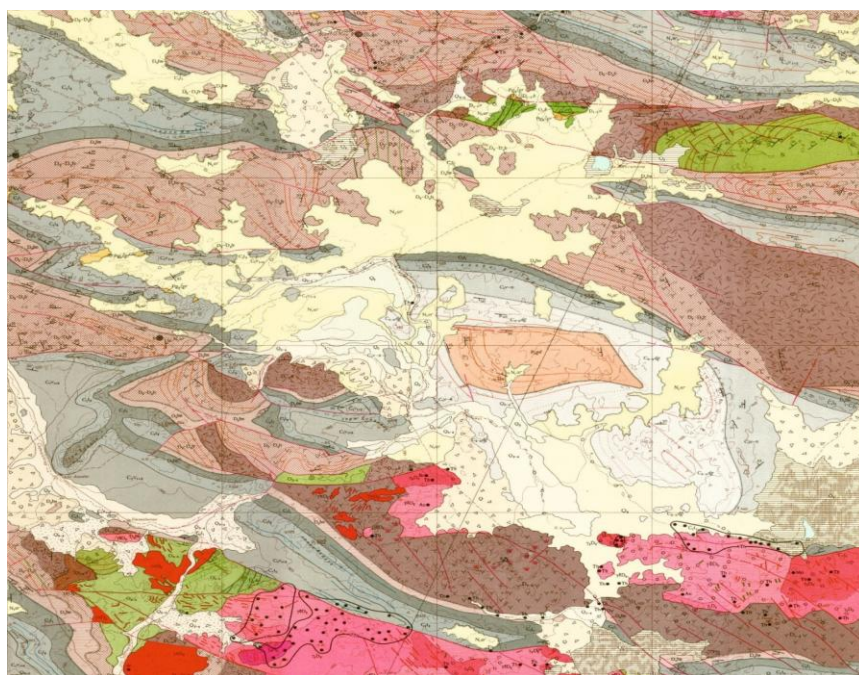


Рисунок 40 - Геологическая карта района месторождения Шубарколь (по В.Г. Тихомирову и др., 1961)

В Шубаркольском месторождении гипергенное окисление угольных пластов на выходах на дневную поверхность или под наносы проявленное преимущественно на Восточном участке сопровождается накоплением урана. Содержание урана превышает 100 г/т, а в отдельных случаях достигает 0,3 %. Все выявленные повышенные концентрации металла связаны с наложенными процессами. Высокие его концентрации приурочены к участкам окисленных выветрелых углей. В зоне выхода пласта под аргиллиты угли обычно сильно окислены и обогащены ураном. Согласно [80,150] выветрелые угли образовались в послееюрское время (между верхней юрой и перекрывающими их неогеновыми глинами) в результате длительного периода окисления угля и повышения в них содержания гуминовых кислот (от 60 до 90%). При выветривании

(окислении) углей может происходить так называемая регенерация гуминовых кислот: их молекулярная структура в значительной степени восстанавливается и вместе с этим восстанавливается их способность к взаимодействиям с элементами-примесями. Поэтому выветрелые угли являлись постседиментационным фильтром для накопления тяжелых металлов (урана и остальных) в процессе сорбции и создания хелатных комплексов. Именно в результате подобного развития геохимических событий образовались крупнейшие месторождения урана, германия и многих других элементов-примесей, связанные с угольными пластами.

Процесс накопления металла на Шубаркольском месторождении происходил в соответствии с направлением развития зоны окисления: вниз от кровли пласта. Эти аномалии приурочены к выходам пластов угля под наносы либо к зонам размыва пласта, выполненным русловыми проницаемыми отложениями (песчаники, алевролитами). Имеют место окисленные радиоактивные угли и под глинистой покрывкой. Фон урана в угольных пластах Западного и Центрального участков месторождения, не затронутых наложенными процессами, не превышает 1 г/т, преимущественно менее 1 (~0.5) г/т. Обычно радиоактивные аномалии приурочены к верхней части пласта, но могут формироваться и вне ее при наличии тектонических нарушений, способствовавших активному водообмену в пласте [80, 139, 200].

Гипергенное окисление углей сопровождается накоплением не только урана, но и других редких элементов-примесей. В окисленных углях Восточного участка Шубаркольского месторождения вместе с ураном отчетливо накапливается Th, Sc, Cr, Hf, Zr, Ta, Ba, REE, Sr реже Co, Cs, Au, Sb. Распределение, формы нахождения и условия накопления редких элементов в углях Шубаркольского месторождения, концентрации которых превышают кларковые и могут представлять промышленный интерес подробнее рассмотрены в 4 главе диссертационной работы.

ВЫВОДЫ ПО ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ:

1. Для углей Карагандинского бассейна в целом характерно невысокое среднее содержание большинства элементов-примесей, сопоставимое с кларковыми значениями для каменных углей. В них установлены более высокие, по сравнению с кларком, концентрации скандия и ртути. Содержание ртути в некоторых пробах превышает «порог токсичности» для углей и достигает 1,25 г/т. Главным фактором накопления ртути, вероятно, был вулканизм, субсинхронный с торфонакоплением. Геохимический спектр углей Карагандинского угольного бассейна разнообразен (рис. 3.1). Для бассейна характерна преимущественно литофильная и слабая халькофильная специализация. Сидерофильная ассоциация представлена лишь Co. В углях выявлены контрастные аномалии Ba, Sr, U, Sm, As, Sb, Fe, Na, Br, La, Ce, Th, Cr, Hf, Ba, Sr, Cs, Sc.

2. Геохимическая специализация углей Экибастузского угольного бассейна незначительно отличается от таковой в Карагандинском угольном бассейне. В бассейне наблюдаются многочисленные контрастные аномалии большой группы литофильных элементов-примесей (Sr, Eu, Tb, Hf, Sc), и слабоконтрастные аномалии халькофильных элементов, однако их уровни накопления не позволяют рассматривать их как возможный источник ценных металлов.

3. Отличительной особенностью палеозойского угленакопления в регионе в результате которого были является значительное влияние на углеобразовательный процесс вулканической деятельности. Это отразилось в обогащении углей Центрального Казахстана палеозойской эпохи литофильными, в том числе умеренно и слабоуглефильными элементами, такими как Hf, REE, Sr, Ta, Th и U. Их аномалии в палеозойских углях связаны с горизонтами тонштейнов, измененных туффилов и рассеянного пирокластического материала.

4. В мезозойскую эру обстановки угленакопления обусловили формирования углей с литофильно-халькофильной специализацией. В этот период поступления примесных элементов в угольный пласт носило терригенный характер. Угли Майкубеньского угольного бассейна имеют преимущественно литофильный тип специализации, а также слабую халькофильную (Zn, As, Sb) и сидерофильную специализацию (Fe, Co). Для углей Шубаркольского месторождения характерен литофильно-халькофильный тип специализации, угли специализированы на Ba, U, Au, Yb, Cd, La, Nb, Hg, Se, Sc, Sr, Zn. Такой тип специализации углей согласуется с общими геохимическими особенностями вулканогенных и плутоногенных образований и связанных с ними проявлений и месторождений в обрамлении бассейна угленакопления. Высокая контрастность аномалий элементов-примесей позволяет прогнозировать выделение угольных пластов с промышленно значимыми содержаниями Se, Ba, Yb, U, Sc, Au. Определенный отпечаток на геохимический облик Шубаркольских углей нанесли процессы гипергенного окисления углей, которые обусловили накопления в углях в зонах выхода под наносы U, Th, REE, Sc, Hf и др.

5. По результатам сравнительного анализа средних содержаний элементов-примесей в углях бассейнов Центрального Казахстана различных геодинамических типов установлено, что угли бассейнов эпейрогенного типа по сравнению с бассейнами орогенного типа характеризуются более высокими содержаниями таких элементов, как Cr, Co, Zn, As, Rb, Ag, Cs, Ce, Nd, Th, U, La, Sm и пониженными концентрациями Br, Au, Hf.

6. Установлено, что металлоносные угли Республики Казахстан представлены, преимущественно, углями средних ступеней метаморфизма – Д, Г, Ж, К, КЖ. Одной из характерных особенностей угольных месторождений Казахстана является слабо выраженная связь между металлоносностью углей и степенью метаморфизма. Тем не менее, общая

зависимость – чем ниже степень метаморфизма углей, тем выше содержания редких металлов в углях – сохраняется. В общем случае, в углях марки Д спектр редких металлов существенно шире, чем в углях марок Г, Ж, К.

7. В Карагандинском угольном бассейне отчетливо проявлена взаимосвязь металлогенической специализации области питания на литофильно-халькофильные металлы с геохимическими особенностями углей бассейна. В углях бассейна отмечаются высокие содержания таких элементов как Ba, Sr, U, Sm, Fe, Na, Br, La, Ce, Th, Cr, Ba, Cs, Sc. Угли бассейна также обогащены As, Sb, Hg что согласуется наличием вблизи него эпитермальных месторождений Cu, Sb, Hg, Pb, As связанных с вулканитами. Все угли обогащены также Hf, Sr элементами характерными для щелочных пород и гранитоидов. Однако природа высокой группы литофильных редких металлов может быть не связанной с особенностями состава обрамления, а обусловленная субсинхронным вулканизмом.

Литофильная и сидерофильная металлогеническая специализация пород в области питания Экибастузского бассейна нашла свое отражение в геохимическом спектре углей. В отдельных пробах углей установлены аномальные концентрации таких металлов, как Rb, Cs, Ba, нередко превышающие угольный кларк на порядок. Обогащение углей редкими щелочными металлами (Rb, Cs) могло произойти в результате гидротермально-метасоматических процессов, происходивших на заключительном этапе тектоно-магматической активизации Тлеумбетской зоны. С распространением в обрамлении крупных и мелких колчеданных месторождений (Майкаин В, Алпыс, Майкаин С) связано обогащение углей Pb, Zn, Cu, Au. Влияние геохимических особенностей области питания на геохимическую специализацию углей Экибастузского бассейна подчеркивается накоплением в углях Fe, Co, что согласуется с наличием мелких Ni-Co месторождений (Ангренсор Ц, Ангренсор ЮЗ, Промежуточное, Адильбек в обрамлении бассейна угленакопления).

Источником терригенного материала для углей и углевмещающих пород Майкубеньского бассейна служил щелочно-гранитоидный комплекс пород, для которого характерна смешанная литофильная металлогеническая специализация. В районе локализуются крупные и средние колчеданные месторождения и рудопроявления золота, свинца, бария.

Характерной особенностью Шубаркольского месторождения является наличие урановой аномалии, где повышенные концентрации радиоактивных U и Th обусловлены наложенными процессами. Образование гипергенных эпигенетических аномалий предполагает наличие на территории источников привноса урана. Таковыми для данного месторождения являются кислые и субщелочные разности гранитоидов по южной и юго-восточной части обрамления бассейна с которыми связаны многочисленные проявления и ториевые радиогеохимические аномалии.

8. Предполагается участие вулканизма в формировании палеозойских углей Карагандинского и Экибастузского бассейнов. Источниками

вулканического пепла, вероятно, были вулканы ниже-среднекаменноугольного возраста (Северный Аргын, Кыра, Сымбыл), средневерхнекаменноугольного возраста (Кокдомбае, Коскызыл I, II, Керегетас) находящиеся в структурах обрамления в Жонгаро-Балхашской складчатой области.

9. Повышенное содержание урана в Шубаркольском месторождении обусловлено эпигенетическим его накоплением вплоть до промышленно значимых концентраций. Обычно обогащается ураном верхняя часть пласта. Максимум содержания приурочен к фронту зоны окисления. При этом вся зона окисления характеризуется аномальным его содержанием. Этот факт указывает на сопоставимую роль сорбционного и окислительно-восстановительного геохимических барьеров в накоплении урана в окисленных углях.

10. Установлено, что в перми-триасе Тениз-Сарысу-Чуйский обширный бассейн осадконакопления делится широким Сарысу-Тенизским блоковым поднятием, с которым пространственно и генетически связано изучаемое месторождение, на две впадины: северную – Тенизскую и южную – Сарысу-Чуйскую за счет коллизии Казахстанского континента с Таримом и Восточно-Европейским континентом, в связи с этим произошло завершение формирования коллажа сдвиговых структур Центрально-Азиатского орогенического пояса, что привело в свою очередь, к образованию большого количества тектонических разломов в изучаемом районе месторождения Шубарколь. Элементы-примеси поступали в угли по образованным разломам из пород фундамента за счет выноса и переотложения с участием син- и эпигенетических процессов миграции грунтовых и подземных вод.

11. Определено, что вынос осадков в бассейн формирования Шубаркольского месторождения из массивов обрамляющие территорию изучения – массивы горных пород Кокчетавского поднятия на севере и северо-западе, Каптыадырские, Арганатинские и Улутауские горы на западе, которые слагают цепь Кокчетав-Северо-Тянь-Шаньского древнего складчатого сооружения и Центрально-Казахстанский (девонский) вулканоплутонический пояс на востоке происходили за счет тектонических процессов в мезозой-кайнозойское время, которые периодически активировались в ответ на коллизионные события, с активными позднекайнозойскими тектоническими фазами, связанными с Индо-Евразийской коллизией. Данные структуры являются одним из источников высоких содержаний элементов-примесей в углях на участках месторождения Шубарколь, по сколько выделяются концентрации отдельных элементов (U, Th, Ba) или элементов сидерофильной группы (Zr, Ce, Sc, Zn и Sr).

4 РЕДКИЕ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ И ТОКСИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В УГЛЯХ

Одними из первых определили и дали сведения об аномальных содержаниях группы редких элементов в углях В.М.Гольдшмит и К.Петерс в 1933 году.

После этого история изучения геохимии угля насчитывает многие десятки лет. Достаточно основательно и оригинально она охарактеризована в работах Я.Э.Юдовича. Проведенные за последние несколько десятилетий массовые исследования элементов-примесей в угольных месторождениях и бассейнах на всех континентах показали, что угли являются концентраторами многих ценных металлов, в том числе редких и рассеянных. Вместе с тем, несмотря на значительный прогресс в изучении геохимии редких элементов в углях, не решен целый ряд вопросов, касающихся условий накопления, миграции и фракционирования редких элементов, форм их нахождения, факторов, контролирующих формирование металлоносных углей.

В 1991 В.В. Серединым были опубликованы данные о редкоземельной минерализации в углях Павловского месторождения (Приморье), а впоследствии – серия работ по аномально редкоземельно-содержащим углям в других месторождениях, после чего интерес к лантаноидам в угольных месторождениях существенно возрос. В настоящее время выполнена оценка содержания лантаноидов в углях США, Китая и ряде других стран, рассчитано среднее содержание всех индивидуальных редкоземельных элементов в углях мира.

В 2006 году Я.Э. Юдович и М.П. Кетрис в продолжение книги «Токсичные элементы-примеси в углях», изданной в 2005 г., где были даны очерки геохимии 23 токсичных элементов (Hg, As, Se и др.), издали монографию «Ценные элементы-примеси в углях», в числе которых: Au, Ag, Li, Cs, Sc, Y, REE, PGE, Ga, W и ряд других- всего около 40 элементов. В серии составленных по единому плану очерков исследуются все известные факторы, контролирующие содержание, распределение, формы нахождения и генезис ценных элементов в углях, причем упор сделан на выявление генезиса аномальных концентраций, достаточных для организации рентабельного попутного извлечения указанных элементов из углей. В работе имеются некоторые данные о средних содержаниях редких элементов в углях Казахстана. А также М.П.Кетрис составила компьютерную базу данных по геохимии углей, с помощью которой стал возможен расчет кларков всех элементов-примесей в углях мира.

С.И. Арбузовым были проведены исследования редких элементов в углях Сибири и выявлены факторы, определяющие геохимическую специализацию и редкометалльный потенциал углей Центральной Сибири. Выполнена оценка редкометалльной геохимической специализации угольных бассейнов и месторождений Центральной Сибири, сформировавшихся в

различные геологические эпохи в разных геолого-структурных обстановках. Исследованы формы нахождения редких элементов в торфах, бурых и каменных углях. Доказано изменение форм нахождения редких элементов в процессе углеобразования. А также С.И. Арбузовым и соавторами опубликована работа, обобщающая многочисленные данные по геохимии позднепалеозойских углей Северной Азии, полученные в процессе комплексных геохимических исследований на данной территории. В работе представлены результаты количественного анализа редкоземельных элементов в пробах угля, отобранных из отложений Экибастузского и Карагандинского и Майкубенского угольных бассейнов.

В справочнике «Элементы-примеси в месторождениях Казахстана» 1999 года под коллективной редакцией во главе с А.А.Абдулиным имеются Некоторые данные о средних содержаниях элементов-примесей в крупных угольных месторождениях Казахстана.

Крупнейшие бассейны высококачественных коксующихся и энергетических углей Карагандинский, Экибастузский, связанные с каменноугольным периодом имеют повышенные концентрации Ge, Ga, Sc, которые, в основном, встречаются в богатых витринитом углях долинской и тентекской свит Карагандинского бассейна. Отмечают наличие аномалий Ag, Sc, Y, Cu, Zn, Au в высокочольных углях Экибастузского бассейна. С ранне-среднеюрской эпохой связан второй максимум угленакопления на территории Казахстана, когда сформировались высококачественные малочольные угли Тургайского и Майкубенского бассейнов и многочисленные обособленные месторождения (Шубарколь, Каражыра и др.). Юрские угли Казахстана характеризуются устойчивыми повышенными концентрациями REE, Sc и Ti [213].

Анализ опубликованной литературы позволил сделать вывод о том что угли крупных угольных бассейнов Центрального Казахстана, а именно Карагандинский, Экибастузский и Майкубенский бассейны, лучше изучены на предмет элементов-примесей относительно обособленных месторождений. Поэтому в данном разделе геохимия редких и РЗЭ элементов в углях изучены на примере Шубаркольских каменных углей юрского возраста.

4.1 РЕДКИЕ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В УГЛЯХ ШУБАРКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Впервые информация о содержаниях редких металлов в углях Шубаркольского месторождения появилась через шесть лет после его открытия в работе В.К. Беляева, Е.Т. Педаш и Н.А. Ко «Малые элементы в углях и вмещающих породах Шубаркольского месторождения» (1989). В упомянутой работе авторами были изучены особенности распределения редких и рассеянных элементов в углях, аргиллитах и алевролитах. Однако наряду с выводами о возможной промышленной значимости углей месторождения как потенциального источника редких и РЗЭ. авторами

также отмечена недостаточная достоверность результатов ввиду ограниченных возможностей примененного ими метода (полуколичественный спектральный анализ).

На рубеже столетий изучение редкометаллоносности углей Шубаркольского месторождения приостановилось почти на тридцатилетний период. Новый всплеск исследований в данном направлении произошел только в последние десятилетия, когда

С целью уточнения и восполнения данных о содержаниях редких и редкоземельных элементов в углях был проведен комплекс аналитических исследований, под руководством профессоров д.т.н., В.С. Портнова (КарТУ) и д.г.-м.н., С.И. Арбузова (ТПУ) на базе кафедры геоэкологии и геологии инженерной школы природных ресурсов Томского политехнического университета. Виды и методика исследований приведены в главе 2.

Результаты проведенных инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) в ТПУ, ICP-MS в ИМГРЭ представлены в Приложениях 4,6. В данной главе изучены геохимические особенности, условия накопления и минеральные формы нахождения Sc, Ta, Nb, Zr, Hf, и РЗЭ которые являются индикаторами концентрирования и распределения редких элементов в угля и угольных прослоях, а также некоторых токсичных элементов-примесей, влияющих на экологическую обстановку.

4.1.1 Скандий

Скандий элемент, почти не имеющий собственных промышленных месторождений и извлекаемый обычно попутно при разработке руд других металлов, но нередко образует геохимические аномалии в золах углей вплоть до промышленно значимых концентраций (Валиев и др., 1993; Каширцев и др., 1999; Арбузов и др., 2003, 2007; Середин и др., 2006; Юдович, Кетрис, 2006; Seredin, Finkelman, 2008) [212-223].

Благодаря возможности количественного определения скандия эмиссионным спектральным методам анализа, его геохимия в углях изучена несколько лучше, чем многих других редких элементов. Вместе с тем, при массовых спектральных анализах он не определяется из-за относительно высокого предела его обнаружения ($> 0,001\%$). Поэтому, в целом, геохимия скандия изучена недостаточно.

Скандий часто образует аномалии в угольной золе, вплоть до коммерчески значимых концентраций (Арбузов, Ершов, 2007; Арбузов и др., 2003б, 2007, 2008, 2014; Каширцев и др., 1999; Середин, Финкельман, 2008; Середин и др., 2006; Валиев. и др., 1993; Юдович, Кетрис, 2006) [212-223]. Несмотря на большой объем информации о содержании Sc в углях, геохимия Sc изучена недостаточно. Исследования [213-215] непосредственно посвящены Sc в углях (Арбузов и др., 1996, 1997, 2000, 2003а; Борисова и др., 1974; Eskenazy, 1996; Gordon et al., 1968; Guren et al., 1968; Kryukova et al., 2001; Menkovskiy et al., 1968; Seredin et al., 2006; Swaine, 1964; Yudovich

and Ketris, 2002, 2006; Yurovskiy, 1968), а существующие [215-228] исследования касаются лишь некоторых вопросов относительно его геохимии. Первые сведения о концентрации скандия в золах каменных углей содержатся в работах В.М. Гольдшмидта и К.Петерса (1938). Впервые они определили его содержание в золах углей Силезии и Англии в 1931г. в количестве 0,0005%.

За прошедший более чем полувековой период уровни накопления скандия с различной степенью достоверности оценены в большинстве угольных бассейнов мира. Краткий обзор этих данных опубликован в известной монографии Я.Э. Юдовича и др. (1985), Swaine (1990), в обзорных работах Боушки (Bouska et al, 1994) и в более поздних работах по геохимии углей Кузнецкого бассейна, Сибирских углей (Арбузов и др., 2000)[213-220]. Анализ этих работ показал, что вариации уровней накопления скандия в углях и золах углей разных месторождений могут быть весьма существенны. Я.Э. Юдович и др. (2004) отмечают, что на фоне углей с околосредними уровнями накопления скандия имеются месторождения со средним его содержанием, в 3 – 4 раза повышенным относительно кларка. К ним относятся, карагандинские, экибастузские, подмосковные, челябинские угли, угли из Южной Дакоты в США, Мечекские в Венгрии и др. Выделяются бассейны с отчетливо аномальными его концентрациями. Например, Львовско-Волынский бассейн, в золах углей которого в среднем содержится 84,5 г/т Sc (Бык, 1991). В некоторых случаях содержания отличаются более чем на порядок.

Несмотря на довольно большой объем информации о содержании скандия в углях, геохимия его изучена слабо. Работ, непосредственно посвященных скандию в углях, насчитывается единицы (Гордон и др., 1968; Гурен и др., 1968; Менковский и др., 1968; Борисова и др., 1974; Юровский, 1968; Арбузов и др., 1996;1997; 2000; Крюкова и др., 2001). В них рассмотрены отдельные частные вопросы геохимии скандия. В настоящее время нет отчетливого представления о причинах и условиях накопления высоких концентраций скандия в углях, о формах его нахождения в углях, о соотношении минеральных форм и органических соединений. Не до конца выяснена взаимосвязь уровней накопления скандия с фациальными условиями угленакопления и с петрографическим составом углей. Как следствие, не разработаны критерии поисков скандиеносных углей. Причины этого кроются в отсутствии интереса у промышленности к углям как к источнику скандиевого сырья. Низкий интерес на этот элемент, во многом обусловленный его чрезвычайно высокой ценой, вполне обеспечивается имеющимися мощностями и не стимулирует изучение других источников сырья. А вместе с тем, золы некоторых углей, благодаря их доступности и высоким концентрациям металла, вполне могли бы конкурировать с традиционными источниками скандия [213-226].

Имеющиеся данные о повышенных содержаниях Sc над кларковыми содержаниями в казахстанских углях также указывают на промышленно значимые концентрации [224,225].

По предварительным исследованиям [225,226] проведенным в углях каменноугольного возраста Карагандинского и Экибастузского бассейнов, а также в углях юрского возраста Майкубенского месторождения (таблица 4.2) Sc обнаружен в средних содержаниях 8.5 ± 1.3 г/т.

Таблица 4.2. Содержания скандия в углях месторождений Центрального Казахстана

Месторождение	Количество проб	A ^d , %	Содержание скандия, г/т			
			уголь			зола*
			Среднее	Min	Max	
Угли карбонового возраста						
Карагандинский	5	13.5	8.0 ± 1.7	4.3	13.5	59.3
Экибастузский	41	36.1	8.3 ± 0.4	4.1	15.2	23.0
Среднее	46	24. 8	8.1 ± 0.5			32.7
Угли юрского возраста						
Каражыра	7	11.2	8.9 ± 0.9	6.0	12.7	79.7
Майкубенский	10	25.5	8.1 ± 1.6	3.2	13.0	31.8
Среднее	17	18.4	8.5 ± 1.3			46.3

Расчетное среднее содержание Sc из 4 месторождений и бассейнов составляет 8,3 г/т, где среднее содержание скандия в палеозойских углях 8.1 ± 0.5 , в мезозойских 8.5 ± 1.3 . Эти данные хорошо согласуются с расчетным средним геометрическим содержанием Sc в углях Китая (Dai et al., 2012c; Ren et al., 1999) и аналогичны среднему содержанию Sc в углях США (Finkelman, 1993). Однако эти значения немного выше, чем оценочное среднее содержание мировых углей (3,7 г/т), указанное Кетрисом и Юдовичем (2009). В угольной золе среднее содержание Sc колеблется от 23 г/т (Экибастузский угольный бассейн) до 79 г/т (месторождение Каражыра).

Расчетное среднее содержание данного элемента в углях Шубаркольского месторождения согласуется с его средним содержанием в мезозойских углях Центрального Казахстана. Однако максимальная его концентрация приурочена к прикровельным аргиллитам залегающим над выветрелыми окисленными углями (табл.4.3).

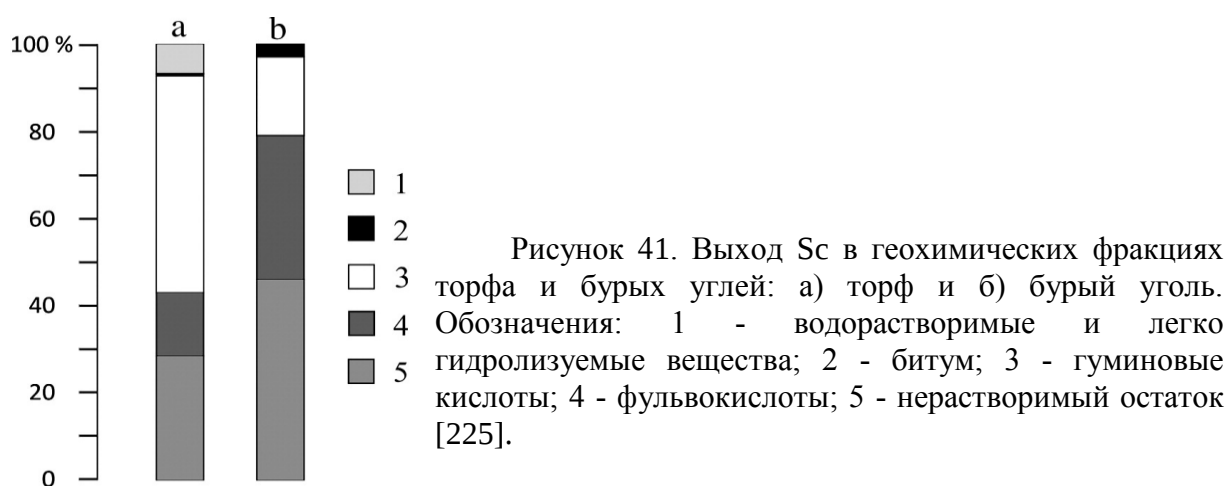
Таблица 4.3 Среднее содержание Sc в углях Шубаркольского месторождения, г/т

Элемент	В неокисл. углях	В окисл. углях	В окисл. выветрелых углях	Кларк для угля*	В породных прослоях	Кларк для осадочных пород**
Sc	1.37	8.3	25.5	3.7	289.49	9.6

*- по Юдович Я.Э., Кетрис М.П.; **- по Н.А. Григорьеву, 2003.

Формы нахождения Sc в угле отражают условия его накопления в угольном пласте. В целом способы возникновения Sc изучены недостаточно. По данным Финкельмана (1981, 1993), Sc в углях связан как с органическими, так и с минеральными веществами. Анализируя способы нахождения Sc в углях с аномальным содержанием Sc, Финкельман (1981) заметил, что глинистое вещество не могло обеспечить такие высокие концентрации, и предположил, что одним из возможных способов нахождения Sc в таких углях являются алюмофосфаты [214]. Содержание Sc в этих материалах (варисцит ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), крандаллит $(\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6)$, хамлинит $(\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6)$ и др.) может достигать 1%; среди самородных минералов Sc Финкельман (1981, 1993) идентифицировал только Sc-содержащие цирконы. В качестве возможного объяснения образования органических комплексов Sc Финкельман (1981) предположил, что Sc должен иметь слабую ассоциацию с органическим веществом из-за особенностей его атомной структуры. В то же время многие исследователи отмечают важную роль органического вещества в накоплении Sc (Filby et al., 1977; Given, Miller, 1987; Gluskoter et al., 1977; Guren et al., 1968; Kryukova et al., 2001; Lyons et al., 1989; Swaine, 1964; Vassilev et al., 1994; Юдович, Шастакевич, 1966).

Способы появления Sc могут быть изменены в процессе углефикации, и поэтому было бы рационально изучить их химический состав на различных стадиях углефикации от торфа до битуминозных углей. Согласно [225] изучение режимов нахождения Sc в 57 образцах торфа и бурого угля из различных месторождений Сибири, Монголии и Казахстана показало, что большое количество Sc содержится в органическом веществе, несмотря на различное содержание Sc в угле или торфе (Рис.41 по [225]).



Согласно этим данным, значительное количество Sc в торфе связано с органическим веществом. Фактически, Sc в минеральной форме, который концентрируется в нерастворимом остатке, может быть в значительной степени связан со сложными органическими комплексами (гуминами), которые нерастворимы после обработки щелочью. В омбротрофном торфе

доля нерастворимого остатка в общем балансе Sc выше, чем в минеротрофном торфе (32% против 27% в среднем в минеротрофном торфе с зольностью от 4% до 10%).

Согласно [225] корреляционный анализ углей Шубаркольского месторождения с повышенными концентрациями Sc показывает значительную отрицательную корреляцию между содержанием Sc в угольной золе и выходом золы и незначительную положительную или отрицательную корреляцию между содержанием Sc в угле и выходом золы. Это наблюдение свидетельствует о накоплении высоких концентраций Sc в углях из водных растворов, но не в кластогенных минеральных образованиях.

Вклад кластогенного вещества в общий элементный баланс незначителен. Значительная положительная корреляция между содержанием Sc и выходом золы в углях и значительная отрицательная корреляция между содержанием Sc и угольной золой характерны для углей с обычными уровнями накопления Sc. Это наблюдение предполагает эквивалентную роль накопления кластогенных и биогенных металлов в углях [225,226].

Электронно-микроскопические исследования углей Шубаркольского месторождения с различным содержанием металлов показали, что минеральное вещество обычно бедно Sc. Даже в аномально содержащих Sc углях редко встречаются минералы, обогащенные Sc. В данном исследовании обнаружены неидентифицированные минералы сложного состава (Si – Al – Ca – Zr – Sc – Ti – O) (рис.42). Эти материалы представляют собой единичные аутигенные минеральные образования, но их вклад довольно мал и не содержит общего количества Sc, определенного в образцах, особенно в аномально содержащих Sc углях, содержащих до 0,23% металла.

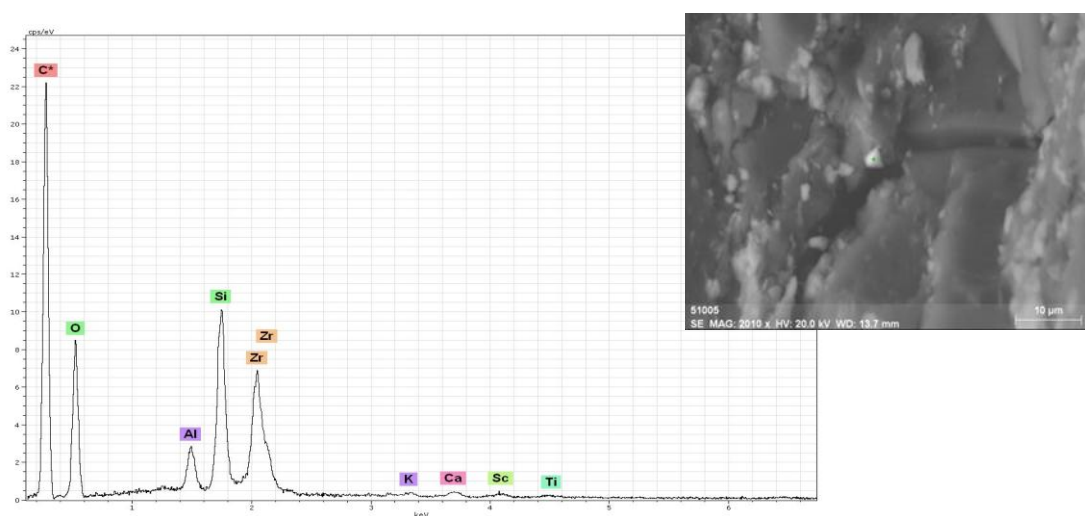


Рисунок 42. Неидентифицированные минералы сложного состава (Si – Al – Ca – Zr – Sc – Ti – O)

Согласно [216,217,225] основная масса Sc в бурых и суббитуминозных углях сосредоточены в различных металлоорганических комплексах. Наличие специфических образований сложного состава (Si – Al – Ca – Zr – Sc – Ti – O) с аномально высокими концентрациями Zr, Sc и Ti, как S и P в угольной золе (лабораторное озоление при 800 ° C), является показателем этого распределения концентраций. Такие соединения редко встречаются в углях, но их можно обнаружить в угольной золе, предполагается что они образуются при лабораторном озолении угля из-за окисления органических веществ, в которых концентрируется эта группа элементов. Это предположение согласуется с результатами исследования ассоциации Sc и P в битуминозных углях (Guren et al., 1968).

По данным, представленным Guren et al., приблизительно 80% Sc и 65% P были обнаружены в гуминовых кислотах, экстрагированных щелочью после окислительной обработки битуминозного угля. Этот результат позволил сделать выводы, основанные на ассоциации между значительными долями Sc и P в углях и органическом веществе, а также на их концентрации в угле из-за присутствия гуминовых кислот (Guren et al., 1968). Гуминовые и фульвокислоты могут концентрировать широкий спектр химических элементов. Многозарядные ионы одних элементов конкурируют с другими элементами, заменяя их в гуминовых кислотах. Определенные шлаковые формы Sc-содержащих минералов, которые часто обнаруживаются в угольной золе, также указывают на их возможную вторичную природу (Guren et al., 1968). Кристаллические формы этих сложных минеральных соединений, обогащенных Sc, Zr и Ti, демонстрируют свою независимую минеральную фазу. Это наблюдение свидетельствует об их первоначальном накоплении в органическом веществе, а не в каолините,

На рисунке 43 представлена карта распределения Sc в углях Центрального и Западного участков Шубаркольского месторождения. При построении карты для корректной оценки характера распределения элемента были исключены аномальные содержания элемента на Восточном участке.

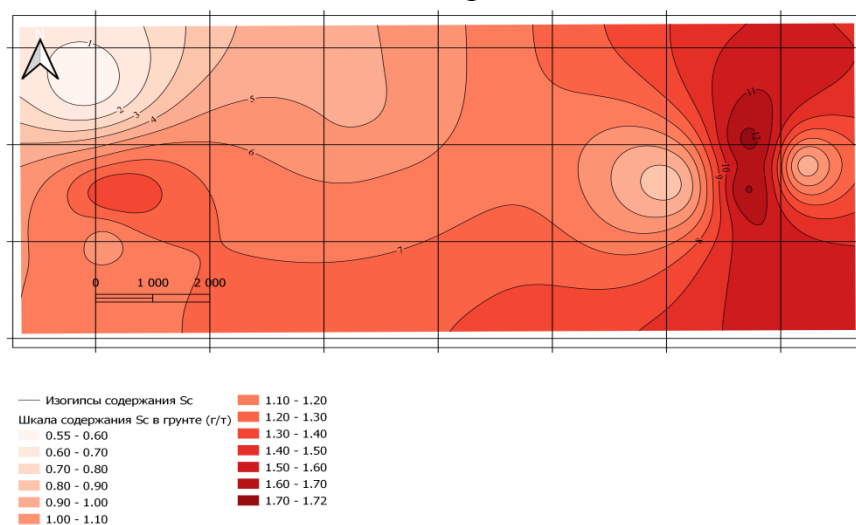


Рисунок 43 Карта распределения Sc в углях Центрального и Западного участков Шубаркольского месторождения

Из карты распределения видно что основное накопление концентраций Sc в Центральном участке. Для Шубаркольского месторождения отмечается слабо выраженная тенденция к возрастанию концентрации Sc с запада на восток.

По мере окисления углей скандий может и накапливаться, и наоборот, выноситься из угля, как это отмечено для юрских бурых углей Майкюбенского месторождения: 38 г/т (уголь слабо окисленный) —> 15 г/т (уголь сильно окисленный) [157]. В связи с тем, что в углях подвергнутым выветриванию на Шубаркольском месторождении по результатам лабораторных исследований выявлены высокие концентрации элементов-примесей имеет смысл рассмотреть поведение скандия в процессе окисления органического вещества. Это явление возможно наблюдать на примере Восточного участка Шубаркольского месторождения.

На изученном локальном участке месторождения по скважинам №1,2,3 установлено увеличение содержания скандия в угле в пределах зоны окисления (рис. 44).

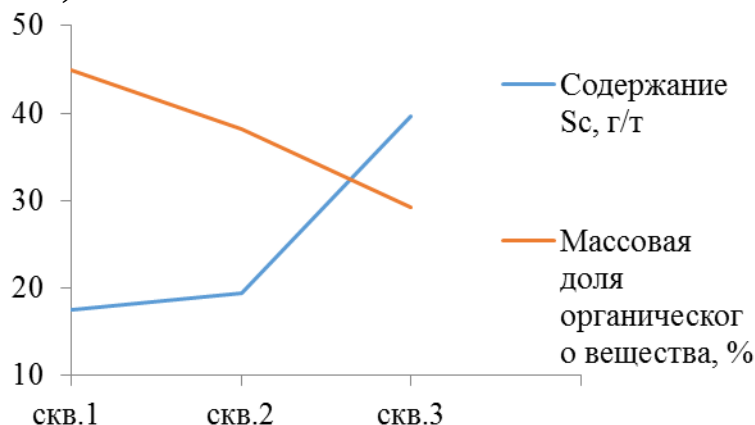


Рисунок 44 График Содержания Sc, массовой доли органического вещества (ОВ) в окисленных углях Восточного участка

Из графика следует, что содержание Sc выше в окисленных углях где массовая доля органического вещества меньше. Вероятно, в условиях окисления скандий высвобождался из органического вещества угля, затем последовало его вторичное концентрирование. Здесь наряду с выносом металла из зоны выветривания в связи с разрушением органических соединений имеет место вторичное его концентрирование. Механизм такого вторичного накопления скандия не изучен, но возможна его сорбция на глинистых минералах [157,217,225], либо захват растворенного скандия новообразованными гуминовыми кислотами. О возможной миграции Sc в средах со свободными гуминовыми кислотами может свидетельствовать вынос его при выветривании юрских бурых углей Майкюбенского месторождения [157].

Условия накопления скандия в угле. Условия накопления высоких концентраций скандия в углях изучены слабо и в настоящее время нет

отчетливых представлений по этому вопросу. Имеющиеся сведения весьма отрывочны, часто противоречивы, и не дают ясной картины факторов, обуславливающих накопления аномальных его концентраций. Нет отчетливого представления и о формах концентрирования скандия. Среднее содержание скандия в пересчете на золу Шубаркольского месторождения составляет 90 г/т, а в углевмещающих породах - 226 г/т. Накопление таких высоких концентраций металла вряд ли возможно только за счет кластогенного вещества. Очевидно, что здесь имели место и другие процессы концентрирования элемента.

Следует отметить, что в Шубаркольском месторождении не только угли, но и углевмещающие породы характеризуются высокими уровнями накопления скандия. Во всяком случае они почти в два раза выше, чем содержания скандия в углевмещающих породах Карагандинского, Экибастузского угольных бассейнов. Коэффициент концентрации по отношению к средним данным для осадочных пород по А.П. Виноградову [227, 228] равен 2. Это свидетельствует о геохимической специализации данных образований на скандий. Важным дополнительным источником скандия были, вероятно, водные растворы, несущие растворенный металл со стороны Кокчетав-Северо-Тянь-Шаньского древнего складчатого сооружения и Центрально-Казахстанского (Девонского) вулканоплутонического пояса на востоке. Об этом свидетельствует повсеместная распространенность элемента в углях месторождения и наличие наиболее значительных аномалий скандия в углях в Центральном и Восточном участках.

В восстановительной среде торфяника происходило сорбционное и хемосорбционное накопление скандия на органическом веществе и, возможно, на аутигенном каолините. Судя по содержанию скандия в каолиновых аргиллитах, роль глинистых минералов в концентрировании скандия значительна. В общем случае можно выделить несколько путей накопления скандия в углях Шубаркольского месторождения:

1. Биогенное прижизненное накопление скандия растительным материалом. Несмотря на то что вклад его в концентрировании металла в углях до сих пор не ясна, принимается точка зрения, что роль биогенного накопления редких элементов в углях незначительна на фоне других способов концентрирования металлов. В ряде работ (Катченков, 1952; Swaine, 1972 и др.) подчеркивается, что современные растения вполне могли бы быть основным источником накопления элементов в углях. В работе авторов (В.И. Вялов и В.В. Гальчиков 1997 г.), на основании данных микрозондового анализа обоснована важная роль прижизненного накопления элементов-примесей для малозольных углей. Характер распределения скандия и ряда других элементов в угольных пластах в некоторых случаях дают основание для рассмотрения роли торфообразующих растений в накоплении редких элементов в углях. Однако

имеющихся в настоящее время данных недостаточно для обоснованного заключения по данному вопросу.

2. Механизм сорбционного и хемосорбционного накопления скандия на органическом и минеральном веществе в процессе формирования торфяной залежи в большинстве случаев невозможно отделить от биогенного концентрирования. Сорбция и хемосорбция происходит в результате взаимодействия водных растворов, содержащих скандий, но органическим веществом, в той или иной мере измененным и переработанным бактериями вплоть до преобразования в гелифицированное вещество. Согласно многочисленным исследованиям, значительная часть скандия в торфах и на ранних стадиях углефикации входит в состав гуматов (Гурен и др., 1968; Гордон и др., 1968; Борисова и др., 1974; Кузьмин и др., 1999; Крюкова и др., 2001). В дальнейшем, в процессе углефикации, в связи с преобразованием гуминовых веществ, происходит изменение органической формы нахождения элемента [213,214,216,217,225].

3. Сингенетичное накопление скандия в составе кластогенного вещества. Не вызывает сомнения роль минерального вещества углей в концентрировании скандия. Об этом свидетельствует прямая корреляционная зависимость его содержания в угле от его содержания в золе углей (рис. 45).

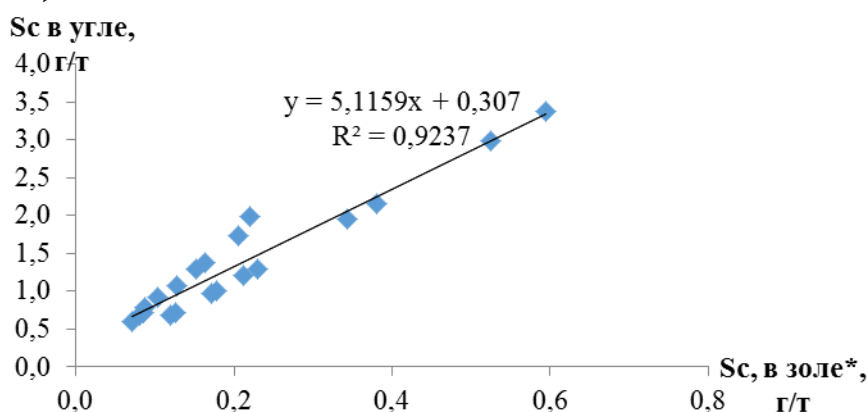


Рисунок 45. Корреляционный график содержания Sc в угле, в золе углей (получено путем пересчета $C_{cp} \cdot 100/A^d$)

В высокозольных, но бедных скандием углях доля кластогенной составляющей будет выше, а в богатых металлом низкзольных углях – ниже. Какая-то часть минеральных примесей в процессе торфообразования в агрессивной среде торфяника будет разрушена, сформируются новые минералы, главным образом карбонаты, сульфиды и каолинит, но в целом роль обломочного материала в накоплении скандия довольно существенна. В случае, когда изучаются угли с низкими уровнями накопления металла, характеризующимися нормальной или повышенной зольностью, как правило, преобладает кластогенный скандий. В тех случаях, когда рассматривается обогащенный им уголь, доля кластогенной части значительно снижается и увеличивается роль скандия, связанного с органической частью угля [216,217,225].

4. Эпигенетическое накопление скандия в углях Шубаркольского месторождения возможно, но распространено лишь в Восточном участке месторождения. Примером его являются данные по поведению скандия при выветривании и окислении угольных пластов (табл. 4.3). В начальной стадии разрушения угольного вещества скандий выносится, но затем в зонах наиболее активного водообмена наблюдается вторичное частичное его концентрирование вместе с ураном [136, 225].

4.1.2 Гафний и цирконий

Гафний и цирконий входят в состав титановой группы, обладают очень близкими химическими свойствами. Гафний значительно менее распространен чем цирконий, их среднее содержание в земной коре 3 и 165 г/т соответственно [229]. Собственных минералов гафний не имеет, однако является постоянным спутником циркония во всех его минералах поскольку имеет близкий ионный радиус (Zr 0.74, а Hf 0.75) [230-238].

Сложность и дороговизна аналитики гафния обусловили его слабую изученность, тогда как цирконий вследствие высокого кларка в осадочных породах всегда определялся в массовых эмиссионно-спектральных анализах зол углей [157, с. 282], однако стоит отметить что данный аналитический метод занижает содержание циркония вследствие его низкой летучести. Кларк гафния для углей по последним оценкам [157, с. 283] составляет 1,3 г/т, кларк циркония - 36 г/т.

Факторы влияющие на концентрирование циркония в угольных пластах еще не известны полностью. Однако по [157, 217] основным поставщиком циркония в угольный пласт считается терригенный и вулканогенный твердый материал, а не водные растворы. В то же время допускается наличие циркония, связанного с накоплением на органическом веществе.

Как и для циркония, фактором накопления Hf в углях может быть размыв щелочных пород в источниках сноса. Важным фактором накопления Hf в углях могла быть и пирокластика, и разгрузка в торфяник (или в угольные пласты) углекислых термальных вод с повышенным содержанием циркония и гафния [231, 232].

Присутствие гафния в золах углей было обнаружено Гольдшмидтом в 1930-х г.. Гафний является аналогом циркония с кларком примерно в 50 раз более низким. Однако простые и комплексные анионы Hf имеют более основные свойства чем у циркония и поэтому могут существовать не гидролизуясь при несколько более высоких значениях pH [236]. Это позволяет предполагать, что Hf мог накапливаться в углях предпочтительнее нежели его геохимический аналог Zr, и что, следовательно, отношение Zr/Hf в углях должно быть пониженным против кларка осадочных пород [157].

Характер накопления гафния и циркония в углях и углевмещающих породах Шубаркольского месторождения неравномерен. Так среднее содержание Hf в неокисленных углях месторождения составляет 0,362 г/т, что ниже мирового кларка данного элемента в каменных углях (1,3 г/т) почти в 4 раза. Однако в выветрелых углях среднее содержание гафния (6,28 г/т) и циркония (269 г/т) превышают кларковые содержания в 5 раз (таблица 4.4), что объясняется происходящей при выветривании регенерацией гуминовых кислот, когда их молекулярная структура в значительной степени восстанавливается и вместе с этим восстанавливается их способность к взаимодействиям с элементами-примесями.

Таблица 4.4 Среднее содержание Hf и Zr в углях и углевмещающих породах Шубаркольского месторождения

№ п/п	Угли	Количество проб	Содержание Hf, г/т	Содержание Zr, г/т
1	Неокисленные угли	19	0,362	-
2	Выветрелые угли	8	6,28	269
3	Вмещающие породы	10	5,41	196,8
4	Кларк для каменных углей мира ¹		1,3	36
5	Кларк для осадочных пород ²		3,9	170

1- По Я.Э.Юдович, М.П. Кетрис, 2006; 2- по Н.А. Григорьеву 2003

Как следует из таблицы 4.4, для неокисленных углей месторождения характерны низкие концентрации циркона не достигающих кларковые значения. Однако высокие уровни накопления циркония и гафния в окисленных углях над их угольными кларками могут быть на ряду с эпигенетическими процессами, могут быть обусловлены особенностями геохимии пород обрамления бассейна и условиями угленакопления, а также сорбционными способностями угля и углевмещающих пород. При этом Zr/Hf отношение (42,8) ниже, чем таковое для средней осадочной породы и для континентальной земной коры в целом (Справочник по геохимии, 1990, Тэйлор, Ведополь).

В углях и углевмещающих породах Шубаркольского месторождения наблюдается высокая корреляция Zr и Hf (рис.46), которая указывает на единство уровней накопления и источников поступления данных элементов в угли [233-235].

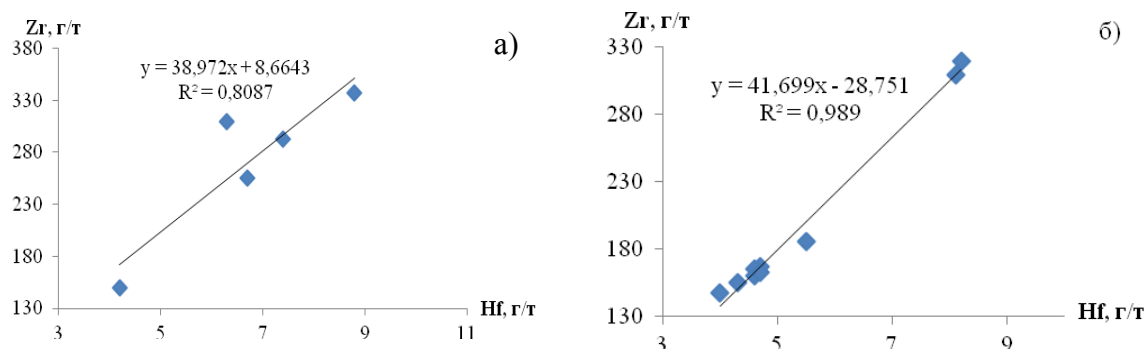


Рисунок 46. Отношение циркония к гафнию в углях (а) и углевмещающих породах (б) Шубаркольского месторождения

В углях Шубаркольского месторождения гафний распространен неравномерно и имеет средние содержания ниже кларковых. Среднее содержание в неокисленных углях Центрального и Западного участков составляет 0,362 (таблица 4.4). Однако максимальные его концентрации в углях месторождения приурочены к Центральному участку месторождения (рис.47).

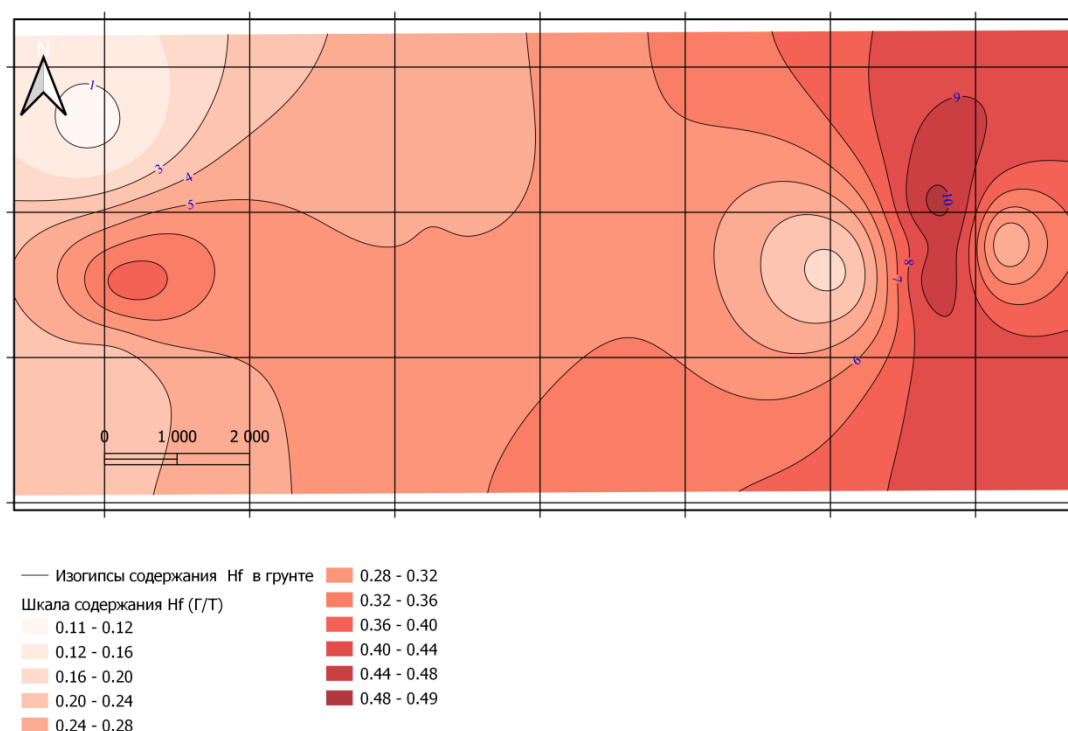


Рисунок 47. Карта распределения Hf в углях Центрального и Западного участков Шубаркольского месторождения

Формы нахождения гафния в углях также не изучены. Согласно Р.Б. Финкельману (Finkelman, 1980), гафний концентрируется в основном в тяжелых акцессорных минералах, а основным минералом циркония в углях является циркон [230-238]. Однако имеются литературные сведения о находке циркона в виде оксида (бадделита) [236]. Следовые содержания циркона в анастезе были обнаружены китайскими учеными [237,238]

При проведении исследований Шубаркольских углей на сканирующем электронном микроскопе минеральных фаз с присутствием Hf обнаружено не было, однако имеются минеральные включения сложного состава (Al-Si-Zr-K-Ca-Sc-Ti) с присутствием его аналога Zr в углях (рис 48-а), а также обнаружено наличие мелких зерен циркона, и оксидов титана (Рис.48-б), которые могут рассматриваться в качестве основных концентраторов циркония и гафния. Высокое содержание в углях циркония при низкой

зольности углей Шубаркольского месторождения позволяют предположить аутигенную природу этих минералов [239, 240].

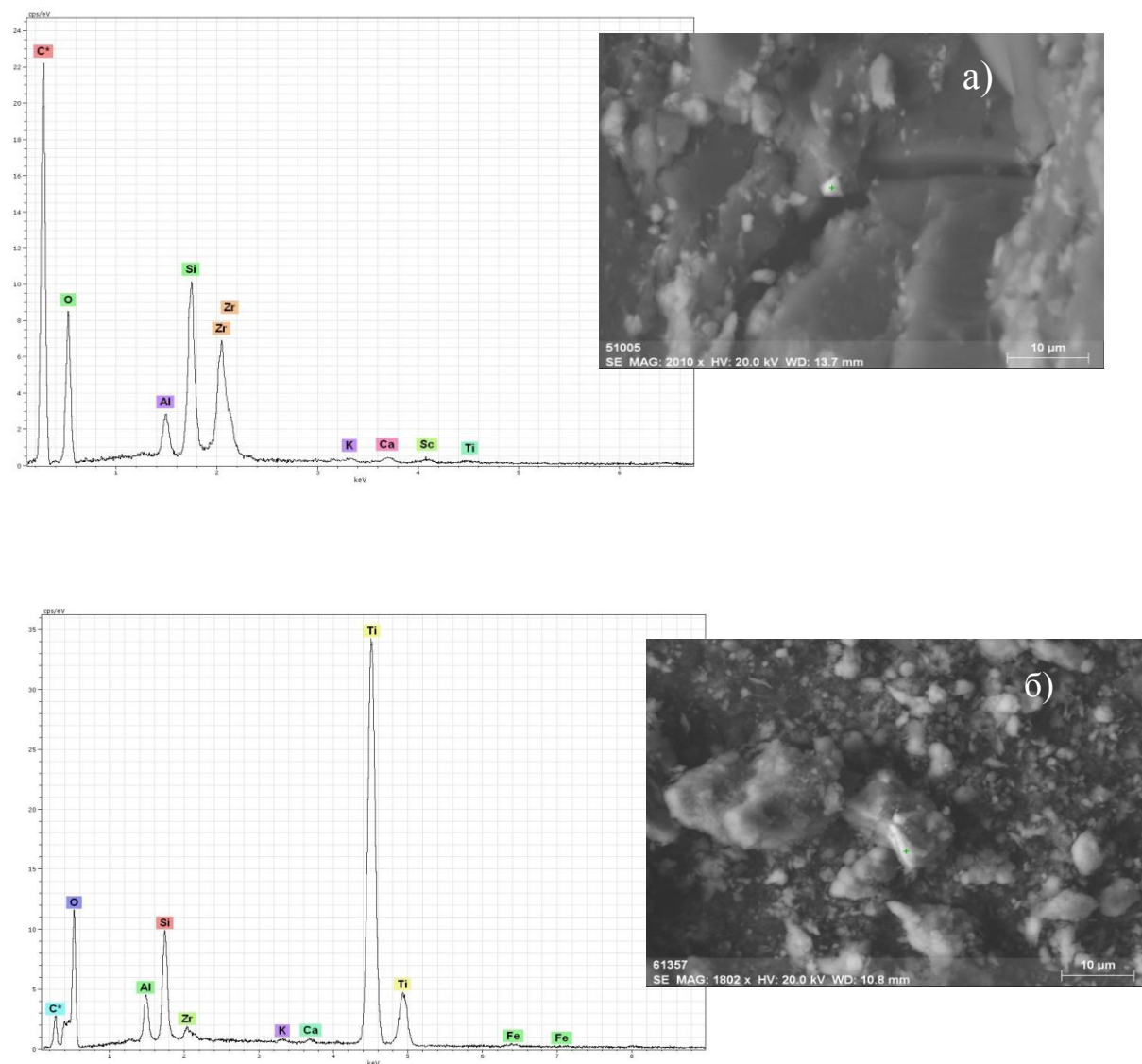


Рисунок 48. а- минеральные включения сложного состава (Al-Si-Zr-K-Ca-Sc-Ti),
б- оксид титана с включениями Zr

Механизмы накопления циркония и гафния в углях до конца не изучены. Возможность накопления этих элементов в составе терригенного материала не объясняет образования аномально высоких концентраций циркония и гафния в золах низкосольных углей, превышающих их содержания в углевмещающих породах в некоторых случаях более чем на порядок.

Выделяют биогенное, хемогенно-сорбционное и кластогенное накопление циркония и гафния в углях [181, 217].

Безусловно при формировании угленосных залежей биогенное накопление элементов имело место быть. Для оценки вклада биогенного накопления в концентрацию данных элементов в углях целесообразно определить их содержания в современной растительности. Однако анализ опубликованных данных по проведению подобных исследований при изучении геохимии углей Сибири [217] показал что установленные содержания Zr и Hf в современных болотных растениях (Геологический справочник., 1997; Бернатонис, Архипов, 2000 и др.) не способны обеспечить даже фоновых концентраций циркония и гафния в углях.

Возможность хемогенно-сорбционного накопления металлов в углях подтверждается экспериментальными данными [217,239,240]. При этом учитывается, что концентрирование элементов может происходить как на стадии, предшествующей углефикации, так и непосредственно в углях. В настоящее время нет отчетливого представления о том, что является основным сорбентом циркония. На основе опытов по выщелачиванию М.М. (Новоселов и др.,1996) сорбированного циркония выявлены разные формы концентрирования циркония в угле и углистой породе: в породе цирконий сорбируется в основном на глинах, а в угле - на органическом веществе.

Кластогенный цирконий и гафний обычно связывают с наличием в углях циркона и алюмосиликатных минералов (Finkelman, 1980; Querol et al., 1995, Alastuey A. Et al, 2001). В настоящее время известно, что в углях имеет место как обломочный, так и аутигенный циркон (Юдович, Кетрис, 2001). В связи с этим не очевидна и роль кластогенной составляющей в балансе элементов в угле [239]. Приблизительную кластогенную составляющую можно рассчитать из содержания циркония и гафния в углевмещающих породах.

Косвенно оценить роль органического вещества в накоплении элемента можно с помощью сопоставления содержания циркония и гафния в золах углей с их содержанием в углевмещающих породах [239,241] Шубаркольского месторождения (табл. 4.5). Зола угля обогащена этими элементами по сравнению с углевмещающими породами в 2-3 раза. Этот факт указывает на избыточное по отношению к кластогенному веществу концентрирование данных элементов в угле. Интерпретировать данный факт можно по-разному: элементы могли накапливаться в угле за счет концентрирования органическим веществом из подземных и грунтовых вод; также допускается их накопление в зольной части угля, за счет миграции и выноса из пласта более подвижных золообразующих элементов, при малой подвижности циркония и гафния.

Таблица 4.5. Содержание циркония и гафния в угле, золе угля и углевмещающих породах Шубаркольского месторождения

Объект исследования	Содержание элементов, г/т						Коэффициент накопления ²	
	уголь		зола угля ¹		углевмещающая порода			
	Zr	Hf	Zr	Hf	Zr	Hf	Zr	Hf
Шубаркольское месторождение	269	6,28	2069	48,3	196.8	5,41	10,5	8,9

1- получено путем пересчета, 2-отношение содержания элемента в золе угля к его содержанию в углевмещающей породе.

Таким образом, в углях Шубаркольского месторождения возможно накопление циркония и гафния как за счет первичного углеобразующего растительного вещества и путем поступления с кластическим материалом в процессе торфонакопления, так и в результате их сорбции на органическом веществе и глинах из водных растворов. В качестве кластического материала может присутствовать терригенное вещество, привносимое в форме взвеси с водными потоками и с пылевыми выпадениями [158].

Рассмотренные механизмы концентрирования циркония и гафния в углях Шубаркольского месторождения обуславливают и соответствующие формы их нахождения: минеральную и сорбционную. Электронно-микроскопические исследования угля и углевмещающих пород выполненные автором под руководством С.И. Арбузова, С.С. Ильенок, показали наличие мелких зерен циркона, и оксидов титана, которые могут рассматриваться в качестве основных концентраторов циркония и гафния. Учитывая низкую зольность углей и высокое содержание в них циркония, можно предположить аутигенную природу этих минералов [217, 239].

Корреляционный анализ указывает на высокую значимую положительную связь в углях Hf с La, Sc, Ta, Nd, Cs и Tb и другими литофильными редкими металлами. Это позволяет предполагать накопление значительной части гафния не за счет кластогенного вещества, а его сорбционное концентрирование из водных растворов и, возможно, биогенное накопление [217,239].

4.1.3 Ниобий и тантал

Ниобий и тантал в эндогенных образованиях рассматриваются совместно поскольку являются геохимически родственной парой элементов. Эндогенная металлогения и геохимия этих элементов изучена сравнительно неплохо. Распространенность ниобия и тантала в осадочных породах, в том числе и в углях, исследована гораздо слабее.

Среднее содержание ниобия в каменных углях мира по данным [157] составляет 4,0 г/т, в золах каменных углей - 22 г/т. Ниобий является нетипоморфным для углей, поскольку его средние содержания в углях значительно ниже их кларка в осадочных породах и в земной коре в целом [242-244].

Тантал является геохимическим аналогом ниобия, но с кларком на порядок более низким. Его слабая изученность обусловлена аналитическими методами определения, тем не менее вследствие внедрения в практику ИНАА и масс-спектрометрии в настоящее время данных по танталу получено больше [244].

Тантал, так же как и его аналог, является нетипоморфным для углей. Его среднее содержание в каменных углях мира по данным [157] 0,30 г/т, в золах каменных углей - 2,0 г/т.

Первые сведения о содержаниях тантала и ниобия в углях Шубаркольского месторождения имеются в отчете по геологоразведочным работам проведенным на месторождении в 1987 г. Среднее содержание тантала в неокисленных углях Шубаркольского месторождения, оцененное по данным ИНАА составляет 0,06 г/т (табл. 4.6). Эта цифра согласуется с ранее полученными данными [78,79]. Наибольшие установленные концентрации ниобия в угле достигают 9,9 г/т, максимальные концентрации тантала достигают 1,1 г/т.

Таблица 4.6 Среднее содержание Та и Nb в углях и углевмещающих породах Шубаркольского месторождения

№ п/п	Угли	Количество проб	Содержание Nb, г/т	Содержание Та, г/т
1	Неокисленные угли	19	-	0,06
2	Выветрелые угли	8	9,9	1,18
3	Вмещающие породы	10	10,53	1,06
4	Кларк для каменных углей мира ¹		4,0	0,3
5	Кларк для осадочных пород ²		7,6	1,0

1- По Я.Э.Юдович, М.П. Кетрис, 2006; 2- по Н.А. Григорьеву 2003

Распределение ниобия в угленосных отложениях месторождения весьма неравномерно (рис. 49). Однако из таблицы 4.5 видно что, наиболее высокое содержание элементов установлено для окисленных углей месторождения. Характерно, что этот же участок отличается и высокими концентрациями скандия, циркония, гафния. В нем же установлено и максимальное для пластов среднее содержание тантала (1,9 г/т). Природа этих аномалий близка и позволяет предположить что на фоне кластогенного накопления элементов преобладает сорбционное концентрирование ниобия и, в меньшей степени, тантала из грунтовых и поверхностных вод [245-247]. Об этом свидетельствуют более высокие уровни накопления ниобия в золах углей по сравнению с углевмещающей породой [247] и повышенное ниобий - танталовое отношение.

Таблица 4.5. Содержание циркония и гафния в угле, золе угля и углевмещающих породах Шубаркольского месторождения [259]

	Содержание элементов, г/т	Коэффициент
--	---------------------------	-------------

Объект исследования	уголь		зола угля ¹		углевмещающая порода		накопления ²	
	Nb	Ta	Nb	Ta	Nb	Ta	Nb	Ta
Шубаркольское месторождение	11	1.9	2069	48,3	196.8	5,41	10,5	8,9

1- получено путем пересчета, 2-отношение содержания элемента в золе угля к его содержанию в углевмещающей породе.

Анализ распределения проб с высокими содержаниями ниобия показал [259], что практически все они, приурочены к приконтактовым зонам угольного пласта. Этот факт позволяет сделать вывод о важной роли сорбционного механизма накопления ниобия в обогащенных им угольных пластах. В данном случае его концентрирование происходит аналогично накоплению скандия и других углефильных элементов.

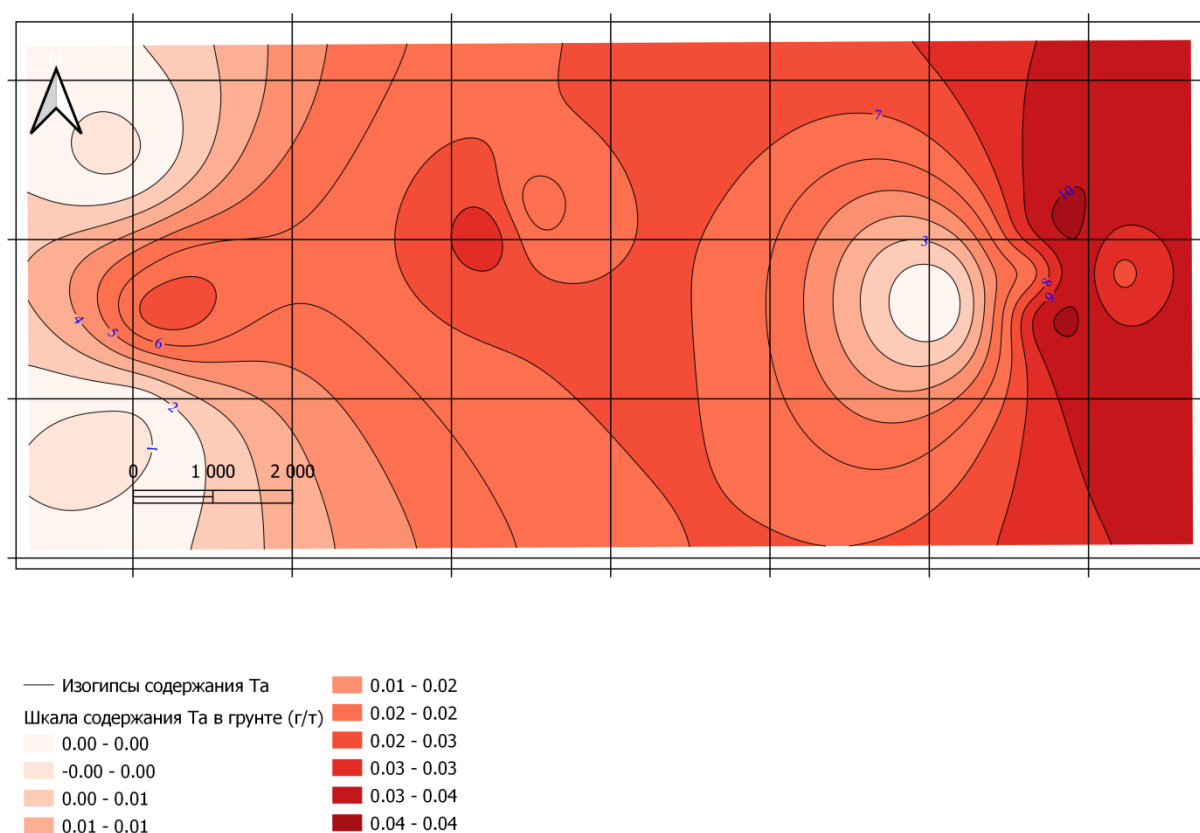


Рисунок 49. Карта распределения Ta в углях Центрального и Западного участков Шубаркольского месторождения

Корреляционный анализ Nb и Ta в углях и углевмещающих породах Шубаркольского месторождения (рис. 50) показал значимую корреляционную связь элементов (0,6 и 0,7 соответственно).

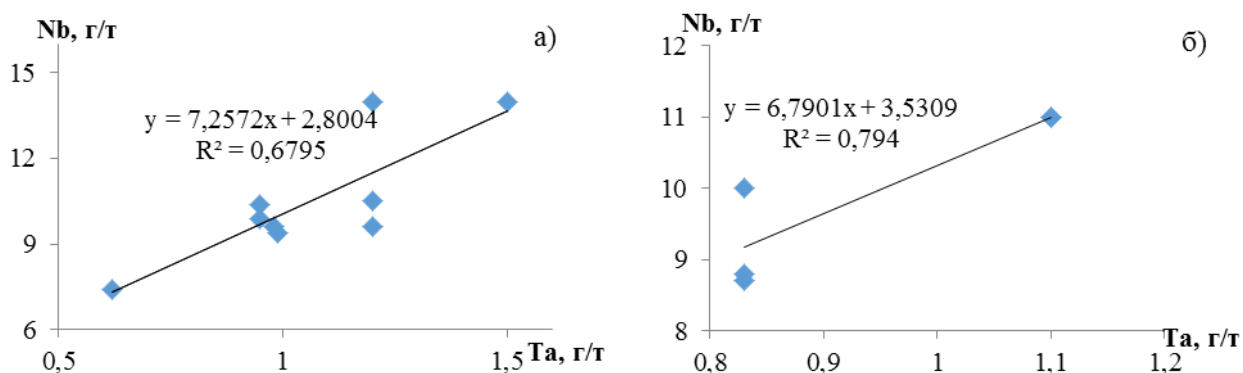


Рисунок 50. Отношение ниобия к танталу в углях (а) и углевмещающих породах (б) Шубаркольского месторождения

Согласно исследованиям (Gluskoter, et all 1977; Kuhn, 1978; Finkelman, 1981) известно что разделение угля на фракции по удельному весу приводит к концентрированию тантала в преимущественно тяжелых фракциях [248,249]. Минералы концентрирующие и носители тантала в углях не изучены. По результатам минералогических исследований углей Devonian проведенных Р.Б. Финкельманом тантал был установлен в одной частице из группы колумбита-танталита. Palmer и Filby при исследовании каменных углей из штата Огайо установили тантал в микроминеральной фазе в рутиле. Исследователи разошлись во мнениях и связывают основную массу тантала в углях с алюмосиликатными минералами, а другие с оксидами и гидрооксидами.

Связь тантала с органическим веществом отмечена для верхнеплейстоценовых торфяников Филлиппи, Греция (Christians et al.,1998). С.И. Арбузовым были выполнены расчеты для обогащенных танталом углей Кузбасса, которые показали что не менее 20% металла может быть связано с органической массой угля. От 30 до 70% от общего количества тантала в углях Минусинского бассейна концентрируется в органическом веществе (Арбузов и др., 2003).

Данные о формах нахождения ниобия в углях также противоречивы. А.З. Юровский(1986), Я.Э.Юдович (1985), В.В.Клер (1988) по результатам проведенных исследований отмечают роль органической формы нахождения ниобия в углях. Это предположение подтверждается данными В.В.Середина (1994) для углей Дальнего Востока и Кузбасса обогащенных ниобием.

Однако Финкельман (1981) сделал вывод о преимущественной связи ниобия с тяжелыми акцессорными минералами. По его мнению связь ниобия с цирконием, устойчивое Nb/Zr отношение близкое к таковому для гранитоидов свидетельствует о минеральной форме нахождения Nb в углях. Он связывает основную массу элемента с обломочным рутилом, и предполагает что некоторое может быть связано с глинистыми минералами. Эти данные согласуются с результатами группы испанских исследователей (Alastuey, 2001), которые считают что Nb концентрируется исключительно в алюмосиликатных минералах.

По результатам проведенных С.И.Арбузовым исследований углей Сибири [217, 218] так же было установлено что вероятной формой нахождения Nb и Ta можно считать оксиды титана (рутил, лейкоксен и анатаз), широкая распространенность которых была установлена при электронно-микроскопических исследованиях углей.

При проведении исследований углей Шубаркольского месторождения на электронном микроскопе минеральных фаз Nb и Ta не установлено [250], что вероятно связано и с ограниченными возможностями использованного метода.

Таким образом, проведенные исследования и литературный анализ показывают, что концентрирование тантала и ниобия в углях обусловлено как накоплением их в кластогенном веществе, так и концентрированием в органической массе угля. Аномальные концентрации имеют хемогенно-сорбционную природу. Сконцентрированные в органическом веществе тантал и ниобий могут находиться в нем как в сорбированном виде, так и в форме тонкорассеянных дисперсных минеральных фаз. Условием сорбционного накопления в углях является привнос металлов грунтовыми или поверхностными водами. Возможно обогащение углей танталом и ниобием за счет их частичного выщелачивания из углевмещающих пород.

4.1.4 Редкоземельные элементы

В геохимии применяют различные способы группировки РЗЭ. Их можно разделять по структуре внешних электронных оболочек атомов. Иногда выделяют цериевую (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) и иттриевую (Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu) подгруппы, а также скандиевую, тербиевую и т. д. Можно разделять РЗЭ по их кларкам в земной коре - на более распространенные (кларки 10^{-3} - 10^{-4} %) и редкие (кларки $<10^{-4}$ %). Чаще всего геохимию РЗЭ в углях рассматривают поделив их простейшим способом на три группы: иттрий; легкие лантаноиды от лантана до европия включительно (LREE - light rare earth elements), с атомными массами 140-152; тяжелые лантаноиды от гадолиния до лютеция включительно, с атомными массами 157-175 (HREE - heavy rare earth elements) (рис. 51.) (Udovich, 2009; Arbuzov, 2000-2012; Dai, Seredin, 2012; Dai, Lui, 2012).

H																	He
Li	Be	HEAVY Rare Earth Elements LIGHT Rare Earth Elements										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

Lanthanides

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Actinides

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Рисунок 51. Классификация РЗЭ на тяжелые (HREE) и легкие (LREE) лантаноиды

Хотя в Периодической системе иттрий имеет порядковый номер 39, а лантаноиды (элементы от La до Lu) - номера 57-71, эти элементы в осадочных породах весьма тесно связаны, так что иттрий обычно рассматривается вместе с лантаноидами в качестве редкоземельного элемента (РЗЭ или REE).

Долгие годы в отношении количества аналитических данных два элемента среди РЗЭ иттриевой группы занимали особое положение - это иттрий и иттербий, поскольку определялись в массовых эмиссионных спектральных анализах золы углей, так что анализов на Y и Yb насчитывается много тысяч, тогда как определения тяжелых лантаноидов иттриевой группы примерно до 1980-х гг. были единичны. Что касается легких лантаноидов, то из них только лантан по изученности может быть сравним с иттрием, хотя для околосларковых содержаний La массовый спектральный анализ также недостаточно чувствителен [157]. Эмиссионно-спектральные определения церия еще сильнее были ограничены высоким порогом чувствительности, а определения прочих лантаноидов были ранее невозможны. Однако в последние десятилетия широкое внедрение в практику анализа ИНАА (инструментальный нейтронно-активационный анализ), современного ICP-MS привело к появлению достоверной информации о содержании всех остальных лантаноидов. Для ряда некоторых средних и тяжелых лантаноидов (Dy, Ho, Er, Tm) все еще имеется дефицит данных [217, 251, 252].

Геохимическая специфика редкоземельных элементов в основном определяется двумя факторами: близостью размеров их ионных радиусов и химических свойств, в связи с чем они участвуют вместе в разнообразных геохимических процессах, а также монотонным изменением размеров ионных радиусов и химических свойств лантаноидов в ряду от La до Lu, чем определяется возможность их фракционирования и однотипный характер

перераспределения в природных процессах. Основываясь на распространенности и перспективах использования, РЗЭ можно далее разделить на категории критических (Y, Nd, Eu, Tb, Dy, Er), чрезмерных (Ce, Ho, Tm, Yb, Lu) и некритических (La, Pr, Sm, Gd) [253].

Несмотря на то что все РЗЭ обладают сходными химическими свойствами, между легкими и тяжелыми РЗЭ имеются заметные различия. Легкие РЗЭ обычно имеют более высокие кларки, чем тяжелые (табл.4.6). Также легкие РЗЭ - типичные металлы-гидролизаты, тогда как тяжелые РЗЭ более амфотерны и гидролизуются при более высоких значениях pH, чем легкие. Это ведет к тому, что легкие РЗЭ накапливаются в корах выветривания вместе с Fe, Al, Ti, тогда как тяжелые РЗЭ могут выноситься из профиля выветривания в составе растворимых комплексных соединений.

Таблица 4.6 Кларки РЗЭ в углях, золах углей и осадочных породах, г/т

№ п/п	Элемент	Кларк в угле*	Кларк в золах угле*	Кларк в осадочных породах**
1	Y	8.6	44	29
2	La	11	61	32
3	Ce	23	120	63
4	Pr	3.5	13	8,7
5	Nd	11	58	29
6	Sm	1.9	11	5,7
7	Eu	0.5	2.3	1.3
8	Gd	2.7	16	6.2
9	Tb	0.31	2.0	0.89
10	Dy	2.1	12	4.8
11	Ho	0.57	3.1	1.6
12	Er	1.0	4.6	2.7
13	Tm	0.3	1.8	0.49
14	Yb	1.0	5.5	2.5
15	Lu	0.2	1.1	0.51

*- По оценкам Я.Э.Юдовича, М.П.Кетрис,2005; **-По Н.А. Григорьеву, 2009.

Согласно [157] общий ряд углефилльности РЗЭ (по возрастанию) выглядит следующим образом: La → Lu → Y → Ce → (Pr, Nd, Sm, Tm?) → (Eu, Er) → (Yb, Gd) → Dy → Ho → Tb.

За последние десятилетия условия накопления лантаноидов в углях изучены относительно лучше. Из наиболее значимых работ посвященных этому вопросу и доступных для изучения, можно отметить труды G. Escenazy и др. (1978; 1995 и др.), обобщение Я.Э. Юдовича и др. (1985, 2005, 2009), многочисленные труды С.И. Арбузова и др., (1996-2020); Шпирт и др., 1999; Середин, (1991; 2001;2012) и др, а также работы китайских ученых посвященные изучению геохимии РЗЭ в углях(Dai;Sun; Zhin etc.).

По обобщению [157] РЗЭ могут находиться по меньшей мере в четырех формах: а) кластогенной и аутигенной силикатной в виде изоморфной примеси в цирконах (и реже в других минералах, таких, как полевые шпаты и цеолиты), или сорбированной на глинистом веществе [254]; б) кластогенной и аутигенной фосфатной (монацит, ксенотим и др.); в) аутигенной форме фтор-карбонатов (бастнезита) [254]; г) органической.

Подробные исследования углей Китая Dai et al. [255-257] показали, что в способах нахождения редкоземельных элементов преобладает силикатное состояние, а содержание водорастворимых и обменных элементов очень низкое. Различная осадочная среда влияла на фракционирование редкоземельных элементов в угле, а одна и та же осадочная среда влияла на фракционирование редкоземельных элементов в разной литологии (в основном уголь, кровля и основание) [258]. На основе процедуры, разработанной Dai et al. [255], способы нахождения редкоземельных элементов подразделяются на шесть состояний: водорастворимое состояние, обменное состояние, карбонатное состояние, органическое состояние, силикатное состояние и сульфидное состояние.

В общем случае установлено, что основными факторами, обуславливающими уровни накопления редких земель в углях, являются: геохимическая специализация пород складчатого обрамления угленосных впадин, влияние вулканизма и гидротермальных процессов на формирование угленосных отложений, климатические, палеотектонические и гидрогеохимические условия угленакопления. Влияние каждого из этих факторов на накопления лантаноидов в тех или иных угленосных формациях предстоит выяснить. Отмечено, что накопление редкоземельных элементов в углях связано как с неорганическими примесями, так и с органическим веществом. В органическом веществе на ранних стадиях углефикации происходит концентрирование лантаноидов в составе гуминовых веществ (гумусовых и фульвокислот). С усилением степени углефикации могут формироваться их собственные минералы, или минералы, в которые редкоземельные элементы входят в качестве изоморфной примеси (фосфаты, карбонаты, силикаты и др.). В то же время, роль тех или иных форм нахождения элементов в различных типах углей не выяснена. В одной из работ коллектива авторов (Шпирт и др., 1999), сделана попытка решить такую задачу для редкометальных бурых углей Приморья. Согласно их данным, в изученных образцах основная масса лантана и иттербия (более 78 %) сосредоточена в виде комплексных гуматов.

В.В. Середин и М.Я. Шпирт пришли к выводу, что в гуминовом веществе изученных бурых углей предпочтительно накапливаются средние лантаноиды - Sm, Eu, Gd. Что касается РЗЭ, оставшихся в угле (после щелочной экстракции), то форма их нахождения - также преимущественно органическая, но более высокомолекулярная по сравнению с ГК щелочной вытяжки. Таким образом, эти результаты показали, что в данных

металлоносных бурых углях Приморья преобладающая доля РЗЭ находится в органической форме [15].

Несмотря на то что при геологической разведке [78,79] была дана оценка средних содержаний некоторых элементов-примесей в углях Шубаркольского месторождения, специализированных исследований, посвященных изучению условий накопления, распространенности и характера распределения редкоземельных элементов, ранее не проводилось. В период 2018-2020 гг. автором, в рамках выполнения диссертационной работы, а также специалистами ИМГРЭ (2019) по заказу АО "Шубарколь Комир" были изучены РЗЭ в рядовых (прил.1) и выветрелых углях (табл.4.7.).

Таблица 4.7. Среднее содержание РЗЭ в окисленных углях и углевмещающих породах Шубаркольского месторождения

№ п/п	Элемент	Содержание элемента, г/т			Коэффициент накопления [*]	Кларк для каменных углей (по Юдович, 2006)
		В угле	В золе угля	Вмещающие породы		
1	La	133.4	1026.1	58.66	17,49	10
2	Ce	350.6	2696.9	182.11	14,81	22
3	Pr	66.26	509.69	37.01	13,77	3.5
4	Nd	287	2207.6	168.22	13,12	11
5	Sm	87.1	670	64.27	10,42	1.9
6	Eu	29.74	228.76	22.06	10,39	0.5
7	Gd	171.88	1322.1	118.43	11,16	2.6
8	Tb	37.14	285.69	26.99	10,59	0.32
9	Dy	211.56	1627.38	139.71	11,65	2.0
10	Ho	56.34	433.38	34.21	12,67	0.5
11	Er	145.8	1121.5	86.21	13,01	0.85
12	Tm	25.9	199.23	16.79	11,87	0.31
13	Yb	147.98	1138.3	88.46	12,87	1.0
14	Lu	25.528	196.37	16.37	11,99	0.19

Примечание: ^{*}-отношение содержания элемента в золе угля к его содержанию в углевмещающей породе

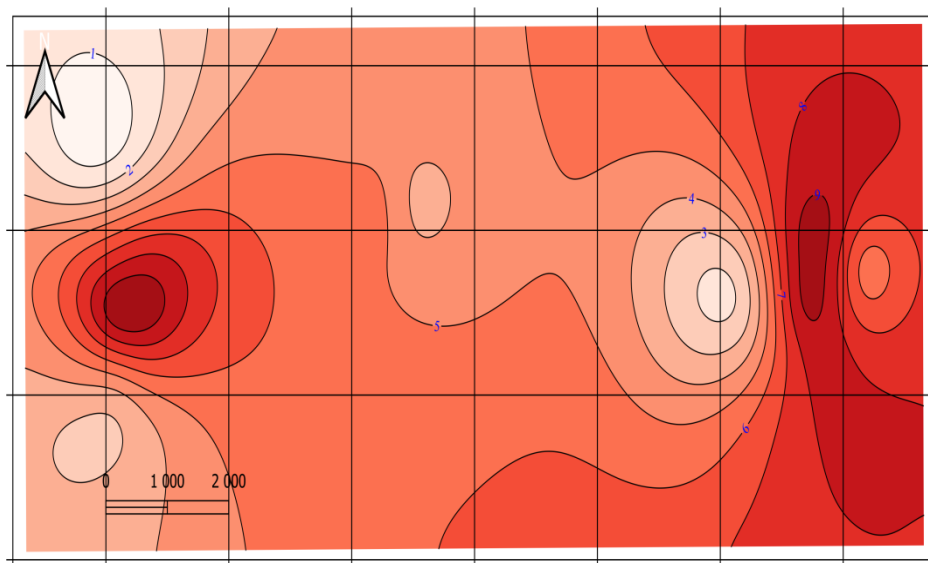
Особенности аналитики лантаноидов методом инструментального нейтронно-активационного анализа определили группу детально изученных элементов - La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu. Их средние содержания в углях Шубаркольского месторождения оценивались по данным 43 бороздовых проб (табл. 4.7).

Средние содержания лантаноидов в рядовых углях месторождения имеют значения ниже (приблизительно в 2 раза) кларковых. Анализ карт распределения (рис.52, 53) в Западном и Центральном участках месторождения группы детально изученных элементов показал что, элементы имеют разную степень концентрации по площади. Обращает на себя внимание пространственное несовпадение концентраций элементов. Максимальные концентрации в пределах нижекларковых содержаний La, Ce и Sm проявлены в углях обоих участков, преимущественно на Западном участке - Tb, Yb, Lu, и Nd - преимущественно в Центральном участке. Этот факт может указывать как на различие источников поступления, так и на разные механизмы концентрирования лантаноидов в углях [259].

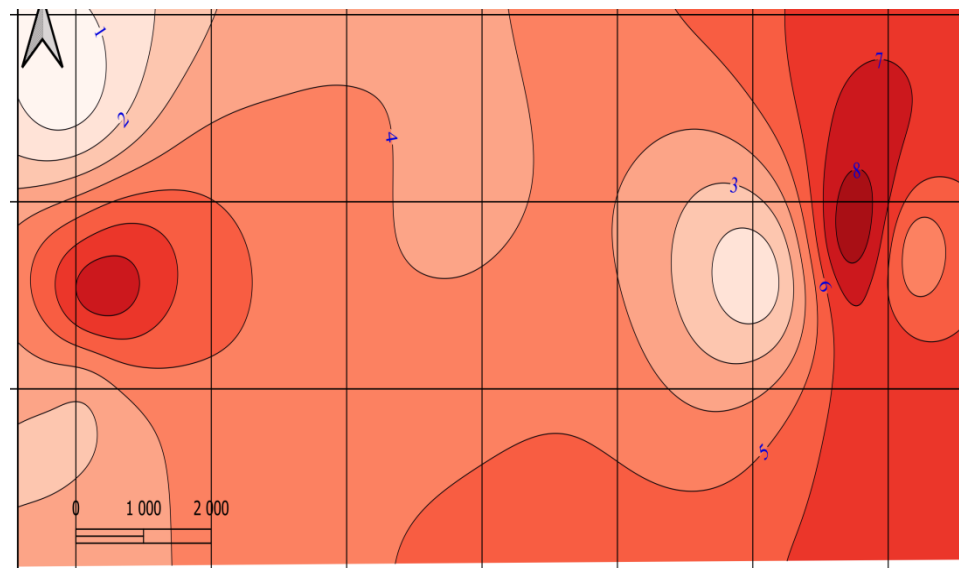
Выше “угольного кларка” (иттербия несколько ниже) их содержания, также как и ряда вышерассмотренных элементов, в окисленных углях. Причём заметно выше, чем в рядовых углях и La/Yb отношение. Это объясняется особенностями геохимической специализации пород обрамления, условиями торфонакопления и углеобразования. Среднее La/Yb отношение для углей месторождения выше чем для постархейских глинистых сланцев и соответствует таковому для песчаников (Тейлор, Мак-Леннан, 1988) [259].

Максимальные концентрации элементов, установленные в частных пробах углей, составляют для La - 205 г/т, для Ce - 644 г/т, для Sm - 227 г/т, для Eu - 79 г/т, для Tb - 97 г/т, для Yb - 358 г/т, для Lu - 59 г/т. В золах углей содержание суммы редкоземельных элементов в отдельных пробах может достигать 2 - 3 % при резком преобладании лёгких лантаноидов.

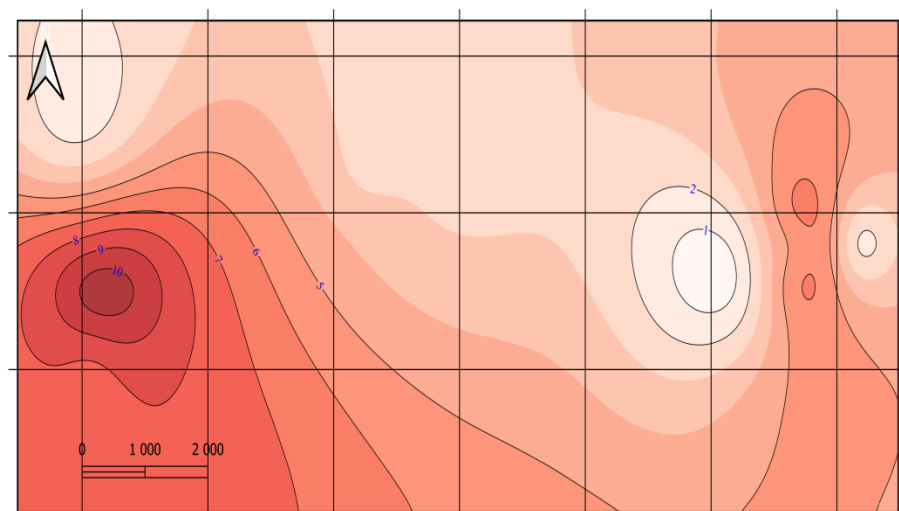
Процессы окисления углей влияющие на распределение РЗЭ проявлены на Восточном участке месторождения в прикровельной части пласта окисленных углей. Окисление угля сопровождается формированием регенерированных гуминовых кислот, взаимодействующих с элементами и способствующих их перераспределению. Факт значительного перераспределения элементов установлен по скважинам 1,2,3. Распределение лантаноидов в разрезе неравномерно. Просматривается общая тенденция, выраженная в увеличении содержания редкоземельных элементов снизу вверх по разрезу.



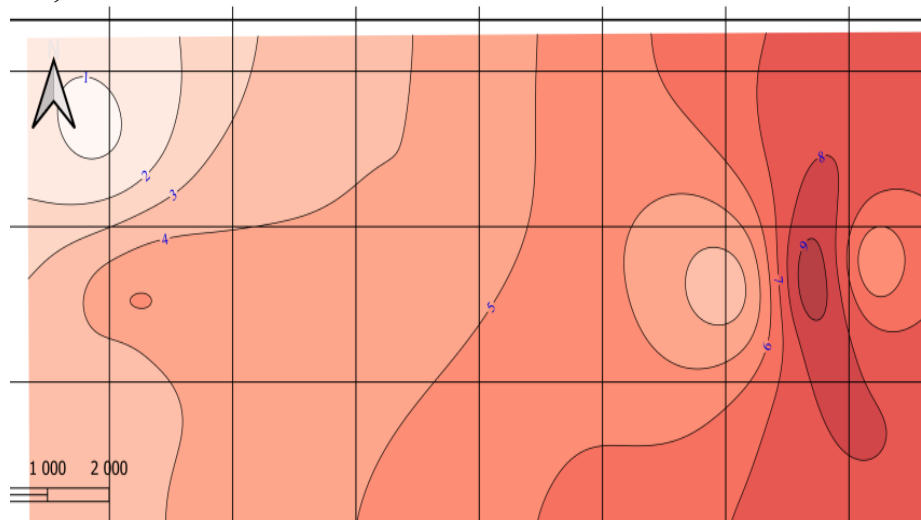
La, г/т



Ce, г/т

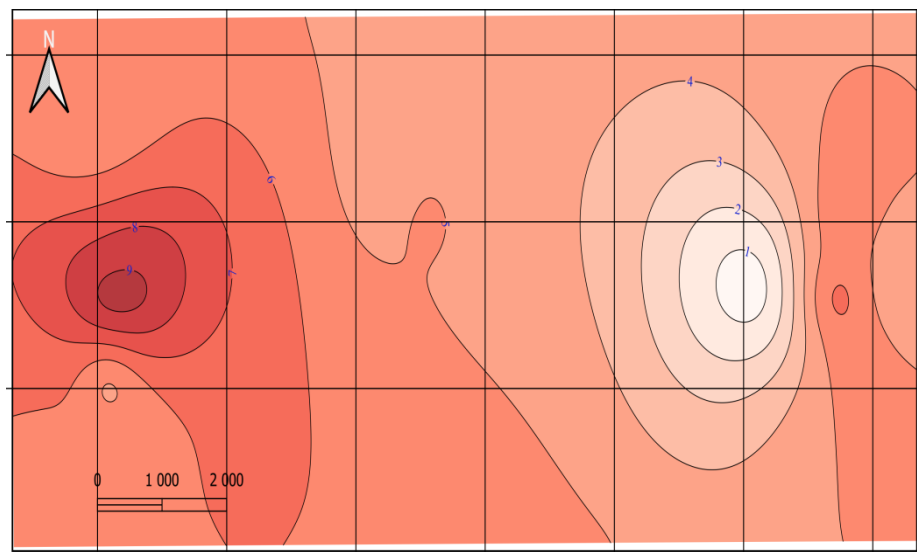


Yb, г/т

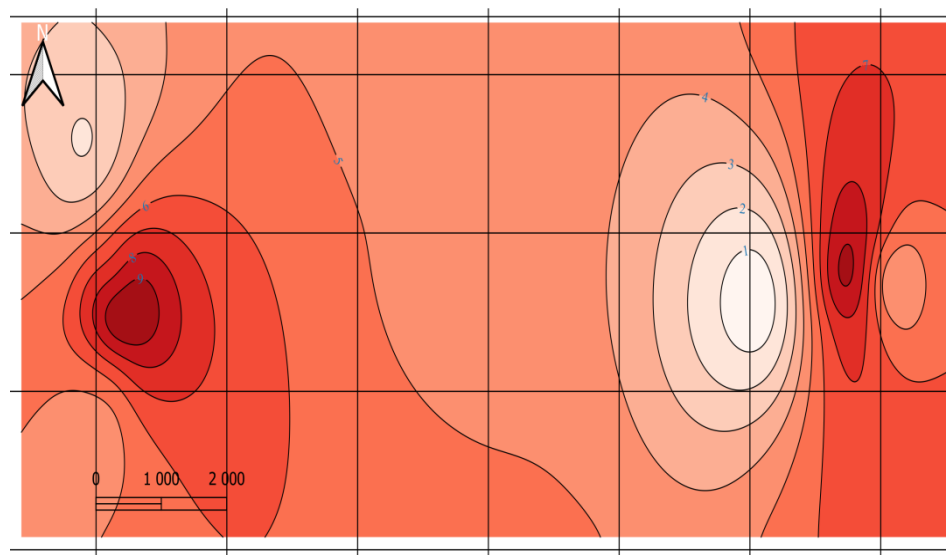


Nd, г/т

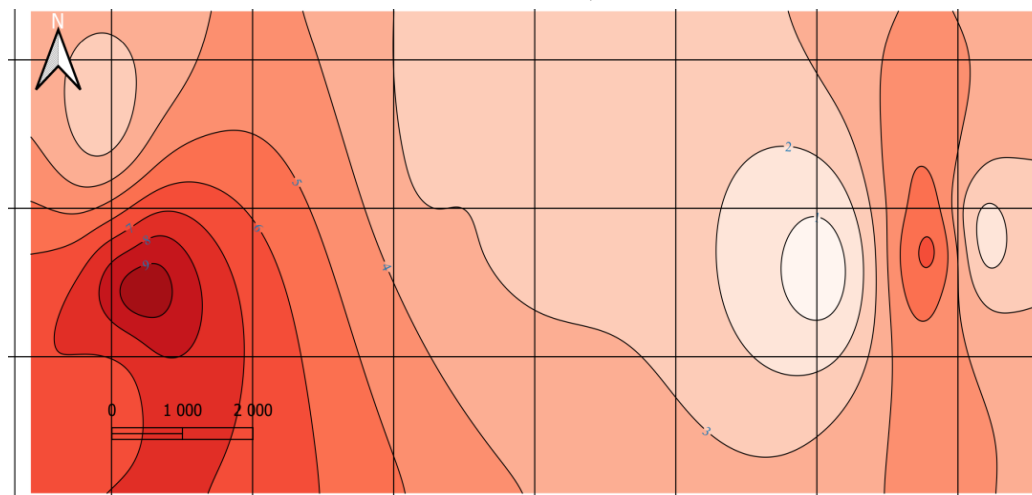
Рисунок 52. Карты распределения La, Ce, Yb, Nd в углях Западного и Центрального участков Шубаркольского месторождения



Tb, г/т



Sm, г/т



Lu, г/т

Рисунок 53. Карты распределения Tb, Sm, Lu в углях Западного и Центрального участков Шубаркольского месторождения

Таким образом, в пределах Шубаркольского месторождения процессы выветривания привели преимущественно к потере и перераспределению РЗЭ в угольных пластах. Наиболее значительны они для относительно подвижных в гипергенных условиях тяжелых лантаноидов. Максимальное накопление происходило под экраном аргиллитов, т.е. в верхней части разреза, угли претерпели «цериевую» фазу выветривания – относительные содержания лантана и церия уменьшились, в свою очередь, содержания иттрия и «тяжелых» РЗМ возросли. В результате действия множественных процессов сформировались повышенные концентрации редкоземельных металлов, преимущественно, иттриевой группы. Совместное концентрирование и разделение лантаноидов в углях нагляднее всего проявляются на нормированных кривых распределения (рис.4.13.) [80,81,259].

Характер кривых распределения РЗЭ, нормированных к хондриту (Тейлор, Мак-Леннан, 1988) показывает, что отрицательная европиевая аномалия, характерная для большинства осадочных пород, не выражена. Характер кривой распределения для углей (рис. 54) сходен с таковой для углевмещающих пород (рис.55) бассейна.

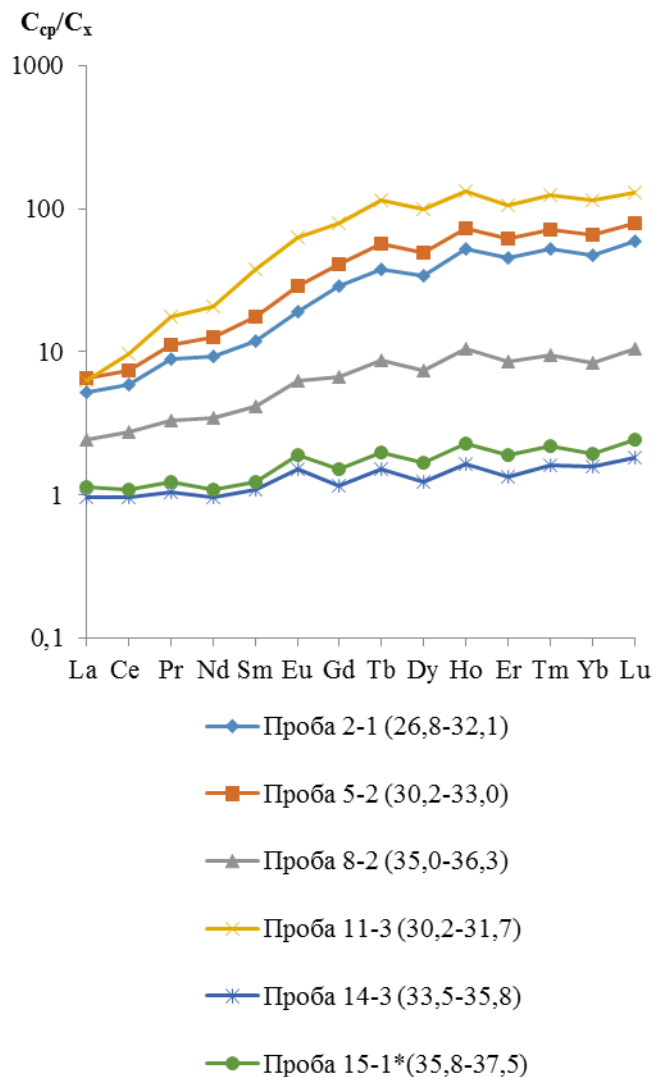
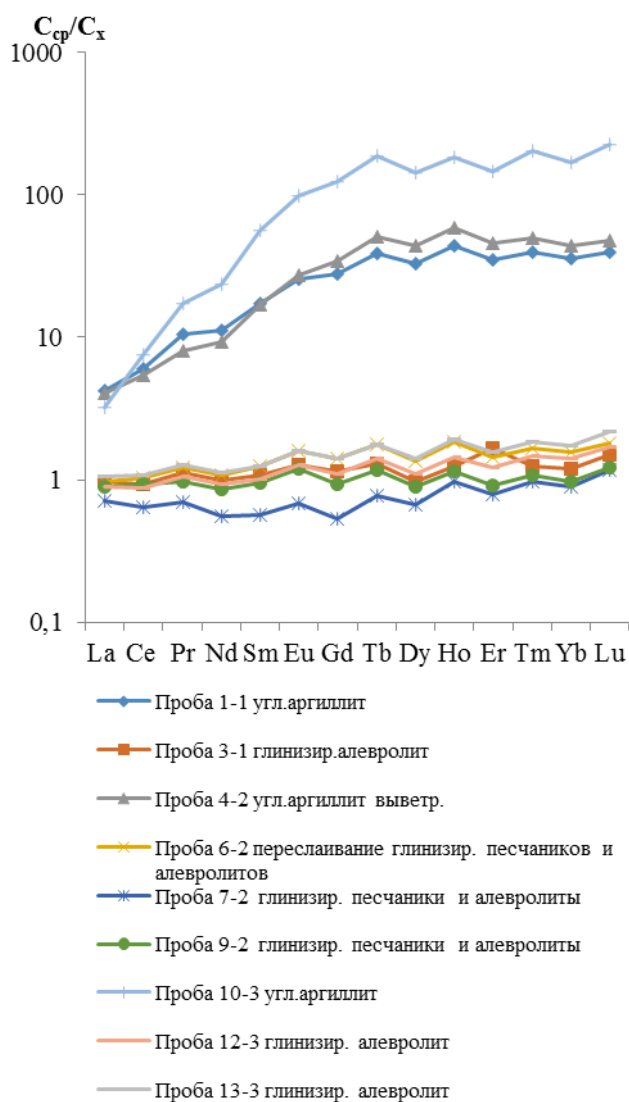


Рисунок 54 Характер распределения РЗЭ во вмещающих породах

Рисунок 55 Характер распределения РЗЭ в углях

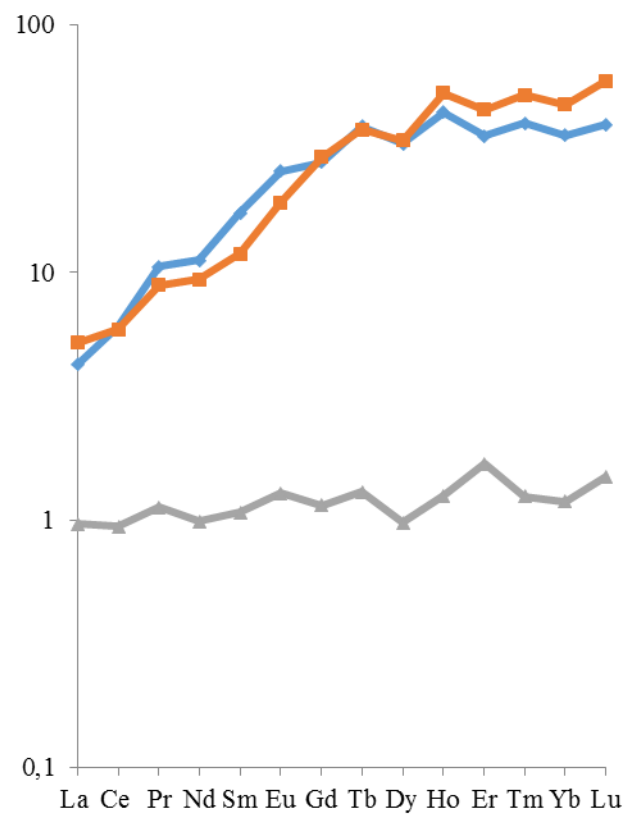
Нормированные по хондритовому стандарту (Тейлор, Мак-Леннон, 1988) средние спектры лантаноидов Шубаркольского месторождения характеризуются, в целом, нормальным типом распределения. При общем росте содержаний вверх по разрезу, характер кривых распределения редкоземельных металлов с относительным обеднением по лантану и церию и обогащением элементами от самария до лютеция, наглядно показывает процессы выветривания в верхней части угольного пласта с относительным обогащением по группам тяжелых редкоземельных металлов [259].

На графике 4.13 хорошо выделяется пик лютеция. Такие пики характерны для углей Кузбасса [239,244], некоторых углей Австралии и США (Cahill, Mills, 1983, Хэскин at el, 1968).

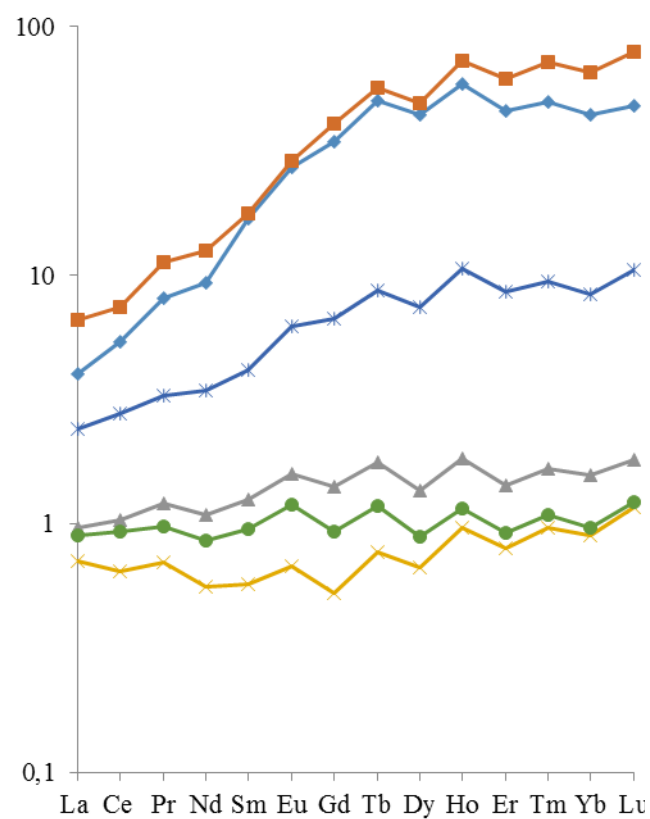
Отсутствие европиевого минимума может быть связано как с восстановительными условиями угленакопления, так и с особенностями состава исходного субстрата. Отсутствие европиевого минимума отмечено для некоторых углей Канады (Codarzi, Cameron, 1987), Дальнего [254], Кузбасса [239,244]. По мнению С.Р.Тейлора и С.М. Мак-Леннана (1988), отсутствие отрицательной европиевой аномалии в хорошо перемешанных осадочных отложениях может быть объяснено только одним фактором – особенностью состава исходных пород,

При общем росте содержаний вверх по разрезу, характер кривых распределения редкоземельных металлов с относительным обеднением по лантану и церию и обогащением элементами от самария до лютеция, наглядно показывает процессы выветривания в верхней части угольного пласта с относительным обогащением по группам средних и тяжелых редкоземельных металлов [80,81,259].

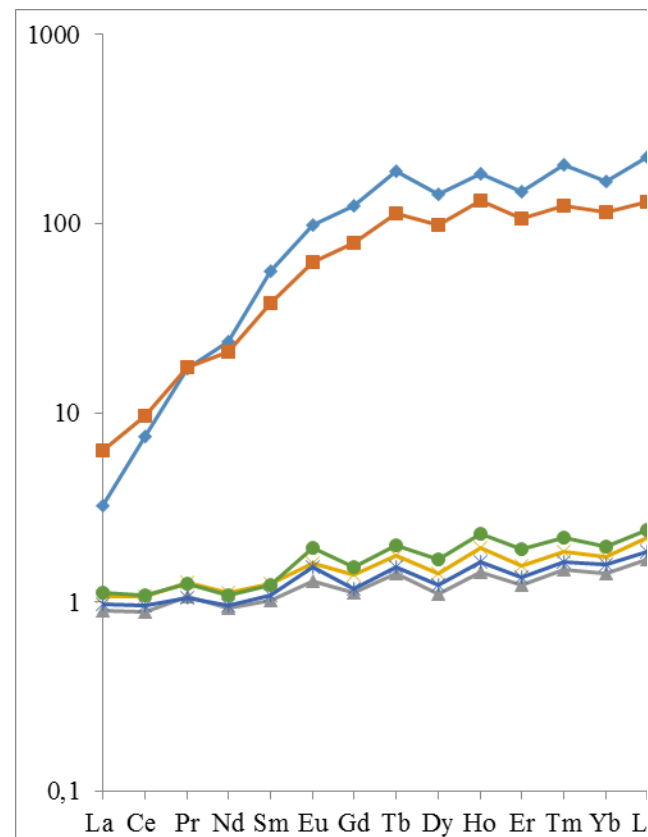
Максимальные содержания редкоземельных металлов приурочены к выветрелым углям, для средней-тяжелой групп они практически стократно превышают кларк в верхней континентальной коре. Десятикратные превышения кларков для элементов от гадолиния до лютеция выявлены в глинизированных песчаниках и алевролитах, для остальных разностей пород месторождения превышения над кларком существенно ниже (рис.56) [80,81,259].



—●— углистые аргиллиты
 —■— уголь выветрелый
 —▲— глинизированный алевролит



—●— углистый аргиллит-выветрелый
 —■— уголь выветрелый
 —▲— переслаивание глинизированных
 песчаников и алевролитов
 —×— глинизированные песчаники и алевролиты
 —*— уголь выветрелый
 —●— глинизированные песчаники и алевролиты



—●— углистый аргиллит
 —■— уголь выветрелый
 —▲— глинизированный алевролит
 —×— глинизированный алевролит
 —*— уголь выветрелый
 —●— уголь каменный

Рисунок 56. Характер распределения РЗЭ по скважине №1 (а), №2(б), №3(в) нормированные к хондриту (Taylor, McLennan)

Анализируя полученные графики нормирования среднего содержания редкоземельных элементов в углях к среднему содержанию в углях мира и по методике В.В. Середина (2001), позволяют отнести окисленные Шубаркольские угли к углям Н-типа распределения РЗЭ. Угли Н-типа бывают и обычными, но чаще всего аномальными по содержанию РЗЭ и отличаются относительным накоплением тяжелых лантаноидов, поэтому величина нормированного отношения $La/Yb < 1$. По форме спектров РЗЭ В.В. Середин считает возможным выделять два подтипа, отличающиеся содержанием иттербия: подтип (а), с величинами нормированных отношений $La/Sm < 1$, $Gd (Tb)/Yb < 1$, и подтип (б), с $La/Sm < 1$, $Gd (Tb)/Yb \sim 1$.

Согласно [260] в формировании углей Н-типа с околоскарповыми содержаниями РЗЭ преобладало глинистое вещество терригенной золы как носитель РЗЭ, тогда как формирование металлоносных углей с рекордными уровнями накопления РЗЭ, происходит при длительной разгрузке в торфяник углекислых вод с повышенными содержаниями тяжелых лантаноидов с последующим связыванием РЗЭ органическим веществом торфа.

Латеральная изменчивость типов распределения РЗЭ обнаруженная Серединым позволила сделать вывод что угли с различным типом распределения РЗЭ и уровнем их концентраций встречаются не только в пределах одного месторождения, но даже в разных сечениях одного и того же угольного пласта. Это указывает на существенные пространственные вариации в характере процессов, определяющих геохимию РЗЭ в углях конкретных месторождений [260, с. 241]. Подобное явление отмечается и в "обычных" неокисленных углях Шубаркольского месторождения. Так, в неокисленных углях нормированные $La/Yb > 1$, в связи с чем тип распределения РЗЭ существенно отличается от окисленных выветрелых и относится к L-типу, который отличается относительным обогащением легкими лантаноидами. Если в обрамлении бассейна доминируют гранитоиды, то угли наследуют от терригенной золы отрицательную Eu-аномалию. Приуроченность легких РЗЭ к глинистому веществу и нередкое присутствие в углях микроминеральных РЗЭ-содержащих фосфатов (монацит, гояцит, горсейксит) позволяют связывать формирование L-типа с привнесением РЗЭ в бассейны угленакопления в основном в составе глинистых минералов и LREE-фосфатов. Основным источником РЗЭ, по-видимому, являлись коры выветривания по кислому субстрату. [260, с. 240-241].

Преобладающей минеральной формой нахождения РЗЭ в углях считаются фосфаты концентрирующие легкие лантаноиды [53]. Обогащенные иттрием и тяжелыми лантаноидами фосфаты и карбонаты встречаются гораздо реже, несмотря на их высокие содержания в углях. Однако, согласно [260] эта форма не является первичной, так как в диагенезе произошла трансформация из органической в фосфатную форму.

Для изучения форм распределения и нахождения РЗЭ на Шубаркольском месторождении проведены исследования на сканирующем электронном микроскопе.

Исследования угля на высокоразрешающем электронном микроскопе позволили выявить лишь единичные содержащие РЗЭ минералы микронной размерности. Куларит? выявлен в пробе окисленного угля (рис. 4.16, а). Располагается конусообразная частица в алюмосиликатной матрице. Ее размер около 5 мкм.

Так же в пробе окисленного угля в количествах, не превышающих первые проценты обнаружена дифференцированная микроминеральная фаза сидерофильного Fe и индивидуального РЗЭ-Nd (рис. 57, б).

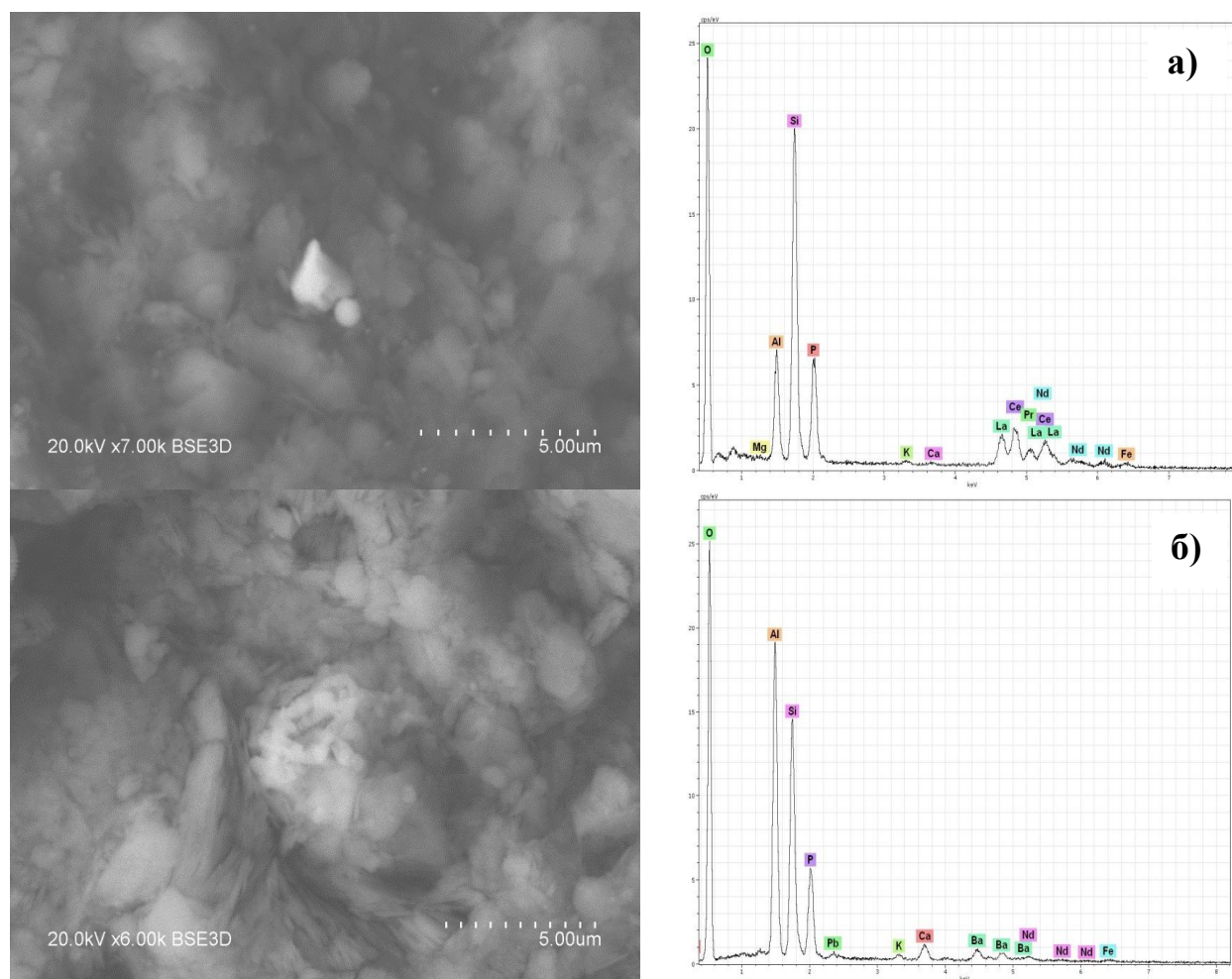


Рисунок 57. а- куларит?, б- сложная дифференцированная микроминеральная фаза Fe-Nd

Крайне малые размеры выделений РЗЭ минералов и особенности их состава позволяют предполагать аутигенную природу их формирования. Формирование основной массы аутигенных минералов происходило в процессе созревания бурого угля и его превращения в каменный. В зрелых углях каменноугольной стадии роль минеральных фаз возрастает за счет

высвобождающихся при углефикации металлов связи с потерей карбоксильных, гидроксильных и иных функциональных групп формируются аутигенные минералы. Возможно, некоторая часть РЗЭ при метаморфизме остается в составе металлоорганических комплексов в органическом веществе, формируя сложные комплексные алюмо-сульфатно-силико-фосфатные соединения с различным редкометалльным спектром [217,260].

Условия накопления РЗЭ в каменных углях, как и большинства других редких элементов, изучены еще слабо.

Обобщение информации по геохимии углей Шубаркольского месторождения позволяет выделить основной источник поступления РЗЭ в угленосные отложения- комплекс пород складчатого обрамления. Преобладающее значение состава пород складчатого обрамления в накоплении лантаноидов в углях подчеркивается всеми специалистами, занимавшимися вопросами угольной геохимии РЗЭ. Для Шубаркольского месторождения прослеживается вклад Кокчетавского поднятия на севере и северо-западе, Каптыадырские, Арганатинских и Улутауских гор на западе, которые слагают цепь Кокчетав-Северо-Тяньшаньской складчатой системы, и Центрально-Казахстанский (девонский) вулcano-плутонический пояс на востоке с наличием массивов щелочно-гранитоидного состава. Значительные массивы щелочных пород в составе складчатого обрамления, вероятно, и обусловили образование положительной европиевой аномалий в углях и углевмещающих породах, отчетливо просматривающихся по всему Восточному участку.

При этом механизм переноса вещества, из перечисленных источников, и накопление редких земель в углях в виде кластогенного материала обеспечивает накопление фоновых концентраций элементов-примесей в углях.

Выветривание пород в условиях теплого влажного юрского климата на территории Центрального Казахстана обуславливало также переход элементов в растворенное состояние и перенос их в водных растворах. Карбонатные породы в структурах обрамления обусловила формирование щелочных и субщелочных карбонатных и гидрокарбонатных вод.

Повышенные содержания европия в углевмещающих породах и углях и отсутствие характерного европиевого минимума на нормированных кривых, обусловлено важной ролью пород основного-ультраосновного состава в структурах обрамления, которая обеспечила обогащение грунтовых вод, взвесей и более грубообломочного материала европием. Анализ графиков позволяет заключить, что на сформировавшееся в процессе торфонакопления распределение РЗМ, с характерным для процессов атмосферного выветривания выносом церия и лантана, наложился процесс выветривания уже углей. повышение содержания редкоземельных элементов в углях в зоне

окисления обусловлено не привнесом элементов в угольный пласт, а изменением его зольности, при потере органического вещества в результате окисления угля до угольной кислоты, водорастворимых гуминовых веществ и хелатных комплексов [217].

Условия концентрирования и формы нахождения индивидуальных редкоземельных элементов в углях невозможно объективно оценить без проведения специализированных исследований. В связи с тем, что такие исследования проведены не были, многие выводы сделаны по результатам анализа литературных данных.

Выделяются следующие механизмы накопления РЗЭ в углях [260-271]:

- кластогенное накопление с твердыми взвесями и обломочным материалом
- биогенное накопление в растительной массе
- сорбционное и хемосорбционное накопление на органическом веществе, глинистых минералах и на гидроокислах железа.
- хемогенное минералообразование в результате смешения грунтовых вод сульфидного и щелочного состава с кислыми водами торфяников и на других типах геохимических барьеров.

Механизм накопления в первого типа очевиден и известен на всех без исключения угольных месторождениях. Угли с зольностью более 2 - 3% как правило содержат в своем составе кластогенное вещество. Степень насыщения терригенной золы РЗЭ находится в прямой зависимости от химического состава областей питания обломочным материалом древнего торфяника. Резкое преобладание в геохимическом спектре углей указывает на важную роль кластогенной составляющей в их накоплении [260-268] легких лантаноидов. Вероятно, важная роль пород щелочного состава в структурах обрамления обеспечила обогащение грунтовых вод, взвесей и более грубообломочного материала европием. Этим объясняются повышенные содержания данного элемента в углевмещающих породах и углях и отсутствие характерного европиевого минимума на нормированных кривых. Возможно участие в составе водных растворов и продуктов термальной деятельности, но очевидных ее следов на месторождении не установлено. В связи с этим гидротермальные процессы в данном случае не рассматриваются [260].

Аналогично с ранее упомянутыми редкими элементами биогенная составляющая в накоплении РЗЭ в углях принимала определенную роль, но не являлась ведущей, так как изучение современных болотных растений Сибири, аналогичных с таковыми в Казахстане, показали что уровни накопления в растительной массе лантаноидов составляют от 10 до 60% от их содержания в торфе и не способны обеспечить даже кларковых содержаний этих элементов в углях. Кроме того, возможно биогенное концентрирование редких земель за счет бактерий и микрофлоры. Учитывая

важную биологическую роль лантаноидов, можно сделать предположение об участии бактерий в миграции и концентрировании этих элементов.

Роль органического вещества в накоплении элементов вообще оценить достаточно сложно. Исследования последних десятилетий показали, что элементы в углях могут находиться в составе чрезвычайно мелких (до нескольких микронов и менее) минеральных выделений, которые невозможно обычными физическими методами отделить от органической массы угля. Однако такие микроминералы имеют, как правило, аутигенную природу и их формирование, вероятно, происходило за счет первично сорбированного на органике вещества, либо при участии бактерий (сульфиды и др.). Условно такая форма нахождения может рассматриваться как первично органическая [217, 260, 268, 269].

4.2 Токсичные элементы в углях Шубаркольского месторождения

К токсичным относят элементы-примеси, которые при сжигании углей на тепловых электростанциях (или других видах их термической переработки) способны переходить в газовую фазу при температуре сжигания и выбрасываются с дымовыми газами в атмосферу [270-273]. Эти элементы, выпадая вместе с осадками, переходят в водоёмы и почву, где включаются в трофическую цепь «почва — растения — животные — человек. Обычно в их числе указывают серу, фосфор, бериллий, ртуть, мышьяк, селен, марганец, ванадий, хром, а также радиоактивные элементы — торий и уран. Последние — источники радиационного загрязнения природной среды в районах угольных ТЭС, превышающего, по некоторым оценкам, загрязнение от АЭС равной мощности, при условии безаварийной эксплуатации последних)» [274-279].

Поступление токсичных элементов имеющих в составе угля в атмосферу зависит от технологии сжигания, характера соединений, которые образуются при высоких температурах в процессе сжигания и т.д [280].

Согласно [270] токсичные элементы (ТЭ) и потенциально токсичные (ПТЭ) объединены и обозначены как ПТЭ, всего 24 химических элемента, сгруппированных в соответствии с удобной геохимической классификацией А.И.Перельмана [281] следующим образом:

- типичные катионогенные элементы-литофилы — Tl, Rb;
- катионо- и анионообразующие литофилы с постоянной валентностью — Be;
- катионо- и анионогенные элементы-литофилы с переменной валентностью — Th, V, Mo, U;
- типичные анионообразующие литофилы — B, P, F, Cl;
- металлы-сульфофилы — Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Bi;

- неметаллы-сульфофилы — As, Sb, Se;
- элементы-сидерофилы — Cr, Mn, Co, Ni.

В результате проведенных автором лабораторных исследований по определению средних содержаний элементов-примесей, в том числе токсичных, было выявлено, что концентрации Центрального и Западного участков не превышают ПДК, тем самым не представляют экологической опасности.

Таблица 4.4.1 Средние содержания токсичных элементов в углях месторождения Шубарколь, Центральный и Западный участки г/т

Элемент	Центральный участок		Западный участок		ПДК*
	Пласт 2В	Пласт 1В2	Пласт 2В	Пласт 1В	
U	0,370	0,289	0,214	0,328	
Th	0,913	0,634	0,486	0,751	
Cr	3,92	3,45	2,13	3,77	100
As	1,365	0,970	2,059	3,413	300
Zn	17,89	18,66	35,06	64,69	200**

Примечание: *— по [282]; **—выделены содержания, превышающие ПДК[280].

Исключение составляют лишь окисленные выветрелые угли Восточного участка, где имеются повышенные значения ртути, урана и тория (табл. 4.4.2).

Таблица 4.4.2 Средние содержания (г/т) токсичных элементов по скважинам 1,2,3,4 углей месторождения Шубарколь, уч.Восточный

Элемент	Восточный участок	ПДК*
U	171,98	
Th	8,399	
Cr	54,9	100
As	14,672	300
Zn	133,74	200**

Примечание: *— по инструкции «По изучению...» (1987); **—выделены «Ценные и токсичные...» (1996) содержания, превышающие ПДК.

Анализ средних содержаний токсичных элементов (таблица 4.4.2) показал что их средние содержания в углях не превышают ориентировочные ПДК согласно [282]. Угли Шубаркольского месторождения обладают низкой зольностью что позволяет их характеризовать как экологически чистые. Однако в отдельных участках уровни их концентрации превышают кларк этих элементов в углях.

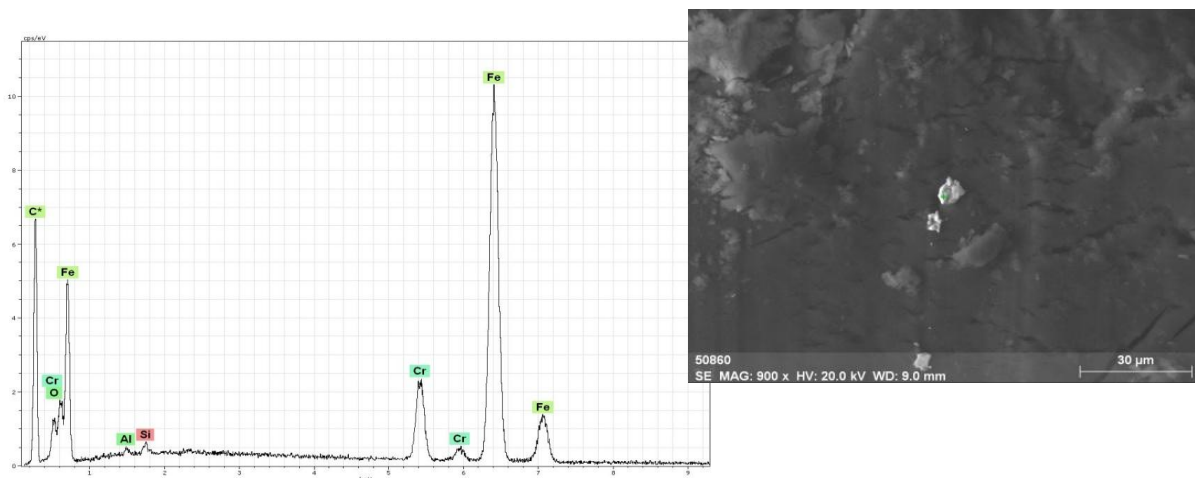
Хром является наиболее изученным токсичным микроэлементом в углях [283-293]. Кларк Cr (г/т) в каменных углях 17 г/т.

Большинство хромоносных углей мира обогащены сингенетически, однако не исключено и эпигенетическое (инфильтрационное) обогащение [283-287]. Согласно [270,287] конечный результат воздействия на уголь гипергенного окисления определяется отношением двух геохимических функций новообразованных гумусовых кислот: барьерной (формирование труднорастворимых гуматов) и транспортной (формирование растворимых фульватов хрома).

Содержания хрома определены во всех исследуемых образцах углей месторождения Шубарколь: его содержания не достигают кларковых значений в Западном и Центральном участках, и превышают кларк в несколько раз в Восточном. Стоит отметить что содержание Cr явственно нарастает по мере усиления окисленности углей в Восточном участке, сопровождаемого ростом радиоактивности. Такая картина скорее всего указывает на привнос Cr в уголь вместе с золотобразующими элементами и ураном (и сорбцию их новообразованными гуминовыми кислотами) (табл.4.4.2).

В окисленных углях Шубаркольского месторождения содержание хрома в 16,6 раз выше чем в неокисленных углях, где среднее содержание хрома равно 3,3 г/т по двум участкам (Центральный и Западный). Данный факт позволяет сделать выводы о том, что на стадиях окисления угольного органического вещества, хром, скорее, захватывается из растворов [288-290]. При проведении исследований на электронном сканирующем микроскопе была обнаружена минеральная форма хрома в виде хромита (рис 58).

Несмотря на то что атмосферная эмиссия хрома невелика и не представляет особой опасности для окружающей среды [287], необходимо изучать возможность выщелачивания хрома из золоотвалов [284-286], поскольку в раствор переходит наиболее опасная хроматная форма — Cr (VI) [291-293].



Мышьяк. Высокий угольный кларк и токсичность делают его «элементом № 2» (после ртути) в экогеохимии углей [287]. Поэтому к мышьяку (как и к ртути) в настоящее время уделено основное внимание специалистов, занятых изучением геохимии и процессов промышленного использования углей [293-301]. Кларк As в каменных углях 9.0 г/т, он как многие токсичные элементы склонен к локальному обогащению углей, кларков [293-296].

Концентрация мышьяка в углях Шубаркольского месторождения составляет 1.77 г/т, что ниже кларка в 4 раза, что коррелируется с юрскими углями Ирана (1.3 и 5.9 мг/кг), где элемент связывают с мацералами [295].

Для Шубаркольского месторождения установлена значимая положительная корреляция в координатах “As в угле — зольность” [294], которая дает основание считать что содержания As определяется содержанием сульфидов (обычно в углях сернистых и малозольных) и, следовательно, указывает на доминирование формы As_{сульф}. Так например, в высоко мышьяковистых углях Гуиджоу на основании большого количества публикаций мышьяк находится главным образом в пирите (до 2.6%), арсенопирите, As-содержащих сульфидах (реальгар?), Fe-As оксиде, K-Fe сульфиде, скородите, As-содержащих глинах и гетчилите (AsSbS₃) [296, 297] Также примесь мышьяка в пирите (до 2.7%) была выявлена в углях месторождения Warrior, бассейна Black Warrior Basin, Северо-восточной Алабамы (Diehl et al., 2004). В углях пласта Fire Clay (восточный Кентуки) пириты содержат в среднем 0,05% мышьяка, и в одном из зерен примесь составила 3,5% (Ruppert et al., 2005). В малосернистых углях разной зольности при большом содержании глинистого вещества преобладает форма As_{глин} [298].

Описана органическая форма мышьяка (Belkin et al., 1998; Zhao et al., 1998; Zheng et al., 1999; Ding et al., 2001; Dai et al., 2006). Арсенопирит был выявлен М. Ёсифовой в углях месторождения Перник, Болгария [299] (Yossifova, 2007). Установлена положительная корреляция мышьяка с железом, кобальтом и цинком в Шубаркольских углях (приложение 5), что также указывает на органическую форму нахождения мышьяка [298].

Материал исследований дает основу считать, что мышьяк в углях встречается, главным образом, в качестве примеси в пирите, реже в органической форма мышьяка, рассчитанная статистически.

Цинк. Кларк цинка для каменных углей 29 г/т, отнесен к умеренно углефильным элементам. В типовых обстановках торфяников не приходится ожидать существенной концентрации Zn: кислые среды этому не благоприятствуют. Поэтому накопление Zn в торфе и буром угле может

иметь место лишь в слабокислых или околонеutralных средах, а также в особых условиях, когда торфяники питаются цинконосными ореольными водами рудных месторождений [302]. В мировой практике имеются данные ясно свидетельствующие о выносе части первично-растительного $Zn_{\text{био}}$ при торфообразовании [270,286,287], косвенно подтверждающиеся и тем, что в витринах, лигнитах и ксиленах из бурых углей цинка, как правило, гораздо меньше, чем в золах древесных растений.

Высокая биофильность цинка, даже с поправками на значительный его вынос при торфонакоплении, требует присутствия в углях генетической фракции $Zn_{\text{био}}$ в составе формы $Zn_{\text{орг}}$. Кроме того, способность Zn в умеренно кислой или околонеutralной среде комплексоваться с гуминовыми кислотами также может приводить к образованию формы $Zn_{\text{орг}}$. Сульфофильность Zn и присутствие сфалерита в углях подтверждают реальность формы $Zn_{\text{сульф}}$. Согласно [270] высокий кларк Zn в глинистых породах — не ниже 100 г/т указывает на присутствие силикатной формы Zn , изоморфно замещающего Fe^{2+} или Mg^{2+} в составе хлоритов, монтмориллонитов или гидрослюд.

При проведении микроскопических исследований образцов углей Центрального участка Шубаркольского месторождения были обнаружены микровключения сфалерита (рис. 59). Цинк либо изоморфно входит в пирит, либо образует сфалерит — в макро- или микроминеральном виде. Поскольку изоморфная емкость пирита к цинку ограничена (изоморфизм $Fe^{2+} \leq Zn^{2+}$ не может быть значительным), если содержания Zn в пиритах составляют сотни граммов на тонну и более, то здесь образуются включения микроминеральной сфалеритовой фазы.

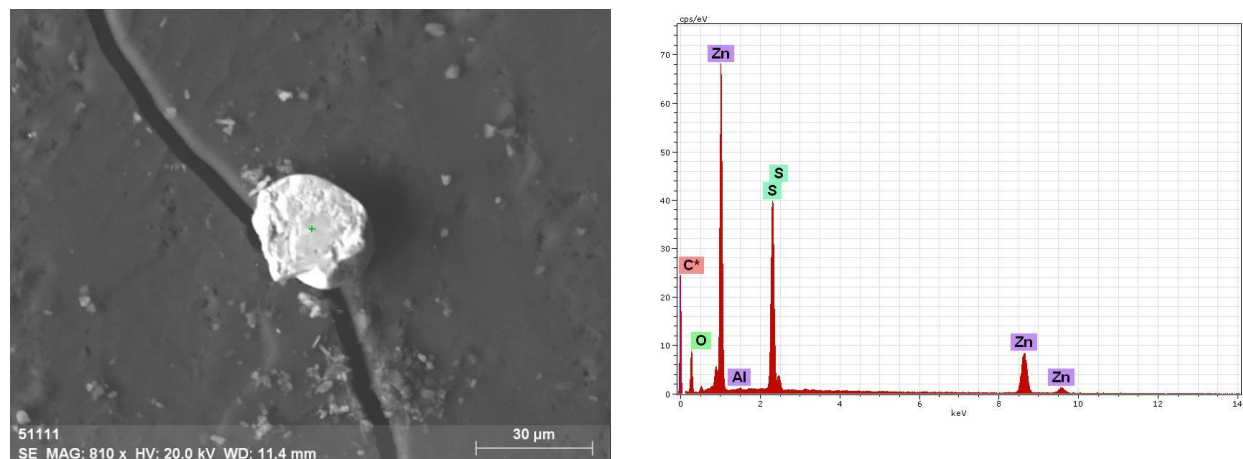


Рисунок 59- Снимок и спектрограмма микровключения сфалерита

Источником синегенетического накопления цинка в углях Шубаркольского месторождения поступали в угли по образованным разломам из пород фундамента за счет выноса и переотложения за счет

миграции грунтовых и подземных вод. Моделью таких накоплений можно считать цинконосные в штате Нью-Йорк (США) [303] и меде- и цинконосные торфяники Северного Уэльса [304].

Признаки сингенетического накопления Zn в углях чаще косвенные и поэтому не всегда определенные. Значительно доказательнее по мнению [270,287] выглядят доводы в пользу эпигенеза, когда удастся выявить структурный или литологический контроль минерализации.

Гидротермальная эпигенетическая минерализация лучше всего изучена в углях Иллинойса. Здесь сфалерит заполняет самые разнообразные тектонические трещины (растяжения, скалывания, обрушения), замещает пирит в конкрециях, заполняет клеточные полости фюзенов, образует кристаллические выделения в кластических дайках. В перекрывающих некоторые пласты черных сланцах сфалерит находили и в фосфатных конкрециях [305-307].

4.2.1 Радиоактивные элементы (U, Th) в углях

Радиоактивные элементы (U, Th) представляют собой экологическую опасность из-за высокой токсичности и радиоактивности [308-315]. Л.Я.Кизильштейном и его коллегами был выполнен ряд исследований по результатам которых были определены экологически опасные концентрации элементов-примесей и моделирование, с учетом продуктов распада U и Th, с последующим пересчетом на опасную концентрацию в углях с учетом их радиационного воздействия показало что опасной концентрацией Th является 0,03 г/т, а урана- 1,4 г/т [287]. Расчеты выполненные Я.Э.Юдовичем позднее [309-312] показали что опасные уровни накопления тория с учетом продуктов его распада составляют 35 г/т.

Исследования концентрации и распространенности радиоактивных элементов Шубаркольского месторождения показали, что в целом неокисленные угли Центрального и Западного участков месторождения характеризуются невысокими средними содержаниями урана и тория и не превышают ПДК (табл. 4.2.1). Из таблицы 4.2.2 видно, что среднее содержание урана в Восточном участке превышает ПДК в 122 раза, а концентрации тория не превышают ПДК, что указывает на влияние эпигенетических процессов [316,317].

Угли с повышенными содержаниями урана в Шубаркольском месторождении приурочены к прикровельным участкам пластов, где радиоактивная аномалия наложенной природы приурочена к верхним трехметровым интервалам. Мощность этой аномалии составляет около 30м с протяженностью в несколько десятков метров. Наличие в отрабатываемых пластах таких, и более мелких аномалий с высокими содержаниями урана может стать одной из причин загрязнения окружающей среды [318, 319]. При

этом необходимо учесть, что даже незначительное повышение радиоактивности из-за неустановившегося радиоактивного равновесия между ураном и продуктами его распада может указывать на наличие контрастной геохимической аномалии урана [80,81].

Уран, обладая большей подвижностью в гипергенных условиях [320-324], чем торий, часто формирует повышенные концентрации в приконтактных участках пластов: в прикровельной и припочвенной зонах [317,321]. О преимущественном его накоплении на границе угольного пласта по отношению к торию свидетельствует не только более высокое его содержание в данных участках, но и пониженное торий урановое отношение [317-322].

Проведенная радиогеохимическая типизация углей по величине Th/U отношения позволила выделить радиогеохимические поля с нарушенным соотношением радиоактивных элементов. Первая область (I) характеризует угли в которых высокое содержание тория и среднее значение урана с величиной Th/U 3,0-2,0. Вторая область (II) характеризуется повышенным содержанием тория и низким значением урана при величине Th/U в пределах 2,0-1,0. Третья область (III) обусловлена повышенным содержанием урана и низким содержанием тория и имеет величину Th/U 0,1-0,01.

Относительно спокойный характер радиогеохимического поля в углях (I и II) нарушен наложением эпигенетических процессов (III). Окисление угольных пластов в частях их выхода под наносы грунтовыми водами сопровождается формированием урановых аномалий. Аномально высокие содержания урана, который в повышенных количествах присутствует в кровле пласта, сложенной обычно аргиллитами, и в верхнем окисленном сажистом слое наблюдаются по приподнятым краевым участкам мульды, где края угольного пласта наиболее близки к дневной поверхности. Наиболее интенсивные аномалии зафиксированы в зоне выветрелых пород, на выходах угольных горизонтов в западной и северной частях участка. Мощность гамма-излучения этих аномалий составляет от 100 до 1860 мкР/час. Радиоактивные аномалии непостоянной интенсивности прослеживаются в виде полосы шириной от 20-25 м до 200-250 м. В южной расщепленной части выходов пластов уменьшается как интенсивность излучения (в основном до 50-65, редко до 100 мкР/час), так и ширина аномальной зоны (в основном 20-25 м и редко до 100 м). Глубина аномалий от дневной поверхности колеблется от 6-15 м на юге, до 20-50 м на севере на Центральном участке месторождения [80,81] (рис 60).

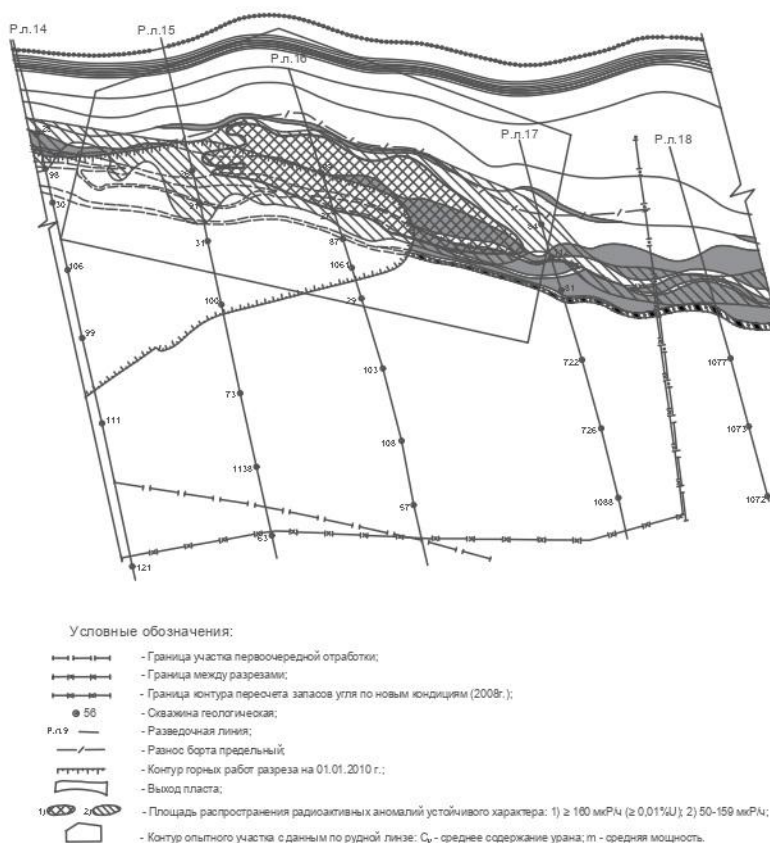


Рисунок 60 Площадь распространения ураносодержащих пород Восточной аномалии [80]

Исследования форм нахождения U и Th в углях [308-322] показали, что во всех типах углей органическое вещество играет важную роль в их концентрировании. На ранних стадиях углеобразования основная масса U и Th накапливается в органическом веществе в сорбированном виде и в форме прочных гуматных комплексов.

На минеральную форму нахождения урана и тория в углях месторождения Шубарколь, указывает их положительная корреляция с Hf, Yb, Cr, La, Tb, Nd (Приложение 5) [308, 313, 318]. В процессе углефикации в связи с изменением структуры органического вещества происходит изменение соотношения форм нахождения этих элементов. Возрастает роль минеральных форм их нахождения, главным образом за счет новообразованных акцессорных минералов (уранинит, коффинит, циркон, монацит, апатит, ксенотим и др.) [309-312]. В каменных углях основными минералами-концентраторами тория являются редкоземельные фосфаты и другие акцессорные минералы [308-312].

В выветрелых углях Шубаркольского месторождения концентрации урана превышают 1000 г/т, что приводит к необходимости специального захоронения либо дезактивации выветрелых углей. В то же время, содержания урана в выветрелых углях соответствуют содержаниям в бедных урановых рудах, при этом уран будет попутным к основному полезному компоненту – углю. В этом случае становится целесообразным оценка принципиальных возможностей извлечения урана из выветрелых углей как попутного компонента путем кучного выщелачивания [323, 324].

4.2.2 Ртуть

Ртуть – самый токсичный металл, относится к веществам I класса опасности и подлежит особому экологическому контролю. Большую опасность для окружающей среды представляют также водорастворимые соединения ртути. Большая часть эмиссий ртути в окружающую среду связана с антропогенной деятельностью человека.

К настоящему времени накоплен обширный материал о геохимии ртути в углях, о закономерностях ее поведения при сжигании угля, при транспортировке и хранении золошлаков. Появились аналитические методы и аппаратура, позволяющие оперативно анализировать содержание ртути в различных компонентах окружающей среды с низкими пределами обнаружения и высокой чувствительностью [324-329].

Согласно оценкам [325], выполненным на представительном материале, среднее содержание ртути в каменных и бурых углях мира одинаково-0,1 г/т, что предполагает несущественное влияние угольного метаморфизма на уровни ее накопления в угольных пластах. Учитывая высокое сродство к гумусовому органическому веществу и выраженные сульфофильные свойства ртуть аттестуется как высокоуглефильный элемент [326].

Согласно [325] в целом угли Казахстана отличаются высокой ртутоносностью. Наличие очагов исторического загрязнения, а также «новые» источники загрязнения (непреднамеренные эмиссии ртути, обращение с ртутьсодержащими отходами и другие) делают проблему ртутного загрязнения актуальной для Казахстана.

Принимая во внимание существующие проблемы в области ртутного [324-334] загрязнения, проведена оценка ртутоносности углей Шубаркольского месторождения. Установлено что распределение ртути на Шубаркольском месторождении весьма неравномерно. В таблице 4.2.2 приведены содержания ртути в угольных пластах 2В, 1В, 1В₂ Центрального, Западного участков [328].

Таблица 4.2.2. Содержание ртути в угольных пластах 2В, 1В, 1В₂ Центрального и Западного участков, мкг/кг

Проба	A ^d	Номер пробы	Среднее содержание Hg, мкг/кг
Пласт 1В ₂ уч. Центральный	9.4	1, 6, 14, 20	6,425
Пласт 2В уч. Центральный	5.67	2, 3, 4, 7, 5, 10, 11, 12, 13,19	8,77
Пласт 1В уч. Западный	13.4	9, 16, 15	24,23
Пласт 2В уч. Западный	6.7	8, 17, 18	21,7

Как видно из таблицы, средние содержания ртути в угольных пластах на двух участках значительно рознятся. Угли Западного участка значительно ртутносны и превышают среднее значение ртути в углях Центрального участка почти в 2,5 раза, что позволяет предполагать различные источники поступления. Полученные значения существенно ниже предельно допустимых концентраций данного элемента (рис.61) [328].

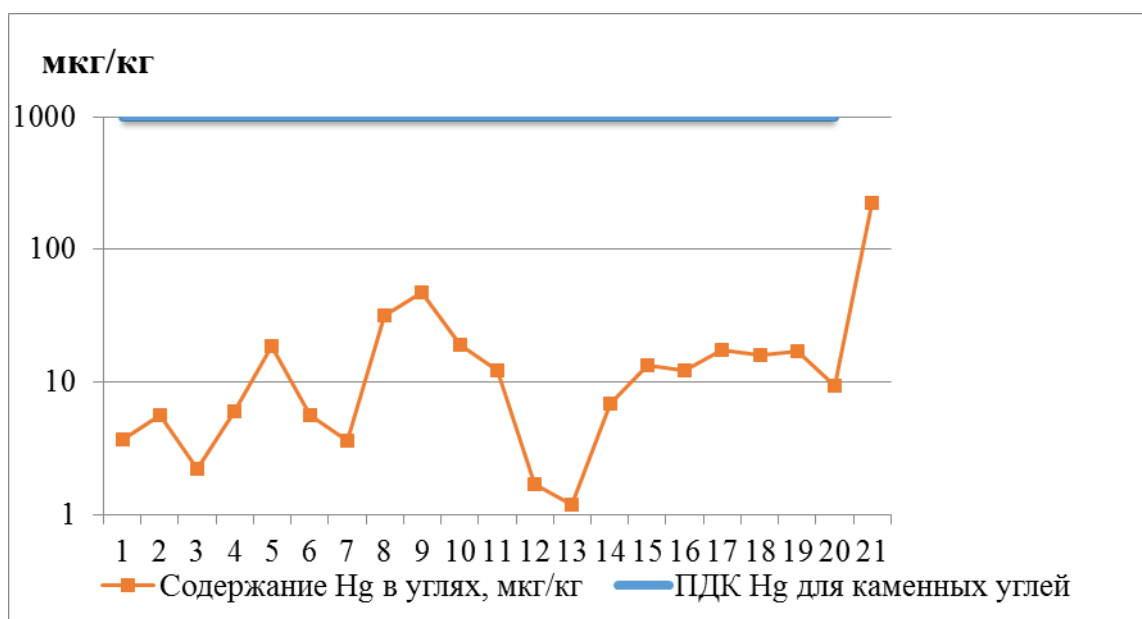


Рисунок 61. Содержание Hg в углях Центрального и Западного участков Шубаркольского месторождения, мкг/кг

Обратная ситуация наблюдается в Восточном участке где имеется повышенное аномальное содержание урана. Всего было проанализировано 5 проб, 4 из которых выветрелые угли и 1 проба аргиллита (табл.4.2.3).

Таблица 4.2.3. Содержание Hg в пробах отобранных в Восточном участке, мкг/кг

№ пробы	Состав пробы	Содержание Hg, мкг/кг
21	Уголь окисленный/выветрелый	223,9
22	Уголь выветрелый из зоны повышенного содержания урана	4020
23	Уголь выветрелый из зоны повышенного содержания урана	3377
24	Уголь выветрелый из зоны повышенного содержания урана	5914
25	Аргиллит кровли пласта 2В	22640

Как видно из таблицы содержания ртути выше таковых по сравнению с Центральным и Западным участками в 500 а то и 1000 раз, а также превышают предельно допустимые концентрации ртути в каменных углях [328].

Ртуть в углях концентрируется в сульфидах, сорбируется на органическом веществе, гидроокислах железа и глинистых минералах [324-329]. Распределение ртути обычно контролируется двумя свойствами углей: зольностью и сернистостью, причем для углей малозольных, бедных терригенной золой, увеличение зольности может быть эквивалентным нарастанию сернистости в форме пирита. Вид зависимости “зольность — содержание Hg в угле” определяется балансом виртуальных (генетических) фракций ртути. Если доминирует ртуть в составе кластогенной золы, то зависимость в угле близка к линейной, а если существен вклад аутигенной сорбционной фракции (имеющей модалные формы $Hg_{орг}$ или $Hg_{сульф}$), то линейная зависимость ослабевает, осложняясь сорбционным оптимумом, а для золы проявляется негативная корреляция в координатах “зольность — содержание Hg в золе” [330].

Выполнен анализ распределения Hg в углях пластов 2В, 1В, 1В₂ Центрального и Западного участков Шубаркольского месторождения, где значение ртути в пластах и зольность взяты как среднее по пласту (62). Зависимость концентрации ртути от зольности в породе которая описывается уравнением 5.2.1:

$$y = 1,2023x + 4,6861 \quad (5.2.1)$$

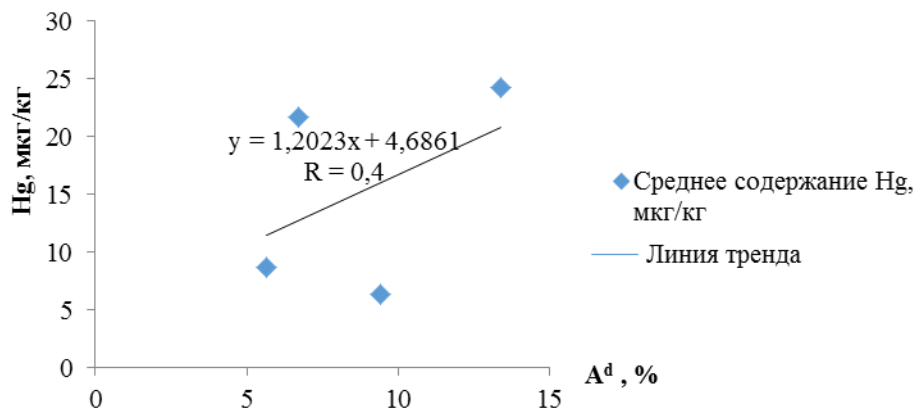


Рисунок 62. График распределения Hg в углях в зависимости от их зольности

Статистика данного уравнения: $R=0.4$, подтверждает среднюю степень корреляции Hg с зольностью углей [328].

В каменноугольных углях Шубаркольского месторождения на фоне общей тенденции средней положительной корреляции «Hg – зольность», резко выделяется аномально высокое содержание ртути в аргиллите (рис.63). Среднее содержание Hg по скважине №2 Восточного участка с исключением аргиллита всего 3377 мкг/кг, в аргиллите содержание ртути выше примерно в 6 раз-22640 мкг/кг. Наличие подобной контрастной аномалии в окисленных углях Восточного участка связано с повышенными содержаниями гуминовых кислот (от 60 до 90%) которые отвечают за высокие содержания многих элементов-примесей (U, Sc, Ta, Nb, REE, и других) и сорбционными особенностями аргиллита [328].

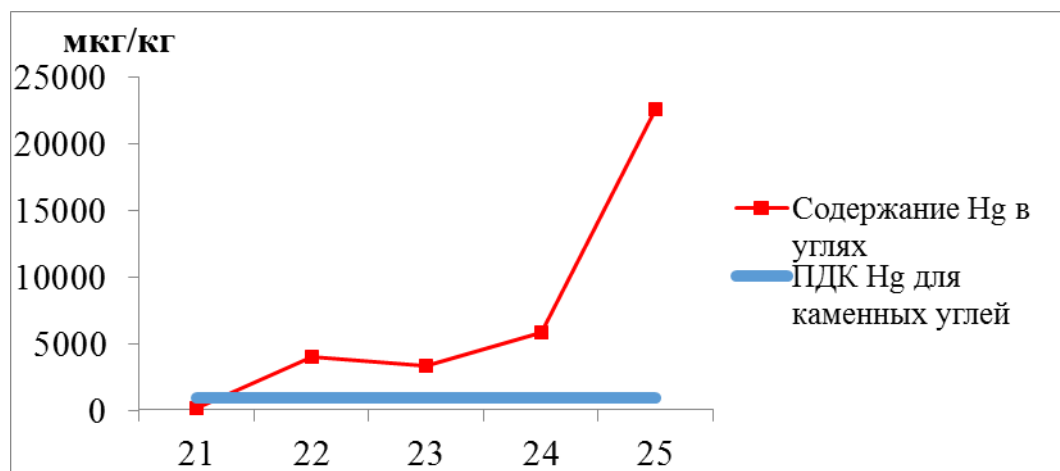


Рисунок 63. Содержание Hg в углях Восточного участка Шубаркольского месторождения, мкг/кг

Формы нахождения ртути весьма разнообразны. Согласно обобщению [326] ртуть в углях распространена в форме сульфидов (киноварь,

содержащий ртуть пирит и другие сульфиды), в сорбированной форме в органике и минеральном веществе, в виде комплексных органических соединений.

Исследования угля на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионным спектрометром EDX Bruker не выявили собственных минеральных форм ртути. Однако ртуть присутствует в качестве примеси в карбонатах (рис.64), но ее содержание не удалось выявить, поскольку оно ниже предела обнаружения анализа.

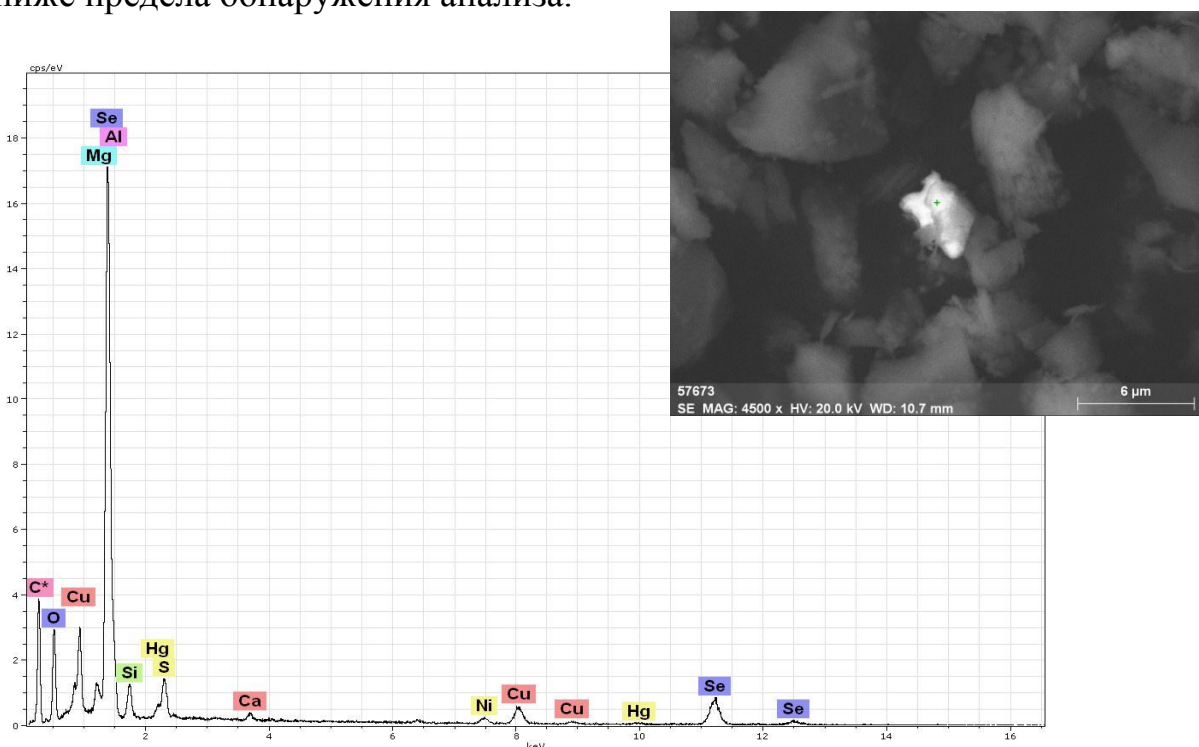


Рисунок 65. Микровключение ртути в карбонатах?

ВЫВОДЫ ПО ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ:

1. Высокие концентрации редких и редкоземельных элементов установлены в окисленных углях Шубаркольского месторождения. Так, в частных пробах окисленного угля Sc- 39.67 г/т; Hf- 6.28 г/т; Zr- 269 г/т; Nb- 9.9 г/т; Ta- 1.18 г/т; La - 205 г/т, для Се- 644 г/т, для Sm - 227 г/т, для Eu - 79 г/т, для Tb - 97 г/т, для Yb - 358 г/т, для Lu - 59 г/т. Аномально высокие концентрации приурочены к аргиллитам Sc- 289.49 г/т; Zr- 319 г/т; для Sm - 337 г/т, для Eu - 123 г/т, для Tb - 160 г/т, для Yb - 523 г/т, для Lu - 102 г/т.

2. Минеральные формы установлены для некоторых редких элементов: минеральное вещество обычно бедно Sc, в аномально содержащих Sc углях редко встречаются минералы, обогащенные Sc. Обнаружены неидентифицированные минералы сложного состава (Si – Al – Ca – Zr – Sc – Ti – O); минеральных фаз с присутствием Hf не обнаружено,

однако имеются минеральные включения сложного состава (Al-Si-Zr-K-Ca-Sc-Ti) с присутствием его аналога Zr в углях, а также обнаружено наличие мелких зерен циркона, и оксидов титана. Единичные содержащие РЗЭ минералы микронной размерности. Куларит? выявлен в пробе окисленного угля. Так же в пробе окисленного угля в количествах, не превышающих первые проценты обнаружена дифференцированная микроминеральная фаза сидерофильного Fe и индивидуального РЗЭ-Nd.

3. Установлено что окисленные угли Шубаркольского месторождения имеют Н-тип распределения РЗЭ, отличающийся аномальными по содержанию РЗЭ и относительным накоплением тяжелых лантаноидов, поэтому величина нормированного отношения $La/Yb < 1$, который происходит при длительной разгрузке в торфяник углекислых вод с повышенными содержаниями тяжелых лантаноидов с последующим связыванием РЗЭ органическим веществом торфа, Рядовые неокисленные угли относятся к L-типу, отличающемуся относительным обогащением легкими лантаноидами, формирование которого связано с привносом РЗЭ в бассейны угленакопления в основном в составе глинистых минералов и LREE-фосфатов.

4. Элементы-примеси поступали в угли по образованным разломам из пород фундамента за счет выноса и переотложения с участием син- и эпигенетических процессов миграции грунтовых и подземных вод, в период завершения формирования коллажа сдвиговых структур Центрально-Азиатского орогенического пояса, что привело в свою очередь, к образованию большого количества тектонических разломов в изучаемом районе.

5. Определено, что вынос одним из источников высоких содержаний элементов-примесей в углях на участках месторождения Шубарколь, по сколько выделяются концентрации отдельных элементов (U, Th, Ba) или элементов сидерофильной группы (Zr, Ce, Sc, Zn и Sr) является вынос осадков в бассейн формирования месторождения из массивов обрамляющие территорию изучения – массивы горных пород Кокчетавского поднятия на севере и северо-западе, Каптыадырские, Арганатинские и Улутауские горы на западе, которые слагают цепь Кокчетав-Северо-Тянь-Шаньского древнего складчатого сооружения и Центрально-Казахстанский (девонский) вулканоплутонический пояс на востоке происходили за счет тектонических процессов в мезозой-кайнозойское время, которые периодически активировались в ответ на коллизионные события, с активными позднекайнозойскими тектоническими фазами, связанными с Индо-Евразийской коллизией.

6. Установлено, что распределение элементов в углях месторождения Шубарколь определяется особенностями металлогении и геохимии

обрамления района месторождения и механизмами поступления элементов в угольные пласты.

7. В Шубаркольском месторождении гипергенное окисление угольных пластов на выходах на дневную поверхность или под наносы проявленное преимущественно на Восточном участке сопровождается накоплением урана. Содержание урана превышает 100 г/т, а в отдельных случаях достигает 0,3 %. Все выявленные повышенные концентрации металла связаны с наложенными процессами. Высокие его концентрации приурочены к участкам окисленных выветрелых углей. Гипергенное окисление углей сопровождается накоплением и других редких элементов-примесей. В окисленных углях Восточного участка Шубаркольского месторождения вместе с ураном накапливается Sc, Cr, Zn Zr, Ba, REE, Sr реже Co, Cs, Au, Sb.

5. ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ УГОЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА

Комплексное освоение месторождений – это система технических, экономических и других методов и средств, обеспечивающих комплексную разведку и оценку месторождений, добычу минерального сырья и его переработку для достижения оптимального уровня извлечения из добытого сырья основных и попутных компонентов и утилизацию отходов производства. Промышленное освоение месторождений не должно ориентироваться на производство какого-либо одного продукта. Все минеральные компоненты в продуктивной толще месторождения, а также вмещающие породы, сопутствующие шахтные воды и газы, которые могут быть извлечены в процессе ведения горных работ и затем использованы, должны рассматриваться как объекты промышленной эксплуатации [335-338].

Комплексное освоение ресурсов угольных месторождений, повышение полноты использования запасов угля путем снижения потерь и вовлечения в эксплуатацию забалансовых, законсервированных и бросовых запасов во многих случаях будут связаны с дополнительными затратами на горные работы, обогащение, охрану земной поверхности, на усовершенствование планировки горных работ и производства.

Выделяют 2 основные причины возрастания интереса к комплексному освоению угольных месторождений и использованию углей не только в качестве сырья для топливно-энергетической и химической промышленности. Первопричиной является увеличение отходов добычи и обогащения углей разрабатываемых месторождений [338-340]. В процессе использования углепродукции формируются значительные объемы зол и шлаков, содержащих токсичные и радиоактивные элементы. Содержания этих элементов не редко превышают предельно допустимые концентрации и служат источником загрязнения атмосферы, почв, грунтовых и подземных вод, что находит негативное отражение в экологической обстановке районов разрабатываемых месторождений. Повышенные концентрации ртути в некоторых пробах Карагандинского бассейна [339] и месторождения Шубарколь [328] также являются серьезной экологической проблемой. Учитывая эти данные необходимо организовать мониторинг качества товарных углей с учетом их возможного ртутного загрязнения.

Растущая потребность мировой экономики в большинстве редких, цветных и радиоактивных руд, их исчерпаемость и выявленные повышенные концентрации этих металлов в углях являются второй причиной, которая обусловила необходимость комплексного освоения угольных месторождений. При сжигании углей элементы-примеси в большей или меньшей степени

переходят в золу, причём их концентрация в золе часто значительно более высокое, чем в сжигаемом угле. Например, концентрация германия в золе достигает нескольких десятков килограммов на тонну. Средние концентрации элементов-примесей в золах углей мира получили название зольных кларков [335-338]. Для многих элементов-примесей (теллура, германия, молибдена, урана, кадмия, ртути, висмута, сурьмы и селена) они больше, чем кларки этих элементов в осадочных породах. Таким образом, зола, образующаяся при сжигании углей, — это руда, из которой в будущем они, возможно, будут извлекаться, а их концентрация в золе станет показателем при промышленной оценке месторождений. Также известно, что отходы добычи бурого угля — основной источник гуминовых веществ, которые используют при рекультивации загрязненных почв и вод, в растениеводстве, как стимуляторы роста или микроудобрения [338].

Республика Казахстан обладает огромными запасами этого вида полезного ископаемого, и стабильный рост добычи и потребления угля в стране позволяет рассматривать угли страны как нетрадиционный источник различных попутных компонентов. Так, в золе углей Казахстана, согласно проведенным нами исследованиям, отмечены промышленные концентрации Sc (от 62 до 172 г/т), Co (до 2026 г/т), Sr (до 5139 г/т), Au (до 723 мг/т) и других элементов-примесей. Кроме того, в стране расположены различные по масштабам уран-угольные проявления и месторождения, наиболее крупные из которых — месторождения Кольжат и Нижнеилийское, обладают промышленными запасами урана. Данные месторождения пока практического значения не представляют в связи с экологическими проблемами, связанными с переработкой руд, но являются перспективным сырьем урана в будущем [339].

Угли Карагандинского, Экибастузского и Майкубеньского бассейнов характеризуются в целом невысокими уровнями накопления элементов-примесей. Однако установлены повышенные концентрации Sc, Sr, Yb и, поэтому золошлаковые отходы этих углей могут рассматриваться как комплексное сырье на эти элементы. Уровни накопления редких элементов в золах бассейнов в отдельных случаях сопоставимы с их содержанием в рудах собственных месторождений [339].

Особого внимания требуют распространенные в Шубаркольском месторождении зоны окисления обогащенные ураном. В настоящее время ураноносные угли складировются в отвалы. В отдельных пробах окисленных углей из зон повышенной радиоактивности установлено до 250 г/т урана, что в пересчете на золу составляет 1923 г/т. Такие повышенные содержания позволяют считать угли рядовыми, а в некоторых случаях (700 г/т) и богатыми рудами. Вовлечение их в переработку позволит решить проблему захоронения высокорadioактивных углей. Еще одной не менее важной и

положительной характеристикой окисленных углей Шубаркольского месторождения является наряду с радиоактивным ураном обогащенность широким спектром редких и редкоземельных элементов.

На базе ФГБУ «ИМГРЭ» был выполнен комплекс аналитических исследований проб выветрелых углей с целью определения содержаний редких и рассеянных элементов в углях. Была проведена оценка возможности промышленного извлечения РРЭ исходя из их содержаний, технической возможности и экономической целесообразности, в том числе на базе текущих и прогнозных цен на РРЭ.

Из всего спектра проанализированных элементов для дальнейшего анализа были выделены только редкие металлы, содержания которых сопоставлялись с кларком соответствующего металла в верхней континентальной коре [340] и минимальными промышленными содержаниями, соответствующими «Требованиям к качеству минерального сырья»: № 114 «Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Бериллий»; № 115 «Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Ванадий»; № 116 «Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Галлий»; № 117 «Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Германий»; № 120 «Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Иттрий и лантаноиды»; № 124 «Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Рубидий и цезий»; № 127 «Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Стронций»; № 130 «Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Цирконий и гафний» [341-356] (табл. 5.1).

Средние содержания всех выделенных элементов превышают значения кларков, при этом, можно выделить несколько групп:

- превышение над кларком меньше единицы ($K_k < 1$) – рубидий, тантал, ниобий, галлий;
- превышение над кларком выше единицы, но меньше двух ($K_k < n-2$) – торий, цирконий, бериллий, ванадий, цезий;
- превышение над кларком до десятикратного ($K_k < n-10$) – германий, стронций, лантан, церий, празеодим, неодим, тербий, самарий;
- кларк элемента в земной коре превышен в десятки раз ($K_k > n*10$) – гадолиний, европий, иттрий, лютеций, гольмий, эрбий, диспрозий;
- кларк элемента превышен более чем в сто раз ($K_k > n*100$) – уран, иттербий, тулий.

Таким образом, по результатам сопоставления с кларками элементов в верхней континентальной коре, выветрелые угли Шубаркольского месторождения являются наиболее высокообогащенными по группе редкоземельных металлов и урану. Большинство из отмеченных элементов востребованы мировой промышленностью. К «стратегическим» или «критическим» («технологическим») из этих элементов относятся бериллий, галлий, германий, ниобий, тантал, ванидий, редкоземельные металлы.

Для определения экономической целесообразности извлечения этих металлов из выветрелых углей необходимо рассмотреть особенности минерально-сырьевой базы этих металлов, основные геолого-промышленные типы месторождений и особенности мирового производства.

Таблица 5.1. Прогнозные цены на основные редкометалльные товарные продукты на 2022 год.

Металл	Основные виды товарной продукции (чистота, %)	Цена (долл./кг)
Ниобий	Nb в феррониобии	40
	Пентаоксид	60
Тантал	Ta ₂ O ₅ в концентрате	200
Оксиды РЗМ	Лантан (99)	5-6
	Церий (99)	2-4
	Празеодим (99)	80-100
	Неодим (99)	80-100
	Самарий (99)	5-10
	Европий (99,9)	200-300
	Гадолиний (99)	50-70
	Тербий (99)	600-800
	Диспрозий (99)	400-500
	Иттрий (99,999)	10-30
	Гольмий (99)	50-70
	Эрбий (99)	30-50
	Тулий (99)	900-1000
	Иттербий (99)	20-40
	Лютеций (99)	900-1000
Бериллий	Медно-бериллиевые сплавы с 4% Be	508
Цирконий	Цирконовый концентрат	1,5
	Циркониевая губка	100-1900

Стронций	Целестиновые концентраты	0,05
	Карбонат стронция	0,88
Германий	Металл (99,999)	2200-2400
	Диоксид GeO_2	1500-1600
Цезий	Цезий металлический (99,98)	87
Ванадий	V в феррованадии 80% сорта	25-27
	Пентоксид	13-14
Рубидий	Бромид рубидия	240
	Изотоп рубидия-87	57 000 67 000
	Рубидий металл	3000-8000

Как видно из таблицы 5.1 в мировой практике добыча бериллия, ванадия, галлия, германия, рубидия, цезия, стронция, циркония, тантала и ниобия ведется из месторождений, традиционных для каждого металла типов. Технологии извлечения этих металлов из традиционных руд хорошо отработаны, характеризуются высокой рентабельностью и обеспечивают практически все мировое потребление. Угли как потенциальный источник сырья для получения этих металлов неконкурентноспособны. Вопросы извлечения перечисленных металлов из углей не рассматриваются [357-361].

Тем не менее известны перспективные технологии по извлечению РЗМ из техногенных отходов, в том числе золошлаков ТЭЦ, которой является метод кучного выщелачивания [362-364].

Метод кучного выщелачивания. Огромное разнообразие сырья РЗМ — природного и техногенного — определяет необходимость создания комбинированной схемы, основные элементы которой могли быть положены в основу локальных технологий. Была разработана промышленная технология современного уровня, которая позволит получать высокочистые индивидуальные соединения РЗМ из бедных руд и техногенных отходов и повысить экологический уровень предприятий. Основные приемы для достижения этой цели — максимальное использование экологически чистых сорбционных методов разделения и очистки РЗМ при рациональном применении экстракционных приемов разделения близких по свойствам металлов.

Золошлаковые отвалы (ЗШО) являются источником загрязнения окружающей среды, в то же время они содержат целый ряд ценных компонентов (германий, галлий, скандий, РЗМ).

Из новейших технологий разработанных и зарегистрированных в справочнике по наилучшим доступным технологиям (2020) имеется технология извлечения скандия и редких земель из ЗШО методом кучного выщелачивания (КВ) (рис.65). Из-за низкого содержания ценных компонентов в исходном материале другие методы извлечения представляются априори нерентабельными, так как требуют больших затрат.

Основное отличие разработанного метода от традиционного КВ состоит в предварительной подготовке ЗШО к кучному выщелачиванию. Как известно, ЗШО — это дисперсный продукт, который в естественном виде непригоден для КВ из-за проблем плохой фильтрации и кольтатации. Для извлечения РЗМ и скандия и обеспечения дренажа штабеля ЗШО гранулировали с серной кислотой, которая выполняла функции связующего и вскрывающего реагента. В результате исследований получены прочные и устойчивые к разрушению гранулы, пригодные для дальнейшей переработки методом КВ. Редкие земли извлекали из продуктивных растворов КВ сорбцией в колонке на ионитах в динамическом режиме. Десорбцию ценных компонентов со смолы проводили в две стадии: растворами нитрата аммония для очистки от примесей и сульфата аммония для десорбции РЗЭ. Первичный концентрат редких земель осаждали из десорбатов щавелевой кислотой.

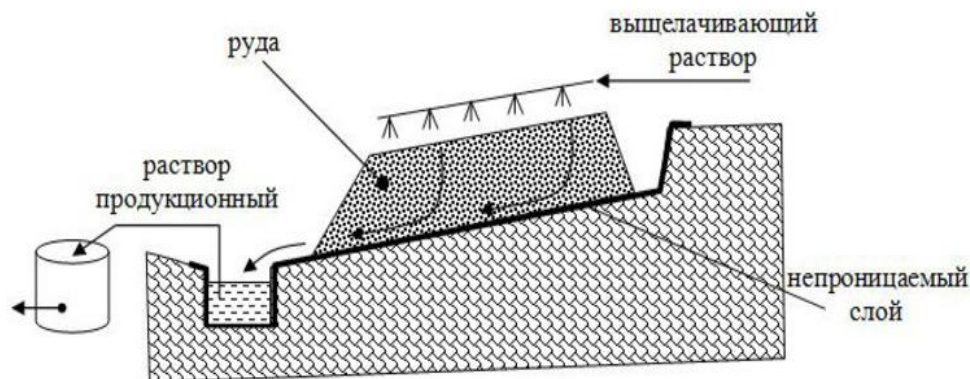


Рисунок 65. Схема кучного выщелачивания

В выветрелых углях Шубаркольского месторождения концентрации его превышают 700 г/т, что приводит к необходимости специального захоронения либо дезактивации выветрелых углей. В то же время, содержания урана в выветрелых углях соответствуют содержаниям в бедных урановых рудах, при этом уран будет попутным к основному полезному компоненту – углю. В этом случае становится целесообразным оценка принципиальных возможностей извлечения урана как попутного компонента.

С целью определения принципиальной возможности извлечения РЗМ и урана в процессе производства гуматов и реального выхода РЗМ и урана в растворы щелочей NaOH и KOH были проведены лабораторные

экспериментальные исследования на двух пробах по следующей методике. Каждая из взятых навесок проб – богатая проба углистых аргиллитов (№10-3/1,4/19, табл. 5.20) и валовая проба выветрелого угля (16-ВП/19, табл. 5.21) расквартовалась. Из трех четвертей материала были сформированы отдельные навески массой не менее 2 грамм для проведения пробоподготовки (всего три различных навески). После навески направлялись на пробоподготовку заключающуюся в следующем: в нормальных условиях индивидуальные навески выщелачивались в 20% растворе КОН (2 индивидуальных навески), в 20% растворе NaOH (2 индивидуальных навески) и в дистиллированной воде (2 индивидуальных навески) в минимальном соотношении материал-жидкость обеспечивающем равномерное перемешивание суспензии. Промешивание проводилось на протяжении 2 часов. По окончании цикла выщелачивания суспензии фильтровались и отфильтрованные растворы щелочей и дистиллированной воды направлялись на ICP MS определения содержания РЗМ и урана (табл. 5.20, 5.21). Результаты экспериментальных исследований показали, что процент выхода редкоземельных металлов и урана из выветрелых углей в растворы NaOH и КОН низкий и составляет для NaOH – 0,48% РЗМ 26,89 % урана для богатой пробы и 0,77% РЗМ и 11,77% урана для валовой; для КОН – 0,52% РЗМ 15,9 % урана для богатой пробы и 1,37% РЗМ и 20,07% урана для валовой.

Результаты выщелачивания контрольной навески дистиллированной водой свидетельствуют, что в выветрелых углях Шубаркольского месторождения редкоземельные металлы и уран, преимущественно, находятся в связанных формах, слабо растворимых в воде.

Таким образом, для дезактивации выветрелых углей необходим подбор выщелачивающих агентов, позволяющих осуществлять более полное извлечение урана и попутных редкоземельных металлов. Такими агентами, по опыту работ исполнителя, могут стать соединения аммония или неорганические кислоты.

В углях Шубаркольского месторождения, наибольший промышленный интерес представляют уран и редкоземельные металлы. Содержания урана по проанализированным пробам соответствует рядовым месторождениям, по редкоземельным металлам – руды являются также рядовыми, но с повышенными содержаниями редкоземельных металлов иттриевой группы. Остальные редкие металлы, характеризующиеся повышенными содержаниями в окисленных углях, в настоящее время не представляют практического интереса, так как потребности в них полностью обеспечиваются рудами месторождений традиционных геолого-промышленных типов.

Повышенная радиоактивность урановой природы части выветрелых углей требует извлечения урана перед дальнейшей переработкой углей. При этом, в процессе выщелачивания урана редкоземельные металлы могут быть попутно извлечены в раствор.

Традиционное направление обогащения выветрелых углей по урану и РЗМ – сжигание выветрелых углей совместно с нормальными углями представляется нецелесообразным, так как при низкотемпературном сжигании, необходимом для концентрации урана в золах падает выход энергии – уголь недожигается и частично выносятся РЗМ в составе газовой фазы. При высокотемпературном сжигании РЗМ концентрируются в золах и шла-ках, но, возможно, часть урана будет потеряна – вынесена в атмосферу, формируя антропогенный источник радиоактивного загрязнения.

Лабораторные эксперименты по выщелачиванию урана и РЗМ, выполненные в ИМГРЭ, показали низкий выход металлов в щелочной раствор в возможном процессе получения гуматов натрия и калия.

Таким образом, с целью минимизации негативного воздействия на окружающую среду, целесообразно сосредоточиться на выщелачивании урана и РЗМ из выветрелых углей, как процессе, позволяющем дезактивировать руду перед передачей на дальнейшую переработку – термическую или химическую.

Таблица 5.20. Результаты экспериментальных исследований по выщелачиванию РЗМ и урана, проба №10-3/1.4/19 (55877), углистый аргиллит

Таблица 5.20. Результаты экспериментальных исследований по выщелачиванию РЗМ и урана, проба №10-3/1.4/19 (55877), углистый аргиллит

	Содержание, г/г																				Сорг, %*	Сумм. РЗМ+У
	P	Sc	Y	Ln	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Re	Th	U		
Исходная	1077		2311	100	506	136	725	337	123	688	160	793	192	485	102	523	102		12	1520	31,49	7283
H ₂ O	0,000	0,000	0,020	0,001	0,005	0,001	0,007	0,004	0,001	0,004	0,001	0,006	0,001	0,005	0,001	0,005	0,001		0,000	0,046	<0,50	0
NaOH	84	0,64	12	0,14	1,78	0,44	3,04	1,44	0,54	3,35	0,68	4,57	0,98	2,81	0,41	2,70	0,37	0,63	0,00	409	3,46	35
KOH	48	0,48	13	0,24	1,50	0,44	3,09	1,50	0,55	3,52	0,71	4,98	1,06	3,12	0,46	3,22	0,44	0,66	0,03	242	3,40	38
Выход																						
NaOH, %	7,79		0,51	0,14	0,35	0,32	0,42	0,43	0,44	0,49	0,42	0,58	0,51	0,58	0,40	0,52	0,37		0,00	26,89	10,99	0,48
KOH, %	4,46		0,56	0,24	0,30	0,33	0,43	0,45	0,45	0,51	0,45	0,63	0,55	0,64	0,45	0,62	0,43		0,22	15,90	10,80	0,52
Средний от исходного, %																				21,40	10,89	0,5

Таблица 5.21. Результаты экспериментальных исследований по выщелачиванию РЗМ и урана, проба №16-ВП/19 (55878), выветрелый уголь

	Содержание, г/г																				Сорг, %*	Сумм. РЗМ+У
	P	Sc	Y	Ln	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Re	Th	U		
Исходная	1380	2395	203	61	157	24	96	23	6,5	29	5,4	27	6,8	16	2,6	13	2,4	3,3	9,2	14	36,11	674
H ₂ O	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	<0,50	0
NaOH	189	0,08	1,12	0,57	1,51	0,22	0,94	0,20	0,05	0,25	0,03	0,16	0,03	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,60	6,51	5
KOH	90	0,00	3,12	0,72	1,86	0,27	1,35	0,34	0,10	0,41	0,07	0,41	0,09	0,25	0,04	0,20	0,03	0,01	0,08	2,72	8,63	9
Выход																						
NaOH, %	13,69	0,00	0,55	0,94	0,96	0,90	0,98	0,85	0,72	0,87	0,55	0,59	0,45	0,53	0,13	0,00	0,08	0,11	0,00	11,77	18,03	0,77
KOH, %	6,50	0,00	1,54	1,18	1,18	1,13	1,40	1,45	1,53	1,40	1,36	1,48	1,40	1,56	1,36	1,50	1,15	0,40	0,85	20,07	23,90	1,37
Средний от исходного, %																				15,92	20,96	1,07

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе обобщения обширного фактического материала и его тщательного анализа получено множество выводов различного уровня и значимости. В настоящее заключение вынесены наиболее важные выводы:

1. Отличительной особенностью палеозойского угленакопления в Центральном Казахстане является значительное влияние на углеобразовательный процесс вулканической деятельности. Это отразилось в обогащении углей литофильными, в том числе умеренно и слабоуглефильными элементами, такими как Hf, REE, Sr, Ta, Th и U. В Карагандинском угольном бассейне отчетливо проявлена взаимосвязь металлогенической специализации области питания на литофильно-халькофильные металлы с геохимическими особенностями углей бассейна. В углях бассейна отмечаются высокие содержания таких элементов как Ba, Sr, U, Sm, Fe, Na, Br, La, Ce, Th, Cr, Ba, Cs, Sc. Угли бассейна также обогащены As, Sb, Hg что согласуется наличием вблизи него эпитермальных месторождений Cu, Sb, Hg, Pb, As связанных с вулканитами. Все угли обогащены также Hf, Sr элементами характерными для щелочных пород и гранитоидов. Однако природа высокой группы литофильных редких металлов может быть не связанной с особенностями состава обрамления, а обусловленная субсинхронным вулканизмом. Литофильная и сидерофильная металлогеническая специализация пород в области питания Экибастузского бассейна нашла свое отражение в геохимическом спектре углей. В отдельных пробах углей установлены аномальные концентрации таких металлов, как Rb, Cs, Ba, нередко превышающие угольный кларк на порядок. Обогащение углей редкими щелочными металлами (Rb, Cs) могло произойти в результате гидротермально-метасоматических процессов, происходивших на заключительном этапе тектоно-магматической активизации Тлеумбетской зоны. С распространением в обрамлении крупных и мелких колчеданных месторождений (Майкаин В, Алпыс, Майкаин С) связано обогащение углей Pb, Zn, Cu, Au. Влияние геохимических особенностей области питания на геохимическую специализацию углей Экибастузского бассейна подчеркивается накоплением в углях Fe, Co, что согласуется с наличием мелких Ni-Co месторождений (Ангренсор Ц, Ангренсор ЮЗ, Промежуточное, Адильбек в обрамлении бассейна угленакопления).

2. В мезозойскую эру обстановки угленакопления обусловили формирования углей с литофильно-халькофильной специализацией. В этот период поступления примесных элементов в угольный пласт носило терригенный характер. Угли Майкубеньского угольного бассейна имеют преимущественно литофильный тип специализации, а также слабую халькофильную (Zn, As, Sb) и сидерофильную специализацию (Fe, Co). Для углей Шубаркольского месторождения характерен литофильно-халькофильный тип специализации, угли специализированы на Ba, U, Au, Yb, Cd, La, Nb, Hg, Se, Sc, Sr, Zn. Такой тип специализации углей согласуется с

общими геохимическими особенностями вулканогенных и плутогенных образований и связанных с ними проявлений и месторождений в обрамлении бассейна угленакопления. Определенный отпечаток на геохимический облик Шубаркольских углей нанесли процессы гипергенного окисления углей, которые обусловили накопления в углях в зонах выхода под наносы U, Th, REE, Sc, Hf и др. Источником терригенного материала для углей и углевмещающих пород Майкубеньского бассейна служил щелочно-гранитоидный комплекс пород с характерной смешанной литофильной металлогенической специализацией.

3. Характерной особенностью Шубаркольского месторождения является наличие урановой аномалии, где повышенные концентрации радиоактивных U и Th обусловлены наложенными процессами. Образование гипергенных эпигенетических аномалий предполагает наличие на территории источников привноса урана. Таковыми для данного месторождения являются кислые и субщелочные разности гранитоидов по южной и юго-восточной части обрамления бассейна с которыми связаны многочисленные проявления и ториевые радиогеохимические аномалии.

4. Определено, что вынос осадков в бассейн формирования Шубаркольского месторождения из массивов обрамляющие территорию изучения – массивы горных пород Кокчетавского поднятия на севере и северо-западе, Каптыадырские, Арганатинские и Улутауские горы на западе, которые слагают цепь Кокчетав-Северо-Тянь-Шаньского древнего складчатого сооружения и Центрально-Казахстанский (девонский) вулcano-плутонический пояс на востоке происходили за счет тектонических процессов в мезозой-кайнозойское время, которые периодически активировались в ответ на коллизийные события, с активными позднекайнозойскими тектоническими фазами, связанными с Индо-Евразийской коллизией. Данные структуры являются одним из источников высоких содержаний элементов-примесей в углях на участках месторождения Шубарколь, по сколько выделяются концентрации отдельных элементов (U, Th, Ba) или элементов сидерофильной группы (Zr, Ce, Sc, Zn и Sr).

5. Установлено что окисленные угли Шубаркольского месторождения имеют Н-тип распределения РЗЭ, отличающийся аномальными по содержанию РЗЭ и относительным накоплением тяжелых лантаноидов, поэтому величина нормированного отношения $La/Yb < 1$, который происходит при длительной разгрузке в торфяник углекислых вод с повышенными содержаниями тяжелых лантаноидов с последующим связыванием РЗЭ органическим веществом торфа, Рядовые неокисленные угли относятся к L-типу, отличающемуся относительным обогащением легкими лантаноидами, формирование которого связано с привносом РЗЭ в бассейны угленакопления в основном в составе глинистых минералов и LREE-фосфатов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Литогеодинамика и минерагения осадочных бассейнов / Е. А. Басков, Г. А. Беленицкая, С. И. Романовский/ Министерство природных ресурсов РФ, Российская академия наук, Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ). – Санкт-Петербург: Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, 1998. – 480 с.
2. Тимофеев, П. П. Эволюция угленосных формаций в истории Земли / П. П. Тимофеев // Труды Геологического института. – 2006. – № 557. – С. 1-204.
3. Геодинамическое районирование перспективных угольных месторождений как фактор повышения безопасности горных работ и эффективности функционирования предприятий / В. А. Хмяляйнен, В. В. Иванов, Н. Ф. Сурунов, Р. В. Бузук // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007. – № 2. – С. 167-179.
4. Обстановки осадконакопления и фации: В 2 т. / Под ред. Х. Рединга; Пер. под ред. П.П. Тимофеева. М.: Мир, 1990. Т. 2. 304 с.
5. Тимофеев П.П. Генетические осадочные формации и эволюция Земли // Осадочные бассейны: Закономерности строения и эволюция минералогии. Екатеринбург: ИГиГ УРО РАН, 2000. С. 131-134.
6. Хайн В.Е. Основные проблемы современной геологии. 2-е изд., доп. М.: Научный мир, 2003. 347 с.
7. Солоненко, Н. С. Анализ процесса углеобразования / Н. С. Солоненко // Научно-исследовательский центр "Technical Innovations". – 2021. – № 5. – С. 47-54.
8. Гergieev, A. S. Основные особенности углеобразования и гипергенные процессы / А. С. Гergieev // Концепция развития и эффективного использования научного потенциала общества : Сборник статей Международной научно-практической конференции. В 2-х частях, Калуга, 19 мая 2020 года. – Калуга: Общество с ограниченной ответственностью "ОМЕГА САЙНС", 2020. – С. 58-63.
9. Cao, D., Wang, A., Ning, S., Li, H., Guo, A., Chen, L., . . . Zheng, Z. (2020). Coalfield structure and structural controls on coal in china. International Journal of Coal Science and Technology, 7(2), 220-239. doi:10.1007/s40789-020-00326-z
10. Cheng AG, Cao DY, Yuan TX (2010) Technical requirements for coal resources potential evaluation. Geological Publishing House, Beijing
11. Cao, Y., Davis, A., Li, R., Liu, X., & Zhang, Y. (2003). The influence of tectonic deformation on some geochemical properties of coals-a possible indicator of outburst potential. International Journal of Coal Geology, 53(2), 69-79. doi:10.1016/S0166-5162(02)00077-0
12. Li, Y. B., Jiang, B., & Qu, Z. H. (2014). Controls on migration and aggregation for tectonically sensitive elements in tectonically deformed coal: An example from the haizi mine, huabei coalfield, china. Science China Earth Sciences, 57(6), 1180-1191. doi:10.1007/s11430-014-4857-9

13. Cao, D., Lin, Z., Zheng, Z., & Jieqing, T. (2012). Coalfield structures and potential evaluation of coal resources in china doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.356-360.2937
14. Dai, S., Finkelman, R. B. (2018). Coal geology in china: An overview. *International Geology Review*, 60(5-6), 531-534. doi:10.1080/00206814.2017.1405287
15. Dai, S., Chekryzhov, I. Y., Seredin, V. V., Nechaev, V. P., Graham, I. T., Hower, J. C., Wang, X. (2016). Metalliferous coal deposits in East Asia (Primorye of russia and south china): A review of geodynamic controls and styles of mineralization. *Gondwana Research*, 29(1), 60-82. doi:10.1016/j.gr.2015.07.001
16. Cao D., Guo A., Chen L., Li H., Liu K., Tan J. (2016) New interpretation of coalfield tectonic evolution: from coal-forming basins to coal-bearing tectonic units. *Coal Geol Explor* 44(1):1–8
17. Пономарева, Г. А. Основы геологии угля и горючих сланцев : Учебное пособие / Г. А. Пономарева. – Оренбург : Оренбургский государственный университет|ЭБС АСВ, 2015. – 121 с. – ISBN 9785741012642.
18. Тимофеев, П. П. Эволюция угленосных формаций в истории Земли / П. П. Тимофеев // Труды Геологического института. – 2006. – № 557. – С. 1-204.
19. Волков, В. Н. Феномен образования угольных пластов большой мощности / В. Н. Волков // Литология и полезные ископаемые. – 2003. – № 3. – С. 267-278.
20. Ткачев, Ю. А. Миграционно-дельтовая концепция накопления угленосных толщ / Ю. А. Ткачев. – Saarbrücken : LAP LAMBERT, 2016. – 135 с. – ISBN 9783659911132.
21. Тихомиров, И. Н. Минерагенические карты: содержание, принципы составления / И. Н. Тихомиров // Уральский геологический журнал. – 2016. – № 3(111). – С. 42-55.
22. Беленицкая, Г. А. Черные и горючие сланцы в системе седиментационных производных восходящих разгрузок / Г. А. Беленицкая // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы : Материалы Всероссийской конференции, Москва, 22–25 апреля 2008 года / Российская Академия наук, Отделение наук о Земле; Институт проблем нефти и газа РАН; Геологический институт РАН; Всероссийский научно-исследовательский геологический институт; Совет по наукам о Земле РАН. – Москва: Издательство ГЕОС, 2008. – С. 65-68.
23. Холодов, В. Н. Осадочные бассейны, закономерности их формирования и принципы классификации. Сообщение 2. осадочные породные бассейны / В. Н. Холодов // Литология и полезные ископаемые. – 2010. – № 3. – С. 268-308.
24. Стукалова, И. Е. Развитие идей в области угольной геологии и петрографии в геологическом институте РАН / И. Е. Стукалова // Экзолит - 2020. Литологические школы России : годовое собрание (научные чтения), посвященное 215-летию основания Московского общества испытателей природы, Москва, 25–26 мая 2020 года. – Москва: ООО "МАКС Пресс", 2020. – С. 55-60.

25. Beaumont C, Tankand AJ (1987) Sedimentary Basin-forming mechanism. Can Soc Pet Geol Mem 12:117–146
26. Юзвицкий, А. З. Закономерности образования верхнепалеозойской угленосной формации Кузнецкого бассейна : специальность 04.00.16 : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук / Юзвицкий Арнольд Здиславович. – Новосибирск, 1993. – 36 с.
27. Kutepov, Y. Y. (2018). The study of formation mechanism of earth surface failures due to longwall coal mining. Paper presented at the Geomechanics and Geodynamics of Rock Masses - Selected Papers from the 2018 European Rock Mechanics Symposium, EUROCK 2018, (221169) 1615-1619.
28. Бекжанов Г.Р., Кошкин В.Я., Никитченко И.И. и др. Геологическое строение Казахстана – Алматы: Академия минеральных ресурсов Республики Казахстан, 2000, 396 с.
29. Коробкин, В. В. Тектоника и геодинамика западной части Центрально-Азиатского складчатого пояса (палеозойды Казахстана) / В. В. Коробкин, М. М. Буслов // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 12. – С. 2032-2055.
30. Металлогенические аспекты позднепалеозойских вулканоплутонических ассоциаций магматогенных структур Жонгаро-Балхашской складчатой системы / Э. Ю. Сейтмуратова, Ф. Ф. Сайдашева, Я. К. Аршамов [и др.] // Геология и охрана недр. – 2016. – № 3(60). – С. 14-24.
31. Металлогенические особенности Жонгаро-Балхашской складчатой системы / Э. Ю. Сейтмуратова, Ф. Ф. Сайдашева, Я. К. Аршамов [и др.] // Геология и охрана недр. – 2013. – № 3(48). – С. 49-57.
32. Сейтмуратова Э.Ю., Сайдашева Ф.Ф., Горяева В.С. и др. Особенности позднепалеозойских вулканоплутонических поясов Казахстана // Известия НАН РК. Сер. геол. -Алматы, 2014. -№1.
33. Копобаева А.Н., Амангелдіқызы А., Макат Д.К., Аскарова Н.С.. Тектоническое районирование Центрального Казахстана. Труды Университета, КарГТУ, 2018.
34. Шолпо, В. Н. Анализ палеотектонических реконструкций / В. Н. Шолпо // Геотектоника. – 2005. – № 3. – С. 80-93.
35. Копобаева А.Н. Диссертация
36. Добрецов, Н. Л. О проблемах геодинамики, тектоники и металлогении складчатых поясов / Н. Л. Добрецов, М. М. Буслов // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 12. – С. 1911-1926.
37. Добрецов, Н. Л. Позднекембрийско-ордовикская тектоника и геодинамика Центральной Азии / Н. Л. Добрецов, М. М. Буслов // Геология и геофизика. – 2007. – Т. 48. – № 1. – С. 93-108.
38. Венд-раннеордовикская геодинамическая эволюция и модель эксгумации пород сверхвысоких и высоких давлений Кокчетавской субдукционно-коллизийной зоны (Северный Казахстан) / Н. Л. Добрецов, М. М. Буслов, Ф. И. Жимулев [и др.] // Геология и геофизика. – 2006. – Т. 47. – № 4. – С. 428-444.

39. Буслов, М. М. Тектоника и геодинамика Центрально-Азиатского складчатого пояса: роль позднепалеозойских крупноамплитудных сдвигов / М. М. Буслов // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 1. – С. 66-90.
40. Добрецов, Н. Л. Раннепалеозойская тектоника и геодинамика Центральной Азии: роль раннепалеозойских мантийных плюмов / Н. Л. Добрецов // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 12. – С. 1957-1973.
41. Буслов, М. М. Тектоника и геодинамика Центрально-Азиатского складчатого пояса: роль позднепалеозойских крупноамплитудных сдвигов / М. М. Буслов // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 1. – С. 66-90.
42. П А Ниценко. Особенности глубинного геологического строения Юго-Западной окраинно-континентальной части Джунгаро-Балхашского палеобассейна (по результатам проведения ГГК-200 в Южном Прибалхашье в 2014-2016 годах АО "Казгеология") / П А Ниценко // Геология и охрана недр. – 2017. – № 1(62). – С. 28-33.
43. Тараканов, А. С. Геодинамический анализ угленосных формаций : специальность 04.00.16 : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук / Тараканов Александр Сергеевич. – Санкт-Петербург, 1992. – 46 с.
44. Бескровный Н.С., Анфилов Э.А. Условия образования черных сланцев и других углеродистых пород в рифтовых системах океанов. В кн.: Биогеохимические аспекты формирования осадочных пород и руд. Л.: ВСЕГЕИ, 1983. С. 96-98.
45. Седиментогенез в мезозойских и кайнозойских рифтовых впадинах Центральной Азии / Ю. Г. Цеховский, А. С. Балуюев, И. Е. Стукалова, Р. Г. Корнева // Труды Геологического института. – 2018. – № 617. – С. 1-168.
46. Чамов, Н. П. Вопросы связи литологии и тектоники при изучении осадочных бассейнов / Н. П. Чамов // Литология и полезные ископаемые. – 2008. – № 4. – С. 377-395.
47. Усупаев, Ш. Э. Угольные месторождения, прилегающие к Карагандинскому бассейну / Ш. Э. Усупаев // Труды университета. – 2021. – № 1(82). – С. 53-56. – DOI 10.52209/1609-1825_2021_1_53.
48. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. - 5 «Угольные бассейны и месторождения Казахстана». М.: Недра, 1973, - 720 с.
49. Кушев Г. Л. Средне- и верхнекаменноугольные отложения Казахстана. Алматы, Изд-во АН КазССР, 1960. («Труды совещ. по униф. стратигр. схем допалеозоя и палеозоя Вост. Казахстана», т. II).
50. Degtyarev, K. E., & Kuzhieisov, N. B. (1996). New findings of the early paleozoic paleoceanic rocks in the northern margin of the karaganda coal biering basin. Doklady Akademii Nauk, 346(4), 505-510.
51. Ковалев В.А. Влияние вулканизма на формирование горючих сланцев. В кн.: Биогеохимические аспекты формирования осадочных пород и руд. Л.: ВСЕГЕИ, 1983. С. 102-103.

52. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимические и минералогические индикаторы вулканогенных продуктов в осадочных толщах. Екатеринбург: УрО РАН 2010. 412 с.
53. Ilenok, S. S., & Arbuzov, S. I. (2016). Mineral modes of rare elements in coals and ashes of coals of azev deposit in irkutsk coal basin. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering, 327(2), 6-20.
54. Bouroz A. Correlation des tonsteins d'origine volcanique entre les bassins houillers de Sarre-Lorraine et du Nord-Pas-de-Calais // C.r. Acad. Sci. Paris. Ser. D. 1967. T. 264. P. 2729–2732.
55. Lyons P.C., Spears D.A., Outerbridge W.F, Evans H.T. Euroamerican tonsteins overview, magmatic origin, and depositional – tectonic implications // Paleogeogr., Paleoclimatol. – 1994. –Vol.106. – P. 113-134
56. Лушихин Г.М. Вулканический пепел в углях Карагандинского бассейна // Вопросы геологии угленосных отложений Азиатской части СССР. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1961. – 342 с.
57. Ренгартен Н.В. Роль пирокластического материала в карагандинской свите Карагандинского бассейна // ДАН СССР. 1957. Т. 115, № 5.
58. Spears D. A. The origin of tonsteins, an overview, and links with seatearths, fireclays and fragmental clay rocks // International Journal of Coal Geology 94.2012. P.22–31
59. Отчет по теме «Обобщение результатов изучения закономерностей угольных пластов и вмещающих пород Карагандинского бассейна (Шерубай-Нуринского и Тентекского районов) с целью прогноза горногеологических условий эксплуатации.
60. Садыков, А. С. Потенциальный источник энергии Карагандинского угольного бассейна / А. С. Садыков // Молодой исследователь: вызовы и перспективы : сборник статей по материалам CXLIX международной научно-практической конференции, Москва, 13 января 2020 года. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью "Интернаука", 2020. – С. 178-180.
61. Sadykov, R. M., & Korobkin, V. V. (2019). Geological input data analysis for basin modeling of the south part of karaganda coal deposit. News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences, 1(433), 133-142. doi:10.32014/2019.2518-170X.17
62. Исследование геологических и технологических параметров угольных пластов Талдыкудукского участка Карагандинского угольного бассейна методом гео-ЭМР / Б. П. Хасен, С. Н. Лис, А. Новитович, А. Марович // Геология и охрана недр. – 2015. – № 4(57). – С. 84-95.
63. Садыков, Р. М. Геологическая модель Южной части Карагандинского угольного бассейна / Р. М. Садыков, В. В. Коробкин // Воздействие внешних полей на сейсмический режим и мониторинг их проявлений : Тезисы докладов Международной Юбилейной научной конференции, посвященной 40-летию со дня образования Научной станции РАН в г. Бишкеке, Бишкек, 03–07 июля 2018 года. – Бишкек: НС РАН, 2018. – С. 255-258.

64. Кабирова, С. В. Новые данные по изучению газоносности угольных пластов участка Талдыкудукский Карагандинского угольного бассейна / С. В. Кабирова, Г. М. Балниязова // Проблемы геологии и освоения недр : Труды XXII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 155-летию со дня рождения академика В.А. Обручева, 135-летию со дня рождения академика М.А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы, и 110-летию первого выпуска горных инженеров в Сибири: в 2 томах, Томск, 02–07 апреля 2018 года. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2018. – С. 172-174.

65. Сакенов, Р. Б. Особенности горно-геологических условия Карагандинского угольного бассейна в аспекте комплексного использования энергетического потенциала угля / Р. Б. Сакенов, С. Т. Исагулов, А. Б. // International scientific research 2018 : XLI Международная научно-практическая конференция, Москва, 23 ноября 2018 года. – Москва: Научный центр "Олимп", 2018. – С. 79-81.

66. Кушев Г.Л. Карагандинский угленосный бассейн. – Алматы, 1963. – 345 с. 23

67. Геология Карагандинского угольного бассейна / Коллектив авторов Бекман В.М. и др. – М.: Недра, 1972. – 416 с.

68. Drizhd, N. A., Rabatuly, M., Aleksandrov, A. Y., Balniyazova, G., & Zhunis, G. (2020). The results of the development of pilot wells in the sherubainurinsky site of the karaganda coal basin. Ugol, (6), 36-40. doi:10.18796/0041-5790-2020-6-36-40

69. Кабирова, С. В. Применение бассейнового моделирования для Талдыкудукского участка Карагандинского угольного бассейна / С. В. Кабирова, В. Г. Ворошилов // Проблемы геологии и освоения недр : Труды XXIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 120-летию со дня рождения академика К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения профессора К.В. Радугина: в 2х томах, Томск, 08–12 апреля 2019 года. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2019. – С. 155-158.

70. Геологический отчет по геологоразведочным работам , подсчету запасов угля и оценке попутных полезных ископаемых Экибастузского каменноугольного бассейна Павлодарской обл. Казахской ССР, МУП СССР Караганда-углеразведка, 1982.

71. Геологический отчет комплексной оценки попутных полезных ископаемых Экибастузского каменноугольного бассейна Павлодарской обл. КазССР, МУП СССР Караганда-углеразведка, Зинченко В.В.,Грязнова Г.А. и др. МУП СССР Караганда-углеразведка, 1985.

72. Турсунов, М. Ж. Темп угледобычи Павлодарского региона / М. Ж. Турсунов, Н. Ж. Турсунов, К. Р. Курмангалиева // Повышение качества образования, современные инновации в науке и производстве : сборник трудов Международной научно-практической конференции, Экибастуз, 15–16 мая 2016 года. – Экибастуз: Филиал Федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего профессионального образования "Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева" в г. Прокопьевске, 2016. – С. 4-7.

73. Шаронова, О. М. Состав и строение ферросфер, образованных при промышленном сжигании угля Экибастузского бассейна / О. М. Шаронова, М. А. Федорчак, Е. В. Мазурова // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2017. – Т. 10. – № 2. – С. 175-185. – DOI 10.17516/1998-2836-0016.

74. Kuldeyev, E., Bondarenko, I., Abdulvaliyev, R., Temirova, S., & Abdikerim, B. (2020). Processing of low quality ekibastuz coals ashes and natural diatomites to obtain alumina and foamed glass. *Metalurgija*, 59(3), 351-354.

75. Перспективы угледобычи ТОО разрез "Богатырь Комир" / М. П. Марденов, М. Ж. Турсунов, Б. Ж. Унайбаев [и др.] // III Международная научно-практическая конференция "Современные тенденции и инновации в науке и производстве", Междуреченск, 02–04 апреля 2014 года / Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» в г. Междуреченске. – Междуреченск: Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, 2014. – С. 53-54.

76. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР: Гос. Геол.комитет СССР. Гл.ред. С.А.Скрябин, Том 1. Гос.научно-техническое изд-во по геологии и охране недр, 1963.

77. Отчет о геолого-разведочных работах с целью разделения запасов бурых и каменных углей на участке первоочередной отработки месторождения Шоптыколь с подсчетом запасов и технико-экономическим обоснованием промышленных кондиций каменных углей марки Д по состоянию на 01.01.2012 года. Исмагулова Г.С. и др.. ТОО "Майкубен-Вест" ТОО "Кокше-АР".

78. Отчет о предварительной разведке Шубаркольского угольного месторождения, Педаш Е.Т., Ко Н.А., Бойцова О.А. и др. Центрально-Казахстанское производственное геологическое объединение Центрказгеология, 1986

79. Отчет о детальной разведке Шубаркольского угольного месторождения, Педаш Е.Т., Ко Н.А., Бойцова О.А. и др. Центрально-Казахстанское производственное геологическое объединение Центрказгеология, 1987.

80. Угли месторождения Шубарколь / А. Д. Маусымбаева, В. С. Портнов, А. Амангелдыкызы. – Караганда : Некоммерческое акционерное общество "Карагандинский технический университет", 2021. – 330 с. – ISBN 9789965384530.

81. Маусымбаева А. Д. Изучение особенностей вещественного состава и направления комплексного использования углей месторождения Шубарколь (Центральный Казахстан): дис. PhD: 6 D070600.- КарГТУ, Караганда, 2020-160 с.

82. Определение оксида железа в углях месторождения Шубарколь / А. Д. Маусымбаева, Я. Ж. Байсагов, В. С. Портнов [и др.] // Труды университета. – 2020. – № 1(78). – С. 62-66.
83. Кадишев, С. Ж. Метод оценки трещиноватости угля и вмещаемых пород месторождения Шубарколь / С. Ж. Кадишев // Интернаука. – 2018. – № 46-1(80). – С. 30-31.
84. Пашкова, М. А. Петрографическое исследование углей и вмещающих пород месторождения Шубарколь / М. А. Пашкова, М. В. Пономарева // Труды университета. – 2015. – № 2(59). – С. 73-76.
85. Drizhd, N. A., Dauletzhanova, Z. T., Zamaliyev, N. M., & Dauletzhanov, A. Z. (2021). Influence of technological process parameters on qualitative characteristics of coal thermolysis products. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, (1), 39-46. doi:10.33271/nvngu/2021-1/039
86. Volkova, I. B., & Kotlyar, G. V. (1987). Chemical and petrographic characterization of the coals of the shubarkol deposit. *Solid Fuel Chemistry*, 21(6), 5-8.
87. Бассейны и месторождения углей и горючих сланцев Казахстана. Справочник, изд. 2. Алматы: Изд-во "QAZGEOAQPARAT", 2019. 161 с.
88. Guo, W., Dai, S., Nechaev, V. P., Nechaeva, E. V., Wei, G., Finkelman, R. B., & Spiro, B. F. (2019). Geochemistry of palaeogene coals from the fuqiang mine, hunchun coalfield, northeastern china: Composition, provenance, and relation to the adjacent polymetallic deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, 196, 192-207. doi:10.1016/j.gexplo.2018.10.012
89. Арбузов, С. И. Геохимия редких элементов в углях Центральной Сибири : специальность 25.00.09 "Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых" : диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук / Арбузов Сергей Иванович. – Томск, 2005. – 499 с.
90. Ильенок, С. С. Самородные элементы в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна / С. С. Ильенок // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 1. – С. 65-71.
91. Kuznetsov, G. V., Feoktistov, D. V., Orlova, E. G., Batishcheva, K., & Ilenok, S. S. (2019). Unification of the textures formed on aluminum after laser treatment. *Applied Surface Science*, 469, 974-982. doi:10.1016/j.apsusc.2018.11.046
92. Инструкция по изучению и оценке попутных твердых полезных ископаемых и компонентов при разведке месторождений угля и горючих сланцев. – М.: Наука, 1987. – 13 с.
93. Amangeldykyzy A.. Study of rare earth elements in the coals of the Shubarkol deposit/ Amangeldykyzy A., Kopobayeva A.N., Askarova N. S., Ozhigin D.S., Portnov V. S// Complex Use of Mineral Resources. – Almaty: Complex Use of Mineral Resources. 2021. – Volume 4. – Issue 319. – Pp. 48-56. DOI: 10.31643/2021/6445.40.
94. Амангелдіқызы А.. Изучение редкоземельных элементов в углях и глинистых прослоях месторождения Шубарколь /Амангелдіқызы А.,Копобаева

А.Н., Ожигин Д.С., Асқарова Н.С., Бялова Г.Г.// Труды Университета. – Караганда: КарГУ. 2020. – № 3. – С. 43-53.

95. Amangeldykyzy A.. Measuring the iron oxide in Shubarkol deposit coal / A. D. Mausymbayeva, Ya. Zh. Baisagov, V. S. Portnov, A. Amangeldykyzy [et al.] // Bulletin of the Karaganda University. Physics Series. – 2019. – No 4(96). – P. 57-62. – DOI 10.31489/2019Ph4/57-62.

96. Шпирт, М. Я. Особенности накопления микроэлементов в углях различных бассейнов России / М. Я. Шпирт, С. А. Пуланова // Химия твердого топлива. – 2011. – № 3. – С. 10-25.

97. Hower, J. C., Eble, C. F., Wang, N., & Dai, S. (2021). Distribution of rare earth elements and other critical elements in beneficiated pennsylvania anthracites. Fuel, 304 doi:10.1016/j.fuel.2021.121400

98. СТ РК ИСО 18283-2008 Уголь каменный и кокс. Ручной отбор проб.

99. Amangeldikyzy A.. Mineralogy and geochemistry of the Shubarkol deposit jurassic coals/ Коробайева А.Н., Бакыт А., Бялова Г.Г., Ожигин Д.С.// Известия Национальной Академии Наук Республики Казахстан. Серия геологии и технических наук. – Алматы: НАН РК, 2021. – №5 (449). – С. 23-31. <https://doi.org/10.32014/2021.2518-170X.94>

100. Seredin V.V., Dai S., Sun Y., Chekryzhov I.Yu. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy efficient technologies // Applied Geochemistry. 2013. V. 31. P. 1-11.2.

101. Huggins, F. E. (2002). Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal. International Journal of Coal Geology, 50(1-4), 169-214. doi:10.1016/S0166-5162(02)00118-0

102. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН. 2005. 655 с.

103. Арбузов С. И.. Геохимия ртути в углях Сибири / С. И. Арбузов, Н.А.Осипова // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты : второй международный симпозиум, 21-25 сентября 2015 г., Новосибирск / Режим доступа:http://store.niic.nsc.ru/files/conferences/mercury/Hg2015_Book_of_Abstacts.pdf

104. Амангелдіқызы А..Ртуть в углях Шубаркольского месторождения. Труды XXIV Международного научного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: ТПУ, 2019. – Ч. 2. – С. 9-10.

105. ПНДФ 16.1.2.23-2000. МВИ массовой доли общей ртути в пробах почв, грунтов и донных отложений на анализаторе РА-915+ с приставкой ППРО-915, издание 2005 г. URL: <http://www.lumex.ru> (дата обращения: 14.06.2013)

106. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. URL:<http://docs.cntd.ru/document/1200029975>

107. Экспериандова Л. П. Еще раз о пределах обнаружения и определения/ Л. П. Экспериандова, К. Н. Беликов, С. В. Химченко, Т. А. Бланк// Журнал анал. химии. - 2010. - Т. 65. С.229-234

108. Рихванов Л. П. , Осипова Н. А. , Петрова (Саржант) Л. А. Геохимические особенности почв и почвогрунтов г. Усть-Каменогорска // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. - 2012 - №. 1(18) - С. 54-62
109. "Методические указания по определению содержания ртути в твердых биоматериалах животного и растительного происхождения, почвах, придонных отложениях, осадках. МУК 4.1.007-94" (утв. Госкомсанэпиднадзором РФ 16.02.1994)
110. Ward, C. R. (2016). Analysis, origin and significance of mineral matter in coal: An updated review. *International Journal of Coal Geology*, 165, 1-27. doi:10.1016/j.coal.2016.07.014
111. Ильенок, С. С. Металлоносные угли Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна / С. С. Ильенок, С. И. Арбузов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 8. – С. 132-144.
112. Wang, X., Wang, X., Pan, Z., Pan, W., Yin, X., Chai, P., . . . Yang, Q. (2019). Mineralogical and geochemical characteristics of the permian coal from the qinshui basin, northern china, with emphasis on lithium enrichment. *International Journal of Coal Geology*, 214 doi:10.1016/j.coal.2019.103254
113. Ильенок, С. С. Самородные элементы в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна / С. С. Ильенок // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 1. – С. 65-71.
114. Сорокин, А. П. Формы нахождения и условия переноса рудных компонентов в бурые угли в зонах контрастных форм сопряжения осадочных бассейнов и горно-складчатых сооружений (на примере Зейско-Буреинского бассейна и Туранского массива) (Дальний Восток, Россия) / А. П. Сорокин, Н. И. Белозеров, А. А. Попов // Тихоокеанская геология. – 2021. – Т. 40. – № 5. – С. 33-43. – DOI 10.30911/0207-4028-2021-40-5-33-43.
115. Eskinazy, G., Finkelman, R. B., & Chattarjee, S. (2010). Some considerations concerning the use of correlation coefficients and cluster analysis in interpreting coal geochemistry data. *International Journal of Coal Geology*, 83(4), 491-493. doi:10.1016/j.coal.2010.05.006
116. Geboy, N. J., Engle, M. A., & Hower, J. C. (2013). Whole-coal versus ash basis in coal geochemistry: A mathematical approach to consistent interpretations. *International Journal of Coal Geology*, 113, 41-49. doi:10.1016/j.coal.2013.02.008
117. Бекжанов Г.Р., Кошкин В.Я., Никитченко И.И. и др. Геологическое строение Казахстана – Алматы: Академия минеральных ресурсов Республики Казахстан, 2000, 396 с.
118. Сихимбаев, М. Р. Направления рационального использования природных ресурсов Республики Казахстан на примере угледобывающей промышленности / М. Р. Сихимбаев, А. Д. Дуйсенбекова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 4-3. – С. 620-624.

119. Amangeldikyzy A.. To The History Of Studying The Distribution Of Rare Elements In The Coals Of Central Kazakhstan//Труды XXII международного симпозиума им. академика М.А. Усова студентов и молодых учёных «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: ТПУ, 2018. – Ч. 2. – С. 837-838.

120. Салихов, В. А. Оценка содержания цветных и редких металлов в неспекающихся углях Казахстана / В. А. Салихов, В. М. Страхов, А. И. Едильбаев // Кокс и химия. – 2021. – № 7. – С. 2-6. – DOI 10.52351/00232815_2021_07_2.

121. Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана / Г. А. Шевелев, Л. И. Василенко, Э. Н. Каменская [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85. – № 1-2. – С. 38-44. – DOI 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44.

122. The analysis of distribution of rare elements in coals and ashes the field of Kazakhstan / G. Zh. Mukhanova, V. S. Portnov, S. A. Vyzhva [et al.] // Bulletin of the Karaganda University. Physics Series. – 2017. – No 2(86). – P. 54-61.

123. Arbuzov S.I. Geochemistry of radioactive elements (U, Th) in coal and peat of northern Asia (Siberia, Russian Far East, Kazakhstan, and Mongolia)/ S.I. Arbuzov, A.V. Volostnov, L.P. Rikhvanov, A.M. Mezhibor, S.S. Ilenok// Int. J. of Coal Geology, Volume 86, 2011, Pp 318-328, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.03.005>.

124. Valeev D.. Complex utilisation of Ekibastuz brown coal fly ash: Iron & carbon separation and aluminum extraction/ D. Valeev, I. Kunilova, A. Alpatov, A. Mikhailova, M. Goldberg, A. Kondratiev//Journal of Cleaner Production, Vol. 218, 2019, pp192-201, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.342>.

125. Элементы-примеси в месторождениях Казахстана: Справочник / Под ред. А.А. Абдуллина и др. – Алматы ИАЦ ГПР РК, 1999. – Т. II. – 144 с.

126. Микрокомпонентный состав углей Центрального Казахстана / А. А. Сафонов, В. И. Парафилов, А. Д. Маусымбаева [и др.] // Уголь. – 2018. – № 9(1110). – С. 70-75. – DOI 10.18796/0041-5790-2018-9-70-75.

127. Мухсунова, Б. М. Изучение распределения токсичных элементов в углях Центрального Казахстана / Б. М. Мухсунова // Российская наука в современном мире : сборник статей XXI международной научно-практической конференции, Москва, 15 апреля 2019 года. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью "Актуальность.РФ", 2019. – С. 139-140.

128. Амангелдіқызы А.. Минеральные примеси в углях Карагандинского угольного бассейна. XXIII Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», посвященном 120 - летию со дня рождения академика В. А. Сатпаева, 120 - летию со дня рождения профессора К. В. Радугина, который состоялся 8-12 апреля 2019 года.

129. Амангелдіқызы А.. Пути накопления Ge в углях Карагандинского угольного бассейна / Б. Б. Амралинова, В. С. Портнов, А. Амангелдіқызы // Вестник Восточно-Казахстанского государственного технического

университета им. Д. Серикбаева. – 2020. – № 1. – С. 3-10. – DOI 10.51885/15614212_2020_1_3.

130. Филатов, Е. И. Геологическая и геохимическая специализация рудоносных формаций / Е. И. Филатов, Л. К. Филатова // Отечественная геология. – 2021. – № 3-4. – С. 48-51. – DOI 10.47765/0869-7175-2021-10021.

131. Некипелая, С. А. Геохимическая специализация осадочных пород - один из важных критериев выявления перспективных рудногеохимических структур / С. А. Некипелая, В. Л. Некипелый // Руды и металлы. – 2011. – № 3-4. – С. 125-126.

132. Склярлов Е.В., Гладкочуб Д.П., Донская Т.В. Интерпретация геохимических данных/ Под.ред. Е.В. Склярлова.– М.: Интермет Инжиниринг, 2016.-288 с.

133. Юрченко, Ю. Ю. Геохимическая специализация геологических образований как основа оценки их минерагенического потенциала (на примере Малого Хингана, Дальний Восток) / Ю. Ю. Юрченко // Тектоника, глубинное строение и минерагения востока Азии: VIII Косыгинские чтения : Материалы Всероссийской конференции, Хабаровск, 17–20 сентября 2013 года / ФГБУН Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН. – Хабаровск: Федеральное государственное унитарное предприятие "Издательство Дальнаука", 2013. – С. 348-352.

134. Филатов, Е. И. Геологические и геохимические критерии рудоносности геологических формаций / Е. И. Филатов, Л. К. Филатова // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. – 2016. – № 1. – С. 118-123.

135. Grunsky, E. C. (2010). The interpretation of geochemical survey data. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 10(1), 27-74. doi:10.1144/1467-7873/09-210

136. Арбузов, С. И. Геохимия редких элементов в углях Сибири / С. И. Арбузов, В. В. Ершов. – Томск : Д-Принт, 2007. – 468 с. – ISBN 9785902514336.

137. Арбузов, С. И. Геохимия и металлоносность углей Красноярского края / С. И. Арбузов, А. В. Волостнов, В. В. Ершов [и др.] ; Томский политехнический университет. – Томск : СТТ (Издательство "STT"), 2008. – 300 с. – ISBN 5936293025.

138. Рыбалко, В. И. Металлоносность углей Ирана / В. И. Рыбалко, С. И. Арбузов, А. В. Волостнов // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 1. – С. 83-90.

139. Геохимическая специализация геологических комплексов: значение для геологических и прогнозно-металлогенических исследований / Г. С. Гусев, А. В. Гущин, А. А. Перевалова, О. Н. Сироткина // Разведка и охрана недр. – 2010. – № 5. – С. 27-31.

140. Ковалев, С. С. Геология, минералогия и геохимическая специализация углеродистых отложений башкирского мегантиклинория / С. С. Ковалев // Геология, геоэкология и ресурсный потенциал Урала и сопредельных территорий. – 2016. – № 4. – С. 62-66.

141. Ковалев, С. Г. Геохимическая специализация терригенных пород Шатакского комплекса (Западный склон Южного Урала) / С. Г. Ковалев, И. В. Высоцкий, М. Т. Крупенин // Приоритетные и инновационные направления литологических исследований : материалы 9 Уральского литологического совещания : 25-летию УрО РАН и 80-летию академической науки на Урале посвящается, Екатеринбург, 23–25 октября 2012 года. – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого, 2012. – С. 56-58.

142. Смыслов А.А., Малышев Ю.Н., Голубев Б.Б., Горцовский А.А., Кирюков В.В. Карта угленосности, сланценосности и геохимической специализации углей и горючих сланцев России. М-б 1:10 000 000. Объяснительная записка.// Геологический атлас России. Раздел 3: Полезные ископаемые и закономерности их размещения. – М. – СПб, 1996. – С. 27 – 47.

143. Беляев В.К., Педаш Е.Т., Ко Н.А. Малые элементы в углях и вмещающих породах Шубаркольского месторождения // Москва, Недра, Разведка и охрана недр, №11, 1989, с.12-16

144. Кушев Г.Л., Азизов Т.М. Закономерности распределения редких элементов в угленосных отложениях Казахстана // Матер. Конференции, посвященной 100-летию В.И.Ленина. Алма-Ата, 1971. С.60-62.

145. Кушев Г.Л., Азизов Т.М. О некоторых закономерностях распределения германия в бурых углях Казахстана//Тр.Каз. ПТИ.1967.№24. С.18-22

146. Калинина (Панасюк) С. Ю. , Арбузов С. И. , Маслов С. Г. Поиск рационального использования Экибастузских углей// II Международная Казахстанско-Российская конференция по химии и химической технологии, посвященная 40-летию КарГУ имени академика Е.А. Букетова: Материалы: в 2 т., Караганда, 28 Февраля-2 Марта 2012. - Караганда: КарГУ, 2012 - Т. 2 - С. 26-29

147. Кажумуханова М. З. , Арбузов С. И. Ценные и токсичные элементы-примеси в углях Казахстана //Геология, минерагения и перспективы развития минерально-сырьевых ресурсов Республики Казахстан: материалы Международной научно-практической конференции, Алматы, 26-27 ноября 2015. - Алматы: ИП Волкова Н.А., 2015 - С. 552-556

148. Калмыков Д.Е., Маликова А.Д. Загнанные в уголь // Обзор Угледобыча и угольная энергогенерация в Казахстане. Состояние и перспективы // Центр по внедрению но-вых экологически безопасных технологий, Караганда, 2017

149. Ермагамбет Б.Т., Нургалиев Н.У., Абылгазина Л.Д., Касенова Ж.М., Казанкапова М.К., Маслов Н.А. Исследование химического состава золы углей ТОО «Институт химии угля и технологии», г. Астана, Республика Казахстан

150. Parafilov, V. I., Amangeldikyzy, A., Portnov, V. S., Kopobayeva, A. N., Maussymbayeva, A. D. (2020). Geochemical specialization of the shubarkol deposit coals. Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu, (5), 5-10. doi:10.33271/NVNGU/2020-5/005

151. Portnov, V. S., Kopobayeva, A. N., Amangeldikyzy, A., & Askarova, N. S. (2019). Patterns of beryllium distribution in rocks of central kazakhstan. Naukovyi

Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu, 2019(6), 5-10.
doi:10.29202/nvngu/2019-6/1

152. Petrovskiy, M. N. (2019). Rare-earth minerals of carbonate veins in the soustov massif (Kola Peninsula) as an the indicator of its ore specialization. *Zapiski Rossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, 148(6), 72-84.
doi:10.30695/zrmo/2019.1486.03

153. Kovalev, S. G., Snachev, V. I., Romanovskaya, M. A. (2017). Geochemical specialization of terrigenous deposits of the bashkirian meganticlinorium. *Moscow University Geology Bulletin*, 72(4), 269-278. doi:10.3103/S0145875217040020

154. Eskenazy, G. M., & Stefanova, Y. S. (2007). Trace elements in the goze delchev coal deposit, bulgaria. *International Journal of Coal Geology*, 72(3-4), 257-267. doi:10.1016/j.coal.2007.03.002

155. Yang, Z., Qiao, G., Li, Z., Yang, X., Huang, H., Lan, X., Wan, W. (2009). Metallogenic geologic-geochemical conditions and metallogenic controlling factors of the Hougou-Dapingshan Mn-ore deposit in Mianxian, Shaanxi province. *Scientia Geologica Sinica*, 44(1), 88-102

156. R. B. Finkelman, S. Dai, F. David. The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements: A review, *International Journal of Coal Geology*, V.-212, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103251>

157. Юдович, Я. Э. Ценные элементы-примеси в углях / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис ; Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис ; Российская акад. наук, Уральское отделение, Коми науч. центр, Ин-т геологии. – Екатеринбург : УрО РАН, 2006. – ISBN 5-7691-1698-6.

158. Vergunov, A. V. (2021). Mineralogy and geochemistry of tonsteins in coals of chernogorskoe deposit of the minusinsk basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*, 332(6), 118-129.
doi:10.18799/24131830/2021/06/3242

159. Zhao, L., Ward, C. R., French, D., & Graham, I. T. (2012). Mineralogy of the volcanic-influenced great northern coal seam in the sydney basin, australia. *International Journal of Coal Geology*, 94, 94-110.
doi:10.1016/j.coal.2011.09.010

160. Shen, M., Dai, S., Graham, I. T., Nechaev, V. P., French, D., Zhao, F., Xie, X. (2021). Mineralogical and geochemical characteristics of altered volcanic ashes (tonsteins and K-bentonites) from the latest permian coal-bearing strata of western guizhou province, southwestern china. *International Journal of Coal Geology*, 237 doi:10.1016/j.coal.2021.103707

161. Dai, S., Wang, X., Zhou, Y., Hower, J. C., Li, D., Chen, W., Zou, J. (2011). Chemical and mineralogical compositions of silicic, mafic, and alkali tonsteins in the late permian coals from the songzao coalfield, chongqing, southwest china. *Chemical Geology*, 282(1-2), 29-44. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.01.006

162. Dai, S., Li, T., Seredin, V. V., Ward, C. R., Hower, J. C., Zhou, Y., . . . Zhao, C. (2014). Origin of minerals and elements in the late permian coals, tonsteins, and host rocks of the xinde mine, xuanwei, eastern yunnan, china. *International Journal of Coal Geology*, 121, 53-78. doi:10.1016/j.coal.2013.11.001

163. Thompson, L. N., Finkelman, R. B., Arbuzov, S. I., & French, D. H. (2021). An unusual occurrence of ferroan magnesite in a tonstein from the minusinsk basin in siberia, russia. *Chemical Geology*, 568 doi:10.1016/j.chemgeo.2021.120131
164. Spears, D. A., & Arbuzov, S. I. (2019). A geochemical and mineralogical update on two major tonsteins in the UK carboniferous coal measures. *International Journal of Coal Geology*, 210 doi:10.1016/j.coal.2019.05.006
165. Arbuzov, S. I., Mezhibor, A. M., Spears, D. A., Ilenok, S. S., Shaldybin, M. V., & Belaya, E. V. (2016). Nature of tonsteins in the azeisk deposit of the irkutsk coal basin (siberia, russia). *International Journal of Coal Geology*, 153, 99-111. doi:10.1016/j.coal.2015.12.001
166. Li, X., Dai, S., Nechaev, V. P., Graham, I. T., French, D., Wang, X., Zhao, J. (2021). Mineral matter in the late permian C1 coal from Yunnan province, china, with emphasis on its origins and modes of occurrence. *Minerals*, 11(1), 1-45. doi:10.3390/min11010019
167. Кизильштейн Л.Я., Перетятко А.Г., Гофен Г.И. Палеогеографические закономерности распределения элементов-примесей в угольных пластах // *Литология и полезные ископаемые*. – 1988. – №3. – С.129–134.
168. Ketris, M. P., & Yudovich, Y. E. (2009). Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, 78(2), 135-148. doi:10.1016/j.coal.2009.01.002
169. Seredin, V.V., Dai, S. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology*, 2012, vol. 94, pp. 67–93.
170. Dai, S., Ren, D., Zhou, Y., Seredin, V. V., Li, D., Zhang, M., Song, X. (2014). Coal-hosted rare metal deposits: Genetic types, modes of occurrence, and utilization evaluation. *Meitan Xuebao/Journal of the China Coal Society*, 39(8), 1707-1715. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2014.9001
171. Eskenazy, G. M., & Stefanova, Y. S. (2007). Trace elements in the goze delchev coal deposit, bulgaria. *International Journal of Coal Geology*, 72(3-4), 257-267. doi:10.1016/j.coal.2007.03.002
172. Tolstykh, N., Shvedov, G., Polonyankin, A., & Korolyuk, V. (2020). Geochemical features and mineral associations of differentiated rocks of the norilsk 1 intrusion. *Minerals*, 10(8), 1-22. doi:10.3390/min10080688
173. Lin, X., Liu, H., Liang, L., He, J. (2016). Research of geochemistry of granitoids in the north qinling orogen and their tectonic setting. *Kuangwu Yanshi/Journal of Mineralogy and Petrology*, 36(4), 74-85.
174. Kremer, I. O., & Tishin, P. A. (2018). Geochemistry and petrology of late jurassic granitoids of Borschovochny massif (Eastern Transbaikalia). Paper presented at the International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM, 18(1.1) 121-128. doi:10.5593/sgem2018/1.1/S01.016
175. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Основы литохимии. - СПб.: Наука, 2000. - 479 с.

176. Бассейны и месторождения углей и горючих сланцев Казахстана: справочник / Т.М. Азизов, В.И.Власов; Под ред. А.М. Кажегельдина. – Алматы : [б. и.], 1997. – 113 с.
177. Sassykova, L. R., Aubakirov, Y. A., Akhmetkaliyeva, M. S., Sassykova, A. R., Sendilvelan, S., Prabhahar, M., Zhussupova, A. K. (2020). Heavy metals accumulation in plants of the dry-steppe zone of the east kazakhstan region. Paper presented at the Materials Today: Proceedings, , 33 1187-1191. doi:10.1016/j.matpr.2020.07.660
178. Ермолов В.А., Ларичев Л.Н., Тищенко Т.В., Кутепов Ю.И. *Горнопромышленная геология* твердых горючих ископаемых. 2009, 668 стр.
179. М.В.Голицын, Л.Е.Козлова, А.А.Кузнецова *Метаморфизм каустобиолитов Карагандинского бассейна*. Наука, 1970. с.135
180. Серавкин, И. Б. Металлогения Южного Урала и Центрального Казахстана / И. Б. Серавкин ; Учреждение Российской академии наук Институт геологии Уфимского научного центра РАН, Академия наук Республики Башкортостан. – Уфа : Издательство "Гилем", 2010. – 281 с. – ISBN 9785750111442.
181. Dai, S., Zhang, W., Seredin, V. V., Ward, C. R., Hower, J. C., Song, W., Zhou, D. (2013). Factors controlling geochemical and mineralogical compositions of coals preserved within marine carbonate successions: A case study from the heshan coalfield, southern china. *International Journal of Coal Geology*, 109-110, 77-100. doi:10.1016/j.coal.2013.02.003
182. Liu, J., Nechaev, V. P., Dai, S., Song, H., Nechaeva, E. V., Jiang, Y., Hower, J. C. (2020). Evidence for multiple sources for inorganic components in the Tucheng coal deposit, Western Guizhou, China and the lack of critical-elements. *International Journal of Coal Geology*, 223 doi:10.1016/j.coal.2020.103468
183. Batchelor, R. A. (2020). Volcaniclastic deposit (tonstein) in the balcomie beds, lower carboniferous, east fife. *Scottish Journal of Geology*, 57(1) doi:10.1144/sjg2020-019
184. Черновьянц М.Г. Тонштейны и их использование при изучении угленосных формаций. – М.: Недра, 1992. – 144 с.
185. Арбузов С. И.. Минералого-геохимическая идентификация продуктов взрывного вулканизма в углях Минусинского бассейна / С. И. Арбузов, С. С. Ильенок, А. В. Вергунов [и др.] // *Петрология магматических и метаморфических комплексов : материалы IX Всероссийской конференции с международным участием, Томск, 28 ноября – 02 2017 года.* – Томск: Томский центр научно-технической информации, 2017. – С. 35-37.
186. Lyons P.C., Spears D.A., Outerbridge W.F, Evans H.T. Euroamerican tonsteins overview, magmatic origin, and depositional – tectonic implications // *Paleogeogr., Paleoclimatol.* – 1994. –Vol.106. – P. 113–134.
187. Вергунов, А. В. Минералогия и геохимия тонштейнов в углях Бейского месторождения Минусинского бассейна / А. В. Вергунов, С. И. Арбузов, В. М. Соболенко // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг*

георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 2. – С. 155-166. – DOI 10.18799/24131830/2019/2/116.

188. Вулканогенный пирокластический материал – источник редких металлов в углях Возновского бурогоугольного месторождения, Приморский край, Россия / С. И. Арбузов, Е. В. Кикина, И. Ю. Чекрызов [и др.] // Комплексное использование потенциала каменных и бурых углей и создание комбинированных экологически безопасных технологий их освоения : Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием, Благовещенск, 19–22 сентября 2017 года / АмурНЦ ДВО РАН. – Благовещенск: Издательство "Царское слово", 2017. – С. 95-99.

189. Копорулин, В. И. Редкоземельные элементы в глинистой фракции угленосных отложений аркагалинского (Магаданская область) и Долинского (о. Сахалин) месторождений угля / В. И. Копорулин, С. М. Ляпунов, В. В. Середин // Литология и полезные ископаемые. – 2009. – № 5. – С. 527-542.

190. Age of the coal accumulation in the Irkutsk Basin based on accessory zircon dating in the Azeisk deposit tonstein (LA-ICP-MS) / E. A. Mikheeva, E. I. Demonterova, V. B. Khubanov [et al.] // Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences. – 2020. – Vol. 65. – No 3. – P. 420-433. – DOI 10.21638/spbu07.2020.301.

191. Вергунов, А. В. Минералогия и геохимия тонштейнов в углях черногорского месторождения Минусинского бассейна / А. В. Вергунов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 6. – С. 118-129. – DOI 10.18799/24131830/2021/06/3242.

192. Михеева, Е. А. Вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы в отложениях Иркутского угольного бассейна / Е. А. Михеева // Строение литосферы и геодинамика : Материалы XXVI Всероссийской молодежной конференции, Иркутск, 20–25 апреля 2015 года. – Иркутск: Институт земной коры Сибирского отделения РАН, 2015. – С. 120-122.

193. Кондрашова, Е. С. Вулканогенные прослои в баженской свите Западно-Сибирского осадочного бассейна / Е. С. Кондрашова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 3. – С. 62-73. – DOI 10.18799/24131830/2021/03/3101.

194. Сейтмуратова Э.Ю., Борукаева М.Р., Ляпичев Г.Ф. и др. Вулканизм позднего палеозоя активной окраины казахского палеоконтинента//Геодинамика и минерагения Казахстана. Ч. 1. Алматы: РИО ВАК РК, 2000. С. 104-118.

195. Буртман, В. С. Казахстанский и Таримский микроконтиненты на девонских палеотектонических реконструкциях / В. С. Буртман, А. В. Дворова // Литосфера. – 2018. – Т. 18. – № 2. – С. 314-321. – DOI 10.24930/1681-9004-2018-18-2-314-321.

196. Zheng, X., Dai, S., Nechaev, V., & Sun, R. (2020). Environmental perturbations during the latest permian: Evidence from organic carbon and mercury isotopes of a coal-bearing section in yunnan province, southwestern china. Chemical Geology, 549 doi:10.1016/j.chemgeo.2020.119680

197. Liu, H., Chen, Y., Gao, T., Yang, G., Wang, Y., Zhou, Y., . . . Zhang, J. (2021). Elemental mercury removal from flue gas using modified tonstein: Performance of adsorbent injection at an entrained flow reactor system and 50-MW coal-fired power plant in china. *Journal of Cleaner Production*, 287 doi:10.1016/j.jclepro.2020.124998
198. Liu, H., Xiong, Z., Peng, R., Gong, B., Chang, L., Yang, J., . . . Zhang, J. (2021). Elemental mercury removal from simulated coal-fired flue gas by modified tonstein in coal seam. *Fuel*, 284 doi:10.1016/j.fuel.2020.119016
199. Геохимия урана в процессах выветривания и гидрогенного рудообразования / Н. А. Росляков, С. М. Жмодик, В. Д. Страховенко, Ю. С. Восель // *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири*. – 2014. – № S3-2. – С. 97-102.
200. Формы нахождения урана и тория в углях Северной Азии / А. В. Волостнов, С. И. Арбузов, С. С. Ильенок, С. Г. Маслов // *Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека : Материалы IV Международной конференции, Томск, 04–08 июня 2013 года*. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2013. – С. 126-130.
201. Соединения урана и тория в углях и торфах Северной Азии / С. И. Арбузов, С. Г. Маслов, А. В. Волостнов [и др.] // *Химия твердого топлива*. – 2012. – № 1. – С. 55.
202. Yang, T., Shen, Y., Qin, Y., Jin, J., Zhang, Y., Tong, G., & Liu, J. (2021). Distribution of radioactive elements (Th, U) and formation mechanism of the bottom of the Lopingian (late permian) coal-bearing series in Western Guizhou, SW China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 205 doi:10.1016/j.petrol.2021.108779
203. Xie, P., Hower, J. C., Nechaev, V. P., Ju, D., & Liu, X. (2021). Lithium and redox-sensitive (ge, U, mo, V) element mineralization in the pennsylvanian coals from the Huangtupo coalfield, Shanxi, Northern China: With emphasis on the interaction of infiltrating seawater and exfiltrating groundwater. *Fuel*, 300 doi:10.1016/j.fuel.2021.120948
204. Goodarzi, F., Gentzis, T., & Hofmeister, M. (2020). Elemental composition of fluvial-lacustrine and lacustrine coal-bearing environments, British Columbia, Canada. *Energy and Fuels*, 34(12), 16046-16058. doi:10.1021/acs.energyfuels.0c03025
205. Hood, M. M., Eble, C. F., Hower, J. C., & Dai, S. (2020). Geochemistry, petrology, and palynology of the princess no. 3 coal, Greenup county, Kentucky. *International Journal of Coal Science and Technology*, 7(4), 633-651. doi:10.1007/s40789-020-00298-0
206. Hower, J. C., Eble, C. F., Backus, J. S., Xie, P., Liu, J., Fu, B., & Hood, M. M. (2020). Aspects of rare earth element enrichment in central appalachian coals. *Applied Geochemistry*, 120 doi:10.1016/j.apgeochem.2020.104676
207. Zhang, C., Zou, H.. (2013). Comparison between the permian mafic dykes in tarim and the western part of central asian orogenic belt (CAOB), NW China:

Implications for two mantle domains of the permian Tarim large igneous province. *Lithos*, 174, 15-27. doi:10.1016/j.lithos.2012.11.010

208. Yang, G., Li, Y., Tong, L., Wang, Z., Duan, F., Xu, Q., & Li, H. (2019). An overview of oceanic island basalts in accretionary complexes and seamounts accretion in the western central asian orogenic belt. *Journal of Asian Earth Sciences*, 179, 385-398. doi:10.1016/j.jseaes.2019.04.011

209. Levashova, N.M., Degtyarev, K.E., & Bazhenov, M.L. (2012). Oroclinal bending of the Middle Late Paleozoic volcanic belts of Kazakhstan: paleomagnetic evidence and geological consequences. *Geotektonika*, (4), 42-61.

210. Kopobayeva, A. N., Portnov, V. S., Kim, S. P., Amangeldykyzy, A., & Askarova, N. S. (2021). Tectonic factors of impurity elements accumulation at the Shubarkol coal deposit (Kazakhstan). *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 2021(5), 11-15. doi:10.33271/nvngu/2021-5/011

211. Ballouard, C.; Poujol, M.; Boulvais, P.; Branquet, Y.; Tartèse, R.; Vigneresse, J.-L. Nb-Ta fractionation in peraluminous granites: A marker of the magmatic-hydrothermal transition. *Geology* 2016, 44, 231–234.

212. Amangeldikyzy A., To the history of studying the distribution of rare elements in the coals of Central Kazakhstan/ Россия. XXII Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых имени академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», посвященному 155-летию со дня рождения академика В. А. Обручева, 135-летию со дня рождения академика М. А. Усова – основателей Сибирской горно-геологической школы и 110-летию первого выпуска горных инженеров в Сибири.

213. Arbuzov, S. I., Maslov, S. G., & Il'enok, S. S. (2015). Modes of occurrence of scandium in coals and peats (A review). *Solid Fuel Chemistry*, 49(3), 167-182. doi:10.3103/S0361521915030027

214. Арбузов, С. И. Природа аномальных концентраций скандия в углях / С. И. Арбузов // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 1. – С. 56-64.

Huang, Q., Talan, D., Restrepo, J. H., Baena, O. J. R., Kecojevic, V., & Noble, A. (2019). Characterization study of rare earths, yttrium, and scandium from various Colombian coal samples and non-coal lithologies. *International Journal of Coal Geology*, 209, 14-26. doi:10.1016/j.coal.2019.04.008

215. Zhang, P., Han, Z., Jia, J., Wei, C., Liu, Q., Wang, X., . . . Miao, S. (2019). Occurrence and distribution of gallium, scandium, and rare earth elements in coal Gangue collected from Junggar basin, China. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 39(7), 389-402. doi:10.1080/19392699.2017.1334645

216. Скандий и редкие элементы в углях Кузбасса / А. А. Поцелуев, С. И. Арбузов, Л. П. Рихванов [и др.] // Благородные и редкие металлы : сборник информационных материалов международной конференции "БРМ -94", Донецк, 19–22 сентября 1994 года / Международная инженерная академия; Государственный Комитет Украины по вопросам науки и технологии. – Донецк: Донецкий национальный технический университет, 1994. – С. 45-46.

217. Арбузов, С. И. Скандий в углях Минусинского каменноугольного бассейна / С. И. Арбузов, В. В. Ершов, Л. П. Рихванов // Геология угольных месторождений : межвузовский научный тематический сборник / Ответственный редактор: В. П. Алексеев. – Екатеринбург : Уральская государственная горно-геологическая академия, 2003. – С. 216-231.

218. Sorokin, A. P., Konyushok, A. A., Ageev, O. A., Zarubina, N. V., Ivanov, V. V., & Wang, J. (2019). Distribution of rare earth and selected trace elements in combustion products of yerkovetskoe brown coal deposit (amur region, russia). *Energy Exploration and Exploitation*, 37(6), 1721-1736. doi:10.1177/0144598719862416

219. Середин, В. В. Скандиеносные угли Яхлинского месторождения, Западная Сибирь / В. В. Середин, С. И. Арбузов, В. П. Алексеев // Доклады Академии наук. – 2006. – Т. 409. – № 5. – С. 677-682.

220. Bielowicz, B. (2020). Ash characteristics and selected critical elements (Ga, Sc, V) in coal and ash in polish deposits. *Resources*, 9(9) doi:10.3390/RESOURCES9090115

221. Skiba, D. A., Kuzevanova, E. V., & Shishov, E. P. (2021). TRACE ELEMENTS in the FANDYUSHKINSKOE POLE COAL DEPOSIT (BERING COAL BASIN, CHUKOTKA). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*, 332(1), 64-75. doi:10.18799/24131830/2021/1/3000

222. Pazand, K., & Pazand, K. (2021). Scandium geochemistry of coals from the kerman coalfield, southern iran. *Arabian Journal of Geosciences*, 14(11) doi:10.1007/s12517-021-07450-3

223. Valian, A., Groppo, J. G., Eble, C. F., Hower, J. C., Honaker, R. Q., & Greb, S. F. (2021). Distribution of rare earth elements in the illinois basin coals. *Mining, Metallurgy and Exploration*, 38(4), 1645-1663. doi:10.1007/s42461-020-00257-y

224. Салихов, В. А. Оценка содержания цветных и редких металлов в неспекающихся углях Казахстана / В. А. Салихов, В. М. Страхов, А. И. Едильбаев // Кокс и химия. – 2021. – № 7. – С. 2-6. – DOI 10.52351/00232815_2021_07_2.

225. Arbuzov, S. I., Volostnov, A. V., Mezhibor, A. M., Rybalko, V. I., & Ilenok, S. S. (2014). Scandium (sc) geochemistry in coals (siberia, russian far east, mongolia, kazakhstan, and iran). *International Journal of Coal Geology*, 125, 22-35. doi:10.1016/j.coal.2014.01.008

226. Беликова, Г. И. К геохимии скандия и его полных структурных аналогов часть 1 / Г. И. Беликова // Геологический сборник. – 2014. – № 11. – С. 153-158.

227. Kasimov, N. S., & Vlasov, D. V. (2015). Clarkes of chemical elements as comparison standards in ecogeochemistry. *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 5: Geografiya*, 2015-January(2), 7-17.

228. Vinogradov, A.P. The average content of chemical elements in the main types of igneous rocks of the Earth's crust [Srednee sodержanie himicheskikh jelementov v glavnyh tipah izverzhennyh porod zemnoj kory] (1962) *Geokhimiya*, (7), pp. 555-571.

229. Taylor, S. R. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 28(8), 1273-1285. doi:10.1016/0016-7037(64)90129-2.
230. Liu, J., Dai, S., Song, H., Nechaev, V. P., French, D., Spiro, B. F., Zhao, J. (2021). Geological factors controlling variations in the mineralogical and elemental compositions of late permian coals from the zhijin-nayong coalfield, western guizhou, china. *International Journal of Coal Geology*, 247 doi:10.1016/j.coal.2021.103855
231. Kolker, A., Scott, C., Lefticariu, L., Mastalerz, M., Drobnia, A., & Scott, A. (2021). Trace element partitioning during coal preparation: Insights from U.S. illinois basin coals. *International Journal of Coal Geology*, 243 doi:10.1016/j.coal.2021.103781
232. Li, J., Wu, P., Yang, G., Pan, L., Zhuang, X., Querol, X., Shangguan, Y. (2020). Enrichment of li-ga-zr-hf and se-mo-cr-V-as-pb assemblages in the no. 11 superhigh organic sulfur coal from the sangshuping coal mine, weibei coalfield, shaanxi, north china. *Energies*, 13(24) doi:10.3390/en13246660
233. Sun, B., He, Q., Wang, W., Gong, J., & Wang, Y. (2020). Experimental study on the geochemical characteristics of shanxi formation 2# coal in ningwu coal mine, shanxi, china. *Fresenius Environmental Bulletin*, 29(12), 11633-11641.
234. Li, B., Zhuang, X., Querol, X., Moreno, N., Córdoba, P., Shangguan, Y., Zhang, F. (2020). Geological controls on the distribution of REY-zr (hf)-nb (ta) enrichment horizons in late permian coals from the qiandongbei coalfield, guizhou province, SW china. *International Journal of Coal Geology*, 231 doi:10.1016/j.coal.2020.103604
235. Dai, S., Hower, J. C., Finkelman, R. B., Graham, I. T., French, D., Ward, C. R., Zhao, L. (2020). Organic associations of non-mineral elements in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*, 218 doi:10.1016/j.coal.2019.103347
236. Vergunov, A. V., Arbuzov, S. I., & Eremeeva, V. V. (2020). Mineralogy, geochemistry and genesis of rare metal zr-nb-hf-ta-ree-ga mineralization of the seam XXX of minusinsk basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*, 331(7), 49-62. doi:10.18799/24131830/2020/7/2718
237. Dai, S., Li, D., Chou, C. -, Zhao, L., Zhang, Y., Ren, D., . . . Sun, Y. (2008). Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: New insights from the haerwusu surface mine, jungar coalfield, inner mongolia, china. *International Journal of Coal Geology*, 74(3-4), 185-202. doi:10.1016/j.coal.2008.01.001
238. Yuan, Y., Tang, S., & Zhang, S. (2019). Concentrations and modes of occurrence of some potentially valuable and toxic elements in the no. 5 coal from the yanzishan mine, datong coalfield, shanxi province, china. *Energy Exploration and Exploitation*, 37(6), 1694-1720. doi:10.1177/0144598719861272
239. Arbuzov, S. I., Spears, D. A., Vergunov, A. V., Ilenok, S. S., Mezhibor, A. M., Ivanov, V. P., & Zarubina, N. A. (2019). Geochemistry, mineralogy and genesis of rare metal (nb-ta-zr-hf-Y-REE-ga) coals of the seam XI in the south of kuznetsk basin, russia. *Ore Geology Reviews*, 113 doi:10.1016/j.oregeorev.2019.103073

240. Олейникова, Г. А. Особенности распределения микроэлементов в бурых углях Приамурья и их субмикронных фракциях / Г. А. Олейникова, В. И. Вялов, Я. Ю. Фадин // Химия твердого топлива. – 2019. – № 3. – С. 51-59. – DOI 10.1134/S0023117719030083.
241. Вялов, В. И. Уровни содержаний промышленно ценных микроэлементов в углях / В. И. Вялов, А. В. Наставкин // Химия твердого топлива. – 2019. – № 5. – С. 63-67. – DOI 10.1134/S0023117719050116.
242. Джумаян, Н. Р. Элементы-примеси в углях Мугунского месторождения (Иркутский угольный бассейн) / Н. Р. Джумаян, Т. Г. Шумилова, С. А. Светов // Химия твердого топлива. – 2021. – № 6. – С. 59-66. – DOI 10.31857/S0023117721060049.
243. Нифантов, Б. Ф. Ниобий и тантал: к новой оценке ресурсов кузнецких углей, отходов их добычи и потребления / Б. Ф. Нифантов, В. П. Потапов // Уголь. – 2008. – № 6(986). – С. 56-58.
244. Нифантов, Б. Ф. О высоких концентрациях ниобия и тантала в кузнецких углях / Б. Ф. Нифантов, А. Н. Заостровский // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2007. – № 5(63). – С. 68-72.
245. Zhao, L., Dai, S., Nechaev, V. P., Nechaeva, E. V., Graham, I. T., French, D., & Sun, J. (2019). Enrichment of critical elements (Nb-Ta-Zr-Hf-REE) within coal and host rocks from the Datanhao mine, Daqingshan Coalfield, Northern China. *Ore Geology Reviews*, 111 doi:10.1016/j.oregeorev.2019.102951
246. Liu, J., Song, H., Dai, S., Nechaev, V. P., Graham, I. T., French, D., & Nechaeva, E. V. (2019). Mineralization of REE-Y-Nb-Ta-Zr-Hf in wuchiapingian coals from the Liupanshui Coalfield, Guizhou, Southwestern China: Geochemical evidence for terrigenous input. *Ore Geology Reviews*, 115 doi:10.1016/j.oregeorev.2019.103190
247. Nechaev V.P, Bechtel A., Dai S, Chekryzhov I.Y, Pavlyutkin B.I., Vysotskiy S.V., Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Guo W., Tarasenko I.A., Nechaeva E.V., French D., Hower J.C.. Bio-geochemical evolution and critical element mineralization in the Cretaceous-Cenozoic coals from the southern Far East Russia and northeastern China. *Applied Geochemistry*, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104602>
248. Wei, Y., Hua, F., He, W., Ning, S., Zhang, N., Qin, Y., & Cao, D. (2020). Difference of trace elements characteristics of no. 2 coal in fengfeng mining area. *Meitan Xuebao/Journal of the China Coal Society*, 45(4), 1473-1487. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2019.0995
249. Du, F., Ning, S., Liu, C., Li, C., Qiao, J., Tan, F., & Luo, Z. (2019). Petrographical and geochemical characterization of the inertinite-rich coal from the ningdong coalfield, northwest ordos basin, china. *Arabian Journal of Geosciences*, 12(2) doi:10.1007/s12517-018-4174-2
250. Амангелдіқызы А.. Основные факторы контролирующие накопление элементов-примесей в углях /Амангелдіқызы А.,Копобаева А.Н.// Труды международной научно-практической конференции «Интеграция науки,

образования и производства – основы реализации Плана нации» (Сагиновские чтения №11). – Караганда: КарГТУ, 2019. – Ч. 1. – С.252-253.

251. Sorokin, A. P., & Konyushok, A. A. (2018). Distribution of rare metals and REEs in brown coal deposits of the upper and middle amur region. *Doklady Earth Sciences*, 483(2), 1571-1574. doi:10.1134/S1028334X18120218

252. Zhao, L., Dai, S., Graham, I. T., & Wang, P. (2016). Clay mineralogy of coal-hosted Nb-Zr-REE-Ga mineralized beds from Late Permian strata, Eastern Yunnan, SW China: Implications for paleotemperature and origin of the micro-quartz. *Minerals*, 6(2) doi:10.3390/min6020045

253. Wang, Z., Dai, S., Zou, J., French, D., & Graham, I. T. (2019). Rare earth elements and yttrium in coal ash from the luzhou power plant in sichuan, southwest china: Concentration, characterization and optimized extraction. *International Journal of Coal Geology*, 203, 1-14. doi:10.1016/j.coal.2019.01.001

254. Seredin V.V. Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East deposits // *Int. J. Coal. Geol.*, 1996. Vol. 30, № 1-2. P. 101-129.

255. Dai S., Ren D., Zhang J., Hou X. Concentrations and origins of platinum group elements in Late Paleozoic coals of China // *Int. J. Coal. Geol.* 2003. V. 55. P. 59–70.

256. Dai S., Chou C-L., Yue M. et al. Mineralogy and geochemistry of a Late Permian coal in the Dafang coalfield, Guizhou, China: influence from siliceous and iron-rich calcic hydrothermal fluids // *Int. J. Coal. Geol.* 2005. V. 61. P. 241–258.

257. Dai S., Li D., Ren D. et al. Geochemistry of the late Permian No 30 coal seam, Zhijin coalfield of southwest China: influence of a siliceous low-temperature hydrothermal fluid // *App. Geochem.* 2004. V. 16. P. 1315–1330.

258. Auguścik, J., Sermet, E., & Musiał, A. (2018). The variability in the content of rare earth elements (ce, la, sc, and y) in bituminous coal (lublin coal basin). Paper presented at the International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM, , 18(1.1) 603-610. doi:10.5593/sgem2018/1.1/S01.076

259. Amangeldykyzy A., Kopobayeva A. N., Askarova N. S., Ozhigin D. S., Portnov V. S. Study of rare earth elements in the coals of the Shubarkol deposit *Complex Use of Mineral Resources*. Volume 4, Issue 319, pp. 48-56.

260. Середин В.В. Основные закономерности распределения редкоземельных элементов в углях // *Докл. РАН*, 2001. Т. 377, № 2 . С. 239-243.

261. Eterigho-Ikelegbe, O., Harrar, H., & Bada, S. (2021). Rare earth elements from coal and coal discard – A review. *Minerals Engineering*, 173 doi:10.1016/j.mineng.2021.107187

262. Sutcu, E. C., Şentürk, S., Kapıcı, K., & Gökçe, N. (2021). Mineral and rare earth element distribution in the tunçbilek coal seam, kütahya, turkey. *International Journal of Coal Geology*, 245 doi:10.1016/j.coal.2021.103820

263. Ozcelik, O., Pehlivanli, B. Y., Sari, A., Altunsoy, M., Hokerek, S., & Unal, N. (2016). Geochemical characteristics of major and trace elements in sahinli coals, aydin, turkey. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 38(10), 1435-1447. doi:10.1080/15567036.2014.900591

264. Hai, L., Xu, Q., Mu, C., Tao, R., Wang, L., Bai, J., & Song, Y. (2021). Geochemical characteristics and geologic significance of rare earth elements in oil shale of the yan'an formation in the tanshan area, in the liupanshan basin, china. *Interpretation*, 9(3), T843-T854. doi:10.1190/INT-2020-0232.1
265. Pyrgaki, K., Gemeni, V., Karkalis, C., Koukoulas, N., Koutsovitis, P., & Petrounias, P. (2021). Geochemical occurrence of rare earth elements in mining waste and mine water: A review. *Minerals*, 11(8) doi:10.3390/min11080860
266. Meriestica, F. L., Badhurauman, A., & Gautama, R. S. (2021). Study of rare earth elements potential in acid mine drainage from coal mine: A case study. Paper presented at the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, , 753(1) doi:10.1088/1755-1315/753/1/012024
267. Huang, S. -, Ning, S. -, Zhang, J. -, Zhang, L., & Liu, K. (2021). REE characteristics of the coal in the erlian basin, inner mongolia, china, and its economic value. *China Geology*, 4(2), 256-265. doi:10.31035/cg2021001
268. Modi, P., Jamal, A., & Singh, N. (2021). Coal characterization and occurrence of rare earth elements in coal and coal-ash of sohagpur coalfield, madhya pradesh, india. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, doi:10.1080/19392699.2021.1923489
269. Hussain, R., & Luo, K. (2020). Geochemical evaluation of enrichment of rare-earth and critical elements in coal wastes from jurassic and permo-carboniferous coals in ordos basin, china. *Natural Resources Research*, 29(3), 1731-1754. doi:10.1007/s11053-019-09555-9
270. Юдович, Я. Э. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис ; Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис; Рос. акад. наук. Ур. отд-ние. Коми науч. центр. Ин-т геологии. – Екатеринбург : Ин-т геологии Коми науч. центра УрО РАН, 2005. – ISBN 5-7691-1521-1.
271. Hu, J., Ma, Y., Li, Z., Wu, Y., Gao, W., Peng, B., . . . Liu, D. (2020). Jurassic sediments geochemical constraints on provenance, weathering process, and palaeoclimate variation of the North Margin of Qaidam Basin, North-Eastern Tibetan Plateau. *Geological Journal*, 55(4), 3247-3257. doi:10.1002/gj.3542
272. Chu, A., Zheng, L., Liu, M., Cheng, S., & Zhou, X. (2020). Geochemistry of rare earth elements in the deeply - buried Shanxi formation coal seam of the Huainan coalfield. *Acta Sedimentologica Sinica*, 38(2), 257-265. doi:10.14027/j.issn.1000-0550.2019.082

273. Волостнов, А. В. Токсичные элементы в углях Сибири / А. В. Волостнов, С. И. Арбузов // Энергетик. – 2011. – № 3. – С. 39-44.
274. Крылов, Д. А. "Токсичность" угольной тепло-электрогенерации / Д. А. Крылов // Горная промышленность. – 2016. – № 5(129). – С. 66.
275. Нагайцева, Н. В. Токсичные элементы и соединения во вскрышных и вмещающих породах от добычи угля / Н. В. Нагайцева // Теоретические и практические аспекты развития научной мысли в современном мире : сборник статей Международной научно-практической конференции, Новосибирск, 08 сентября 2016 года. – Новосибирск: Общество с ограниченной ответственностью "ОМЕГА САЙНС", 2016. – С. 15-18.
276. Галатонова, Я. А. Ценные и токсичные элементы-примеси в углях Сахалинского угольного бассейна / Я. А. Галатонова // Проблемы геологии и освоения недр : Труды XXIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 120-летию со дня рождения академика К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения профессора К.В. Радугина, Томск, 08–12 апреля 2019 года. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2019. – С. 34-35.
277. Джумаян, Н. Р. Токсичные элементы и технологически вредные компоненты в углях Мугунского месторождения (Иркутский бассейн) / Н. Р. Джумаян, А. В. Наставкин // Проблемы социально-экономической географии и природопользования : Материалы Всероссийской научной конференции, Ростов-на-Дону - Таганрог, 01 декабря 2017 года. – Ростов-на-Дону - Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2017. – С. 167-169.
278. Малютина, М. А. Токсичные и малые компоненты в балансовых запасах угля и товарной продукции поля шахты «Трудовская» / М. А. Малютина, В. В. Черняева // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов : збірка доповідей XXI Всеукраїнської наукової конференції аспірантів і студентів : присвячується 90-річчю Донецького національного технічного університету, Дню Довкілля, Міжнародному року хімії, Донецьк, 12–14 апреля 2011 года. – Донецьк: Донецкий национальный технический университет, 2011. – С. 142-143.
279. Mutuku, J. K., Lee, Y. -, Huang, B. -, Chen, W. -, & Hou, W. -. (2021). Assessment of the emission factors for potentially toxic elements from coal-fired boilers and sintering furnaces in a steel production plant. *Science of the Total Environment*, 792 doi:10.1016/j.scitotenv.2021.148329
280. Мелентьев, Г. Б. Угольное сырьё и отходы его переработки как источник промышленно ценных и токсичных элементов-примесей: состояние изученности и перспективы комплексного использования в интенсификации и экологизации углепотребления. / Г. Б. Мелентьев, Е. Н. Малинина // Экология промышленного производства. – 2008. – № 3. – С. 41-53.
281. Галюк, С. В. Геохимическая классификация элементов. История и современный взгляд / С. В. Галюк // Разведка и охрана недр. – 2019. – № 9. – С. 20-26.

282. Инструкция по изучению и оценке попутных твердых полезных ископаемых и компонентов при разведке месторождений угля и горючих сланцев. – М.: Наука, 1987. – 136 с.

283. Власов, П. А. Закономерности накопления и распределения хрома в углях и отходах углеобогащения Донбасса / П. А. Власов // Наукові праці УкрНДМІ НАН України. – 2009. – № 4. – С. 118-125.

284. Лаврик, Н. А. Микроминеральная составляющая бурых углей и золы Ушумунского и Сутарского месторождений (Юг Дальнего Востока) и перспективы использования / Н. А. Лаврик, Н. М. Литвинова // Вестник Забайкальского государственного университета. – 2015. – № 3(118). – С. 38-47.

285. Волкова, Т. П. Распределение токсичных элементов в угольных пластах шахты "Южно-Донбасская № 3" / Т. П. Волкова, П. А. Власов, Н. А. Дуброва // Наукові праці УкрНДМІ НАН України. – 2010. – № 6. – С. 216-233.

286. Распределение сульфидных элементов в углях и отходах углеобогащения Донецко-Макеевского угленосного района / Т. П. Волкова, П. А. Власов, О. Л. Шалованов, А. Л. Костюченко // Наукові праці УкрНДМІ НАН України. – 2009. – № 5-2. – С. 287-304.

287. Кизильштейн, Л. Я. Элементы-примеси и экологические проблемы угольной энергетики / Л. Я. Кизильштейн, С. В. Левченко // Теплоэнергетика. – 2003. – № 12. – С. 14-19.

288. Wagner, N. J., Mokwena, M. L., & Kolker, A. (2021). Occurrence and probable source of chromium enrichment in permian coals, south africa. South African Journal of Geology, 124(3), 611-626. doi:10.25131/sajg.124.0013

289. Islam, N., Rabha, S., Subramanyam, K. S. V., & Saikia, B. K. (2021). Geochemistry and mineralogy of coal mine overburden (waste): A study towards their environmental implications. Chemosphere, 274 doi:10.1016/j.chemosphere.2021.129736

290. Фозилов, Д. Н. Элементы-примеси в углях каменноугольного месторождения Фан-Ягноб / Д. Н. Фозилов, Б. А. Алидодов // Известия Академии наук Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. – 2017. – № 2(167). – С. 101-110.

291. Singh, V., & Mishra, V. (2021). Microbial removal of cr (VI) by a new bacterial strain isolated from the site contaminated with coal mine effluents. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(5) doi:10.1016/j.jece.2021.106279

292. Манило, М. В. Сравнительное изучение адсорбции Cr(III) углеродными нанотрубками и активными углями / М. В. Манило, З. З. Чома, Ш. Барань // Коллоидный журнал. – 2017. – Т. 79. – № 2. – С. 158-165. – DOI 10.7868/S0023291217020057.

293. Shimizu, R., Masaki, H., & Yasuike, S. (2021). Simple and rapid quantification of chromium, arsenic, and selenium in bituminous coal samples using a desktop energy dispersive X-ray fluorescence analyzer. Applied Radiation and Isotopes, 176 doi:10.1016/j.apradiso.2021.109877

294. Юдович, Я. Э. Мышьяк в углях / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис ; Я. Э.

Юдович, М. П. Кетрис. – Сыктывкар. : Геопринт, 2004. – 106 с. – (Программы фундаментальных исследований Российской академии наук. Отчетная серия / Упр. отд-ние, Коми науч. центр, Ин-т геологии).

295. Stasiuk, L. D., Goodarzi, F., & Bagheri-Sadeghi, H. (2006). Petrology, rank and evidence for petroleum generation, upper triassic to middle jurassic coals, central alborz region, northern iran. *International Journal of Coal Geology*, 67(4), 249-258. doi:10.1016/j.coal.2005.11.002

296. Zhang, W., Hou, E., Yang, J., Li, H., & Huan, B. (2019). Study on vanadium-molybdenum-selenium and other associated elements in stone coal. *Xiyou Jinshu/Chinese Journal of Rare Metals*, 43(10), 1092-1102. doi:10.13373/j.cnki.cjrm.XY18110001

297. Hower, J. C., Fu, B., & Dai, S. (2020). Geochemical partitioning from pulverized coal to fly ash and bottom ash. *Fuel*, 279 doi:10.1016/j.fuel.2020.118542

298. Phougat, N. (2020). Arsenic induced toxicity and its remediation. *Water and Energy International*, 62r(12), 51-61

299. Pan, J., Zhou, C., Zhang, N., Liu, C., Tang, M., Cao, S..(2020). Arsenic in coal: Modes of occurrence and reduction via coal Preparation—a case study. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 40(11), 766-779. doi:10.1080/19392699.2017.1411348

300. Liu, S., Wu, B., Seddique, A. A., Zhang, H., Zhu, A., Liu, J., & Shi, X. (2020). Distribution, sources and chemical screening-level assessment of toxic metals in the northern bay of bengal, bangladesh. *Marine Pollution Bulletin*, 150 doi:10.1016/j.marpolbul.2019.110676

301. Wang, T., Yang, Q., Wang, Y., Wang, J., Zhang, Y., & Pan, W. -. (2020). Arsenic release and transformation in co-combustion of biomass and coal: Effect of mineral elements and volatile matter in biomass. *Bioresource Technology*, 297 doi:10.1016/j.biortech.2019.122388

302. Howladar, M. F., Hashan, M., Rahman, M. M., Al Numanbakth, M. A., Sohail, M. A., & Shine, F. M. M. (2020). The quality of imported coal and its impact on environmental degradation. *Environment, Development and Sustainability*, 22(1), 251-263. doi:10.1007/s10668-018-0197-9

303. Cannon H. L. Geochemical relations of zink-bearing-peat to the Lockport dolomite, Orleans County, New-York //U. S. Geol. Surv. Bull., 1955. № 1000-D. P. 109— 185

304. Andrews M . J., Fuge R. Cupriferous bogs of the Coed y Brenin area, North Wales and their significance in mineral exploration // *Appl. Geochem.*, 1986. Vol. I. P. 519-525.

305. Факторы, влияющие на формирование трещиноватости углей / А. Д. Маусымбаева, А. Амангелдіқызы, В. С. Портнов, С. Б. Иманбаева // *Труды университета*. – 2019. – № 3(76). – С. 55-59.

306. Cheng, W., Yang, R. .-, Zhang, Q., Cui, Y. .-, & Gao, J. .-. (2013). Distribution characteristics, occurrence modes and controlling factors of trace elements in late permian coal from bijie city, guizhou province. *Meitan Xuebao/Journal of the China Coal Society*, 38(1), 103-113.

307. Flues, M., Sato, I. M., Scapin, M. A., Cotrim, M. E. B., & Camargo, I. M. C. (2013). Toxic elements mobility in coal and ashes of figueira coal power plant, brazil. *Fuel*, 103, 430-436. doi:10.1016/j.fuel.2012.09.045

308. Радиоактивные элементы (U, Th) в углях / С. И. Арбузов, А. В. Волостнов, В. С. Машенькин, В. И. Рыбалко // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека : Материалы IV Международной конференции, Томск, 04–08 июня 2013 года. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2013. – С. 56-62.

309. Арбузов, С. И. Геохимия радиоактивных элементов : учебное пособие для вузов / С. И. Арбузов, Л. П. Рихванов ; Томский политехнический университет. – Томск : Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2009. – 300 с. – ISBN 978-5-98298-567-5.

310. Arbuzov, S. I., Rikhvanov, L. P., Volostnov, A. V., & Varlachev, V. A. (2005). Radioactive elements in paleozoic coals of siberia. *Geokhimiya*, 43(5), 527-541.

311. Соединения урана и тория в углях и торфах Северной Азии / С. И. Арбузов, С. Г. Маслов, А. В. Волостнов [и др.] // Химия твердого топлива. – 2012. – № 1. – С. 55.

312. Арбузов, С. И. Радиохимическая характеристика углей Северной Азии / С. И. Арбузов, А. В. Волостнов, В. С. Машенькин // Энергетик. – 2010. – № 3. – С. 02-08.

313. Садовская, О. В. Радиоактивность каменных углей. Пути поступления радионуклидов в окружающую среду при сжигании углей на тепловых электростанциях / О. В. Садовская, А. В. Синицкая // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2011. – № 10(57). – С. 67-71.

314. Demir, I., & Kursun, I. (2012). Investigation of radioactive content of manisa-soma and istanbul-agacli coals (turkey). *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 48(2), 341-353. doi:10.5277/ppmp120202

315. Pak, Y. N., Pak, D. Y., Ponomaryova, M. V., Baizbayev, M. B., & Zhelayeva, N. V. (2018). Radioactivity of coal and its combustion wastes. *Coke and Chemistry*, 61(5), 188-192. doi:10.3103/S1068364X1805006X

316. Pehlivanli, B. Y., Koc, S., Sari, A., & Engin, H. (2014). Factors controlling low uranium and thorium concentrations in the çayirhan bituminous shales (ÇBS) in the beypazari (ankara) area, turkey. *Acta Geologica Sinica*, 88(1), 248-259. doi:10.1111/1755-6724.12195

317. Jamison, R. (2014). Thorium: Chemical properties, uses and environmental effects. *Thorium: Chemical properties, uses and environmental effects* (pp. 1-250)

318. Крылов, Д. А. Оценка содержания радиоактивных элементов в углях и продуктах их сжигания / Д. А. Крылов, Г. П. Сидорова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2015. – № 7. – С. 369-376.

319. Bielowicz, B. (2017). The content of radioactive elements in the polish lignite and its ashes. Paper presented at the International Multidisciplinary Scientific

GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM, , 17(11) 597-604. doi:10.5593/sgem2017/11/S01.075

320. Shen, Y., Guo, Y., Li, Z., Wei, X., Xue, L., & Liu, J. (2017). Distribution of radioactive elements (U, th) in the upper paleozoic coal-bearing strata of the eastern ordos basin. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 157, 1130-1142. doi:10.1016/j.petrol.2017.08.032

321. Yang, T., Shen, Y., Qin, Y., Jin, J., Zhang, Y., Tong, G., & Liu, J. (2021). Distribution of radioactive elements (th, U) and formation mechanism of the bottom of the lopingian (late permian) coal-bearing series in western guizhou, SW china. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 205 doi:10.1016/j.petrol.2021.108779

322. Геохимия урана в процессах выветривания и гидрогенного рудообразования / Н. А. Росляков, С. М. Жмодик, В. Д. Страховенко, Ю. С. Восель // *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири*. – 2014. – № S3-2. – С. 97-102.

323. Barsan, G., Mares, J., Margin, C., Mosteanu, D. E., & Carutasu, V. (2018). Coal radioactivity and the impact of mine exploitation on environment in the sarmasag quarry, romania. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 19(3), 1249-1260

324. Крещик, Е. А. Радиоактивные элементы и ртуть в углях Харанорского месторождения / Е. А. Крещик // *Проблемы геологии и освоения недр : Труды XVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири, Томск, 02–07 апреля 2012 года*. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2012. – С. 567-568.

325. Кетрис, М. П. Проблема ртути в углях / М. П. Кетрис, Я. Э. Юдович // *Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН*. – 2004. – № 10(118). – С. 6-13.

326. Юдович, Я. Э. Ртуть в углях – серьезная экологическая проблема / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис // *Биосфера*. – 2009. – Т. 1. – № 2. – С. 237-247.

327. Шпирт, М. Я. Особенности накопления ртути в нефтях, углях и продуктах их переработки / М. Я. Шпирт, С. А. Пуланова // *Химия твердого топлива*. – 2011. – № 5. – С. 42-49.

328. Амангельдыкызы, А. Ртуть в углях Шубаркольского месторождения / А. Амангельдыкызы // *Проблемы геологии и освоения недр : Труды XXIV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 75-летию Победы в Великой Отечественной войне, Томск, 06–10 апреля 2020 года*. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2020. – С. 9-10.

329. Экогеохимия ртути в почвах и углях юга Кузбасса / Н. А. Осипова, С. И. Арбузов, Е. В. Ткачева [и др.] // *Безопасность в техносфере*. – 2018. – Т. 7. – № 1. – С. 20-26. – DOI 10.12737/article_5b5efdbcbdf5b3.43042870.

330. Геохимия ртути в углях Сибири / С. А. Арбузов, Н. А. Осипова, Ю. П.

Зайцева, Е. В. Белая // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты : Сборник трудов Второго международного симпозиума, Новосибирск, 21–25 сентября 2015 года. – Новосибирск: Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН, 2015. – С. 27-31.

331. Levin, L. (2014). Mercury in the environment. *Mercury control: For coal-derived gas streams* (pp. 3-11) doi:10.1002/9783527658787.ch1

332. Song, D., Chunhui, L. I., Song, B., Yang, C., & Yunbo, L. I. (2017). Geochemistry of mercury in the permian tectonically deformed coals from peigou mine, xinmi coalfield, china. *Acta Geologica Sinica*, 91(6), 2243-2254. doi:10.1111/1755-6724.13461

333. Kostova, I., Hower, J. C., Apostolova, D., & Wei, Q. (2020). Concentration, distribution, and mode of occurrence of mercury in bulgarian high-sulphur coals. Paper presented at the *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, , 609(1) doi:10.1088/1755-1315/609/1/012043

334. Zhang, L., Daukoru, M., Torkamani, S., Wang, S., Hao, J., & Biswas, P. (2013). Measurements of mercury speciation and fine particle size distribution on combustion of china coal seams. *Fuel*, 104, 732-738. doi:10.1016/j.fuel.2012.06.069

335. Каренов Р.С. Перспективы снижения негативного воздействия угольной промышленности на экологию Карагандинской области // Вестник КарГУ. Сер. Экономика. — 2006. — № 2(42). — С. 23-32.

336. Каренов Р.С. Эколого-экономические проблемы в условиях рынка: (на материалах горной промышленности). — Алматы: Гылым, 1998. — 304 с.

337. Красавин А.П. Защита окружающей среды в угольной промышленности. — М.: Недра, 1991. — 221 с.

338. Britt E. Erickson. From coal, a new source of rare earths. U.S. efforts to extract valuable el-ements from coal waste surge. July 8, 2018. Appeared in volume 96, issue 28., <https://cen.acs.org/materials/inorganic-chemistry/coal-new-source-rare-earth/96/i28>

339. Кажумуханова М. З. Элементы-примеси в угольных месторождениях Казахстана / М. З. Кажумуханова ; науч. рук. С. И. Арбузов // Проблемы геологии и освоения недр : труды XIX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 70-летию Победы советского народа над фашистской Германией, Томск, 6-10 апреля 2015 г. : в 2 т. — Томск : Изд-во ТПУ, 2015. — Т. 1. — [С. 105-106].

340. Sun S.-s. and McDonough W. F., Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: im-plications for mantle composition and processes. Geological Society, London, Special Pub-lications 1989; v. 42; p. 313-345 doi:10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19

341. Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Бериллий № 114 (Разработаны: ФГБУ «ВИМС». Исполнители: Куприянова И.И., Рябцев В.В., Королева Н.Л., Игневская Л.В., Лихникевич Е.Г., Россман Г.И., Томашев А.В. Научный редактор: Быховский Л.З. Редактор: Спорыхина Л.В.) ФГБУ ВИМС, Москва, 2016

342. Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Ванадий № 115 (Разработаны: ФГУП «ИМГРЭ». Исполнители: Поликашина Н.С., Зуева Т.И. Научный редактор: Быховский Л.З. Редакторы: Тигунов Л.П., Спорыхина Л.В.) ФГБУ ВИМС, Москва, 2016

343. Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Галлий № 116 (Разработаны: ФГУП «ИМГРЭ». Исполнители: Волкова Н.М., Зуева Т.И. Научный редактор: Быховский Л.З. Редактор: Спорыхина Л.В.) ФГБУ ВИМС, Москва, 2016

344. Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Германий № 117 (Разработаны: ФГУП «ИМГРЭ». Исполнители: Фарфель Р.К., Усова Т.Ю., Лючарев Д.С.

345. Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Индий № 118 (Разработаны: ФГУП «ИМГРЭ». Исполнители: Зуева Т.И., Волкова Н.М. Научный редактор: Быховский Л.З. Редактор: Спорыхина Л.В.) ФГБУ ВИМС, Москва, 2016

Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Иттрий и лантаноиды № 120 (Разработаны: ФГБУ «ВИМС», ФГУП «ИМ-ГРЭ». Исполнители: Усова Т.Ю. (ФГУП «ИМГРЭ»), Рябцев В.В., Россман Г.И., Королева Н.Л. (ФГБУ «ВИМС»). Научный редактор: Быховский Л.З.) ФГБУ ВИМС, Москва, 2016

346. Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Кадмий № 119 (Разработаны: ФГУП «ИМГРЭ». Исполнитель: Волкова Н.М. Научный редактор: Быховский Л.З. Редактор: Спорыхина Л.В.) ФГБУ ВИМС, Москва, 2016 46.

347. Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Литий № 121 (Разработаны: ФГУП «ИМГРЭ». Исполнители: Михеева Е.Д., Комин М.Ф., Торицова М.В. Научный редактор: Быховский Л.З. Редактор: Спорыхина Л.В.) ФГБУ ВИМС, Москва, 2016 47.

348. Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Ниобий и тантал № 122 (Разработаны: ФГБУ «ВИМС». Исполнители: Потанин С.Д., Архангельская В.В., Игневская Л.В., Королева Н.Л., Лихникевич Е.Г., Россман Г.И. Научный редактор: Быховский Л.З. Редактор: Спорыхина Л.В.) ФГБУ ВИМС, Москва, 2016 48.

349. Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Рений № 123 (Разработаны: ФГУП «ИМГРЭ». Исполнитель: Ключарев Д.С. Научный редактор: Быховский Л.З. Редактор: Спорыхина Л.В.) ФГБУ ВИМС, Москва, 2016 49.

350. Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Рубидий и цезий № 124 (Разработаны: ФГУП «ИМГРЭ». Исполнители: Михеева Е.Д., Торицова М.В. Научный редактор: Быховский Л.З. Редактор: Спорыхина Л.В.) ФГБУ ВИМС, Москва, 2016 50.

351. Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Селен № 125 (Разработаны: ФГУП «ИМГРЭ».

Исполнители: Фарфель Р.И., Ключарев Д.С. Научный редактор: Быховский Л.З. Редактор: Спорыхина Л.В.) ФГБУ ВИМС, Москва, 2016 51.

352. Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Скандий № 126 (Разработаны: ФГУП «ИМГРЭ». Исполнитель: Поликашина Н.С. Научный редактор: Быховский Л.З. Редактор: Тигунов Л.П.) ФГБУ ВИМС, Москва, 2016 52.

353. Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Стронций № 127 (Разработаны: ФГУП «ИМГРЭ». Исполнитель: Левченко Е.Н. Научный редактор: Быховский Л.З. Редактор: Спорыхина Л.В.) ФГБУ ВИМС, Москва, 2016

354. Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Таллий № 128 (Разработаны: ФГУП «ИМГРЭ». Исполнители: Гулевская Г.С., Ключарев Д.С. Научный редактор: Быховский Л.З. Редактор: Спорыхина Л.В.) ФГБУ ВИМС, Москва, 2016

355. Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Теллур № 129 (Разработаны: ФГУП «ИМГРЭ». Исполнители: Фарфель Р.И., Ключарев Д.С. Научный редактор: Быховский Л.З. Редактор: Спорыхина Л.В.) ФГБУ ВИМС, Москва, 2016

356. Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Цирконий и гафний № 130 (Разработаны: ФГУП «ИМГРЭ», ФГБУ «ВИМС». Исполнители: Левченко Е.Н., Архипова Н.А., Калиш Е.А. (ФГУП «ИМГРЭ»), Ремизова Л.И., Россман Г.И., Королева Н.Л., Чеботарева О.С. (ФГБУ «ВИМС») Научный редактор: Быховский Л.З. Редактор: Спорыхина Л.В.) ФГБУ ВИМС, Москва, 2016 55.

357. Daniel A. Laudal, Steven A. Benson, Raymond Shane Addleman, Daniel Palo Leaching behavior of rare earth elements in fort union lignite coals of North America. *International Journal of Coal Geology* 191 (2018) 112–124

358. Schnell, H., 2009. Uranium from unconventional sources. Technical Meeting On Uranium from Unconventional Resources, 4–6 November. IAEA Headquarters, Vienna, Austria

359. Semenova S.A. , Fedorova N.I. Utilization of Naturally Oxidized Kuznetsk Basin Coal (Koks i Khimiya, 2012, No. 1, pp. 45–47)

360. Seredin V.V., Finkelman R.B. Metalliferous coals: a review of the main genetic and geo-chemical types (*Int. J. Coal Geol.*, 2008, v. 76, p. 253—289)

361. Klyucharev D. S., Volkova N. M., Komyn M. F. The problems associated with using non-conventional rare-earth minerals., *Journal of Geochemical Exploration* 133 (2013) 138–148; Ключарев Д. С., Соесоо Алвар. Рудное будущее горючих сланцев (*Ore Future of Combustible Shales*), Разведка и охрана недр., М., 2019. № 1., С. 57-62.

362. Yohe G. R. Oxidation of coal (Illinois State Geological Survey Report of Investigations 207 Urbana, Illinois 1958)

363. Zhe Yang, Yilian Li, Yu Ning, Sen Yang, Ye Tang, Yangyang Zhang, Xianbo Wang. Ef-fects of oxidant and particle size on uranium leaching from coal

ash. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (2018) 317:801–810.,
<https://doi.org/10.1007/s10967-018-5963-5>

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

МЕЖРЕГИОНАЛЬНЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ «ЦЕНТРКАЗНЕДРА»



АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательских работ

Амангелдіқызы Алтынай

Комиссия в составе: председатель (Маукулов Н.У., руководитель департамента); члены комиссии: (Жунусов А.Ж., зам. руководителя департамента, Кенжебаева Г.Б., руководитель отдела минерально-сырьевой базы, гидрогеологии и опасных геологических процессов); составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Исследование распространенности редкоземельных металлов в углях главных угольных бассейнов Центрального Казахстана», выполняемой под руководством, доктора технических наук, профессора кафедры Геологии и разведки месторождений полезных ископаемых Портнова В.С. и доктора геолого-минералогических наук, доцента кафедры Геологии и разведки месторождений полезных ископаемых Серых В.И., представленной на соискание ученой степени доктора PhD внедряются в организацию для использования научных результатов, которые направлены на выявление закономерностей распространения и особенностей геохимической специализации углей Центрального Казахстана; основных геологических факторов влияющих на накопление элементов-примесей; выявление минеральных форм нахождения редких элементов в углях на примере Шубаркольского месторождения; при эффективности проведения прогнозно-поисковых работ на угольные месторождения в Центрально-Казахстанском регионе в виде: установленных закономерностей распространения элементов-примесей и особенностей геохимической специализации углей Центрального Казахстана.

Научная новизна полученных результатов заключается в установлении закономерностей распространения элементов-примесей и особенностей геохимической специализации углей Центрального Казахстана; основных геологических факторов влияющих на накопление элементов-примесей; выявление минеральных форм нахождения редких элементов в углях на примере Шубаркольского месторождения. Научно-технический эффект результатов направлен на улучшение организации прогнозно-поисковых работ как в пределах угленосных отложений, так и в структурах обрамления, которые позволяют решить задачи по реконструкции палеообстановки формирования угленосных формаций и оценить экологическую безопасность. Научные выводы обладают актуальностью, научной новизной и представляют практический интерес.

Данный акт не является документом для предъявления каких-либо финансовых претензий по факту внедрения научных результатов диссертационной работы Амангелдіқызы А.

Председатель
Члены комиссии

Маукулов Н.У.
Жунусов А.Ж.
Кенжебаева Г.Б.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

УТВЕРЖДАЮ
Директор ТОО «Геотек»
Мынбаев М.Б.
«___» _____ 2021 г.



Акт

о внедрении результатов научно-исследовательских работ

Настоящим подтверждаем, что результаты диссертационного исследования Амангелдіқызы А. по теме: **«Исследование распространенности редкоземельных металлов в углях главных угольных бассейнов Центрального Казахстана»**, выполненного в Карагандинском техническом университете, обладают актуальностью, новизной и представляют практический интерес.

Стоимостью Без стоимости.

Внедрены в ТОО «Геотек».

1. Вид внедренных результатов: методика проведения исследований по определению геохимических особенностей углей.

2. Характеристики масштаба внедрения: Единичное.

3. Форма внедрения: Техническая документация.

4. Новизна результатов научно-исследовательских работ заключается в установленных геологических факторах влияющих на накопление элементов-примесей в углях, закономерностей распределения в них элементов-примесей, минеральных формах их нахождения;

5. Внедрены

- в промышленное производство: для эффективности проведения геологоразведочных работ на угольных месторождениях;
- в проектные работы: для использования информации.

От ВУЗа:

и.о.зав. кафедрой

ГРМПИ,

PhD Исатаева Ф.М.



Докторант КарТУ

Амангелдіқызы А.



от Предприятия

директор ТОО

«Геотек»

Мынбаев М.Б.



ПРИЛОЖЕНИЕ 3



Утверждаю
Руководитель департамента
МД «ЦЕНТРКАЗНЕДРА»
Н.У. Маукулов
2021г.
г. Караганда

ПРОТОКОЛ

технического совещания
по рассмотрению результатов научно-исследовательской работы
соискателя ученой степени доктора PhD
Амангелдіқызы Алтынай

Присутствовали:

от МД «ЦЕНТРКАЗНЕДРА»:

Руководитель департамента – Н.У. Маукулов;
зам. рук. департамента – А.Ж. Жунусов;
руководитель отдела минерально-сырьевой базы, гидрогеологии и
опасных геологических процессов – Кенжебаева Г.Б.,

от КарТУ:

д.т.н., профессор кафедры ГРМПИ – В.С. Портнов;
ст. преп. кафедры ГРМПИ – Амангелдіқызы А.;
преп. кафедры ГРМПИ – Аскарова Н.С.;
докторант 3 курса ГРМПИ – Иманбаева С.Б..

Рассмотрены геохимические особенности и закономерности распространения элементов-примесей в углях Шубаркольского месторождения, их минеральные формы нахождения в углях и вмещающих породах.

Степень обоснованности и достоверности научных результатов и выводов, сформулированных в научной работе, подтверждаются согласованностью всех результатов, полученных как расчетным, так и опытным путем. Научная работа написана на основе результатов исследований, полученных с использованием лабораторного оборудования АО «Шубарколь Комир» и ТПУ (МИНОЦ "Урановая геология"). Работа содержит совокупность новых научных результатов, имеющих внутреннее единство и свидетельствующих о личном вкладе соискателей в развитие отечественной науки. Основные научные результаты работы достаточно полно опубликованы в зарубежных научных изданиях, индексируемые базами Scopus, Web of Science, Clarivate Analytics, имеющие не нулевой импакт-фактор, а также в журналах, рекомендованных КОКСОН МОН РК.

Результаты научной работы являются новыми. Соискателями были проведены комплексные геолого-геохимические исследования углей

месторождения Шубарколь, исследованы совокупность геологических факторов влияющих на накопление и распределение химических элементов в углях, включая изучение их минеральных форм нахождения, которые являются основой для организации прогнозно-поисковых работ как в пределах угленосных отложений, так и в структурах обрамления, которая позволит решить задачи по реконструкции палеообстановки формирования угленосных формаций и оценить экологическую безопасность. Научно-технический эффект состоит в том, что установленные закономерности распространения и минеральные формы нахождения элементов примесей позволят повысить эффективность технологического процесса обогащения угля.

Получены следующие результаты о закономерностях распределения и минеральных формах нахождения элементов-примесей в углях Шубаркольского месторождения:

1. Для углей Шубаркольского месторождения установлен литофильно-халькофильный тип специализации, угли специализированы на Ba, U, Au, Yb, Cd, La, Nb, Hg, Se, Sc, Sr, Zn. Такой тип специализации углей согласуется с общими геохимическими особенностями вулканогенных и плутоногенных образований и связанных с ними проявлений и месторождений в обрамлении бассейна угленакопления. Определенный отпечаток на геохимический облик Шубаркольских углей нанесли процессы гипергенного окисления углей, которые обусловили накопления в углях в зонах выхода под наносы U, Th, REE, Sc, Hf и др.;

2. Определено, что вынос осадков в бассейн формирования Шубаркольского месторождения из массивов обрамляющие территорию изучения – массивы горных пород Кокчетавского поднятия на севере и северо-западе, Каптыадырские, Арганатинские и Улутауские горы на западе, которые слагают цепь Кокчетав-Северо-Тянь-Шаньского древнего складчатого сооружения и Центрально-Казахстанский (девонский) вулканоплутонический пояс на востоке происходили за счет тектонических процессов в мезозой-кайнозойское время, которые периодически активировались в ответ на коллизионные события, с активными позднекайнозойскими тектоническими фазами, связанными с Индо-Евразийской коллизией. Данные структуры являются одним из источников высоких содержаний элементов-примесей в углях на участках месторождения Шубарколь, по скольку выделяются концентрации отдельных элементов (U, Th, Ba) или элементов сидерофильной группы (Zr, Ce, Sc, Zn и Sr).

3. В Шубаркольском месторождении гипергенное окисление угольных пластов на выходах на дневную поверхность или под наносы проявленное преимущественно на Восточном участке сопровождается накоплением урана. Содержание урана превышает 100 г/т, а в отдельных случаях достигает 0,3 %. Все выявленные повышенные концентрации металла связаны с наложенными процессами. Высокие его концентрации приурочены к участкам окисленных

выветрелых углей. Гипергенное окисление углей сопровождается накоплением и других редких элементов-примесей. В окисленных углях Восточного участка Шубаркольского месторождения вместе с ураном накапливается Sc, Cr, Zn, Zr, Ba, REE, Sr реже Co, Cs, Au, Sb. Образование гипергенных эпигенетических аномалий предполагает наличие на территории источников привноса урана. Таковыми для данного месторождения являются кислые и субщелочные разности гранитоидов по южной и юго-восточной части обрамления бассейна с которыми связаны многочисленные проявления и ториевые радиогеохимические аномалии;

4. Высокие концентрации редких и редкоземельных элементов установлены в окисленных углях Шубаркольского месторождения. Так, в частных пробах окисленного угля Sc- 39.67 г/т; Hf- 6.28 г/т; Zr- 269 г/т; Nb- 9.9 г/т; Ta- 1.18 г/т; La - 205 г/т, для Ce- 644 г/т, для Sm - 227 г/т, для Eu - 79 г/т, для Tb - 97 г/т, для Yb - 358 г/т, для Lu - 59 г/т. Аномально высокие концентрации приурочены к аржиллитам Sc- 289.49 г/т; Zr- 319 г/т; для Sm - 337 г/т, для Eu - 123 г/т, для Tb - 160 г/т, для Yb - 523 г/т, для Lu - 102 г/т.

5. Минеральные формы установлены для некоторых редких элементов: минеральное вещество обычно бедно Sc, в аномально содержащих Sc углях редко встречаются минералы, обогащенные Sc. Обнаружены неидентифицированные минералы сложного состава (Si – Al – Ca – Zr – Sc – Ti – O); минеральных фаз с присутствием Hf не обнаружено, однако имеются минеральные включения сложного состава (Al-Si-Zr-K-Ca-Sc-Ti) с присутствием его аналога Zr в углях, а также обнаружено наличие мелких зерен циркона, и оксидов титана. Единичные содержащие РЗЭ минералы микронной размерности. Куларит? выявлен в пробе окисленного угля. Так же в пробе окисленного угля в количествах, не превышающих первые проценты обнаружена дифференцированная микроминеральная фаза сидерофильного Fe и индивидуального РЗЭ-Nd.

6. Установлено что окисленные угли Шубаркольского месторождения имеют Н-тип распределения РЗЭ, отличающийся аномальными по содержанию РЗЭ и относительным накоплением тяжелых лантаноидов, поэтому величина нормированного отношения $La/Yb < 1$, который происходит при длительной разгрузке в торфяник углекислых вод с повышенными содержаниями тяжелых лантаноидов с последующим связыванием РЗЭ органическим веществом торфа, Рядовые неокисленные угли относятся к L-типу, отличающемуся относительным обогащением легкими лантаноидами, формирование которого связано с привносом РЗЭ в бассейны угленакопления в основном в составе глинистых минералов и LREE-фосфатов.

Выступили:

В процессе обсуждений выступили: Н.У. Маукулов и Портнов В.С.

Постановили:

Научные результаты исследований Амангелдіқызы Алтынай представляет собой квалифицированный труд и заслуживает положительной

оценки, является актуальным, законченным исследованием, имеет теоретическую и практическую ценность, соответствует требованиям, предъявляемым для соискания ученой степени доктора PhD по специальности 6D070600 «Геология и разведка месторождений МПИ».

Визы:

Маукулов Н.У.

Жунусов А.Ж.

Кенжебаева Г.Б.

Портнов В.С.

Амангелдіқызы А.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

исследования проб угля методом инструментального нейтронно-активационного анализа в лаборатории радиационного контроля
 "Национального исследовательского Томского политехнического университета". Аттестат аккредитации № RA.RU.21A527 выдан 27 мая 2015 г.
 г. Томск
 от 13.03.2019 г.
 ПРОТОКОЛ №173-03

№ п/п	Шифр	Sm	Ce	Ca	Lu	U	Th	Cr	Yb	Au	Hf	Ba	Sr	Nd	As	Ag	Br	Cs	Tb	Sc	Rb	Fe	Zn	Ta	Co	Na	Eu	La	Sb
1	Уголь неок.	0,565	8,25	0,134	0,052	0,219	0,480	2,72	0,394	<0,002	0,194	53,2	21,7	2,713	0,813	<0,5	2,007	0,371	0,067	0,717	1,85	0,154	21,80	<0,01	3,86	0,071	0,116	2,036	0,069
2	Уголь неок.	0,391	6,92	0,133	0,058	0,192	0,485	2,29	0,430	0,006	0,205	81,7	21,5	3,134	2,016	<0,5	0,992	0,002	0,048	0,976	<3	0,298	12,01	<0,01	4,30	0,060	0,063	1,654	0,061
3	Уголь неок.	0,560	8,17	0,127	0,048	0,220	0,516	2,40	0,372	<0,002	0,161	57,5	17,8	2,999	0,980	<0,5	2,136	0,513	0,084	0,679	1,47	0,183	45,32	0,021	3,55	0,073	0,091	2,192	0,073
4	Уголь неок.	0,688	12,83	0,159	0,056	0,342	0,683	5,29	0,845	<0,002	0,344	174,8	89,4	4,900	1,010	<0,5	0,789	0,246	0,070	1,299	0,87	0,110	34,31	<0,01	1,34	0,059	0,125	2,835	0,107
5	Уголь неок.	1,019	16,93	0,275	0,118	0,728	1,955	7,06	0,489	0,001	1,140	170,9	73,2	6,474	1,197	<0,5	1,198	1,473	0,183	3,367	0,88	0,266	14,95	0,080	2,82	0,071	0,249	4,933	0,174
6	Уголь неок.	0,790	12,38	0,163	0,058	0,341	0,700	4,78	0,486	<0,002	0,332	231,6	113,2	5,585	0,962	<0,5	0,909	0,244	0,091	1,381	0,68	0,108	18,22	<0,01	1,44	0,058	0,157	3,093	0,070
7	Уголь неок.	0,733	10,58	0,194	0,083	0,499	1,083	4,39	0,649	<0,002	0,542	165,7	79,2	3,762	1,249	<0,5	0,941	0,593	0,107	1,947	3,17	0,105	17,62	0,130	1,36	0,064	0,128	2,916	0,158
8	Уголь неок.	0,409	5,48	0,114	0,064	0,131	0,269	1,11	0,455	<0,002	0,123	27,2	24,4	1,628	1,643	<0,5	1,490	0,151	0,095	0,593	<3	0,235	16,42	<0,01	5,61	0,066	0,082	1,362	0,051
9	Уголь неок.	1,174	15,78	0,266	0,120	0,586	1,402	6,92	0,845	<0,002	0,638	50,2	30,9	4,347	4,572	<0,5	2,246	1,669	0,188	1,992	9,63	0,584	96,72	0,055	33,3	0,082	0,242	4,996	0,124
10	Уголь неок.	0,414	7,02	0,121	0,065	0,256	0,539	2,01	0,506	<0,002	0,273	35,9	29,9	3,151	1,724	<0,5	0,832	0,330	0,066	1,009	1,72	0,174	12,17	0,030	3,62	0,048	0,079	2,087	0,096
11	Уголь неок.	0,256	4,65	0,126	0,048	0,143	0,430	3,61	0,362	<0,002	0,171	60,1	<40	2,013	1,133	<0,5	1,052	0,074	0,039	0,714	0,23	0,141	12,55	<0,01	1,03	0,058	0,041	1,358	0,083
12	Уголь неок.	0,451	8,81	0,158	0,058	0,216	0,409	1,79	0,483	<0,002	0,217	297,4	102,4	5,467	1,363	<0,5	1,012	0,100	0,082	1,204	<3	0,181	10,09	<0,01	1,13	0,066	0,091	2,630	0,091
13	Уголь неок.	0,782	12,52	0,214	0,093	0,524	1,452	4,87	0,737	<0,002	0,596	170,7	78,9	5,030	1,521	<0,5	0,876	0,753	0,080	2,158	4,24	0,211	11,76	<0,01	1,96	0,063	0,171	3,536	0,183
14	Уголь неок.	0,482	5,61	0,127	0,067	0,281	0,494	3,68	0,493	0,002	0,254	47,0	17,9	2,685	1,090	<0,5	2,996	0,176	0,106	1,075	0,63	0,185	22,55	0,002	6,72	0,079	0,083	1,507	0,348
15	Уголь неок.	0,474	6,30	0,127	0,078	0,174	0,249	2,06	0,570	<0,002	0,122	25,3	<40	2,106	2,661	<0,5	1,254	0,144	0,084	0,784	1,88	0,252	46,77	<0,01	12,8	0,065	0,094	1,506	0,047
16	Уголь неок.	0,505	6,99	0,149	0,082	0,225	0,600	2,34	0,608	<0,002	0,204	33,6	<40	2,125	3,005	<0,5	1,176	0,367	0,074	0,928	2,77	0,236	50,57	<0,01	15,4	0,064	0,109	1,834	0,055
17	Уголь неок.	0,635	9,57	0,162	0,097	0,392	0,923	3,63	0,714	0,000	0,336	31,2	20,9	3,074	2,062	<0,5	1,473	0,612	0,112	1,731	2,73	0,491	54,92	<0,01	12,2	0,077	0,130	2,371	0,148
18	Уголь неок.	0,452	5,22	0,130	0,073	0,118	0,266	1,66	0,547	<0,002	0,109	21,6	25,7	2,500	2,472	<0,5	1,208	0,101	0,098	0,679	0,86	0,196	33,85	<0,01	10,2	0,075	0,110	1,296	0,047
19	Уголь неок.	0,965	14,31	0,248	0,108	0,577	1,579	5,45	0,779	<0,002	0,915	148,0	45,6	6,438	1,453	<0,5	0,713	1,233	0,169	2,979	9,29	0,224	8,09	0,099	2,40	0,060	0,217	4,448	0,132
20	Уголь неок.	0,527	9,77	0,151	0,072	0,315	0,861	2,62	0,542	<0,002	0,358	121,0	43,1	3,170	1,015	<0,5	0,873	0,464	0,085	1,285	2,76	0,140	12,07	0,074	1,27	0,052	0,118	2,785	0,102
21	Уголь неок.	5,78	49,1	1,910	0,638	3,845	3,740	21,4	4,116	0,001	1,680	383,0	503,2	30,07	6,869	<0,5	27,23	4,10	1,494	8,249	18,4	2,015	156,5	<0,01	193,1	0,368	1,855	18,66	0,568
22	Уголь выветр.	16,8	163,7	2,755	6,56	72,93	6,395	42,3	43,86	0,025	3,325	882,2	828,1	71,58	7,031	<0,5	10,44	2,28	7,78	17,60	<3	0,357	57,96	<0,01	2,03	0,302	7,823	57,49	1,100
23	Уголь выветр.	15,3	152,0	1,827	6,23	181,7	10,95	50,9	49,31	0,056	6,278	1049,9	400,4	91,47	11,94	<0,5	4,07	15,74	9,26	19,37	37,4	0,989	128,1	1,407	8,64	0,168	9,953	64,18	1,774
24	Уголь выветр.	90,9	289,3	2,567	18,61	261,3	7,856	71,6	145,3	0,101	4,841	1588,9	839,0	179,12	25,04	<0,5	19,74	5,27	33,29	39,67	<3	1,292	215,1	2,218	2,75	0,169	35,89	78,93	2,178
25	Аппарат	103,2	333,0	1,837	33,24	703,2	6,652	338,2	274,4	0,740	0,895	277,0	1355,1	191,93	114,9	<0,5	70,57	<0,2	63,83	289,49	17,2	3,601	508,3	0,155	11,44	0,215	67,75	69,44	2,457

Примечание: Содержание Железа, кальция и натрия - в %, остальные - г/т

Заведующий лабораторией

Судыко А.Ф.



ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Таблица коэффициентов корреляции

	Sm	Ce	Ca	Lu	U	Th	Cr	Yb	Au	Hf	Ba	Sr	Nd	As	Ag	Br	Cs	Tb	Sc	Rb	Fe	Zn	Ta	Co	Nb	Eu	La	Sb
Sm	1,0																											
Ce	0,9	1,0																										
Ca	0,9	0,9	1,0																									
Lu	0,8	0,7	0,9	1,0																								
U	0,9	0,9	0,9	0,8	1,0																							
Th	0,9	0,9	0,9	0,8	1,0	1,0																						
Cr	0,9	0,9	0,9	0,7	0,9	0,9	1,0																					
Yb	0,8	0,7	0,9	1,0	0,9	0,8	0,7	1,0																				
Au	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3	1,0																				
Hf	0,8	0,9	0,9	0,8	1,0	1,0	0,8	0,8	-0,3	1,0																		
Ba	0,3	0,5	0,4	0,0	0,4	0,4	0,4	0,1	-0,1	0,4	1,0																	
Sr	0,3	0,5	0,4	0,0	0,4	0,3	0,4	0,1	-0,2	0,4	0,9	1,0																
Nd	0,7	0,9	0,8	0,5	0,8	0,7	0,7	0,5	-0,2	0,8	0,8	0,7	1,0															
As	0,3	0,1	0,3	0,5	0,1	0,1	0,1	0,5	0,1	0,0	-0,4	-0,3	-0,2	1,0														
Ag	0,0	-0,1	-0,1	-0,2	-0,1	-0,1	-0,1	-0,3	0,0	-0,1	-0,1	-0,2	-0,1	-0,2	1,0													
Br	0,0	-0,2	-0,1	0,0	-0,1	-0,2	0,0	-0,1	-0,2	-0,5	-0,5	-0,5	-0,3	0,2	0,3	1,0												
Cs	0,9	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	-0,3	0,9	0,1	0,1	0,6	0,3	-0,1	0,1	1,0											
Tb	0,8	0,7	0,8	0,9	0,8	0,7	0,7	0,8	-0,4	0,8	0,1	0,1	0,5	0,4	-0,2	0,2	0,9	1,0										
Sc	0,8	0,9	0,9	0,8	1,0	1,0	0,8	0,8	-0,3	1,0	0,5	0,4	0,8	0,0	-0,2	0,2	0,8	0,8	1,0									
Rb	0,8	0,7	0,9	0,9	0,8	0,8	0,6	0,8	-0,1	0,8	0,2	0,1	0,6	0,4	-0,1	0,0	0,9	0,8	0,8	1,0								
Fe	0,4	0,3	0,4	0,6	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6	0,1	0,2	-0,4	-0,4	0,0	0,8	-0,1	0,3	0,5	0,6	0,3	0,6	1,0						
Zn	0,4	0,2	0,2	0,4	0,1	0,0	0,2	0,3	-0,1	-0,1	-0,4	-0,3	-0,2	0,8	-0,1	0,5	0,4	0,4	0,4	0,2	0,2	0,7	1,0					
Ta	0,5	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	-0,2	0,7	0,3	0,2	0,4	0,0	-0,1	-0,2	0,6	0,5	0,6	0,5	0,0	-0,1	1,0					
Co	0,3	0,1	0,3	0,5	0,1	0,1	0,2	0,4	0,0	0,0	-0,5	-0,4	-0,2	0,9	-0,1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,8	0,9	-0,1	1,0			
Nb	0,3	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2	-0,2	0,1	-0,3	-0,3	-0,1	0,4	0,1	0,8	0,3	0,5	0,1	0,2	0,6	0,6	-0,1	0,6	1,0			
Eu	0,2	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	-0,1	-0,1	0,1	-0,1	-0,1	0,0	-0,2	1,0	0,3	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	1,0		
La	0,9	1,0	1,0	0,7	0,9	0,9	0,9	0,8	-0,3	0,9	0,5	0,5	0,8	0,2	-0,1	-0,1	0,9	0,6	0,9	0,8	0,3	0,2	0,6	0,2	0,1	0,1	1,0	
Sb	0,3	0,2	0,3	0,3	0,5	0,4	0,5	0,3	-0,2	0,4	0,1	0,1	0,3	-0,2	-0,1	0,4	0,3	0,4	0,4	0,2	0,1	-0,1	0,2	0,0	0,3	-0,1	0,3	1

Теснота связи		
	Весьма высокая (0,9-0,99); ((-0,9)-(-0,99))	
	Высокая (0,7-0,9); ((-0,7)-(-0,9))	
	Заметная (0,5-0,7); ((-0,5)-(-0,7))	
	Слабая и умеренная (0,1-0,5); ((-0,1)-(-0,5))	

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Всего листов 2
Лист 1

Протокол №17-19
Всего экземпляров 4
Экземпляр №

ОНПАР ФГБУ ИМГРЗ

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов» (ФГБУ «ИМГРЗ»)
Отдел научно-производственных аналитических работ (ОНПАР)
Аттестат аккредитации Федеральной службы по аккредитации № RA.RU.513694 от 26 октября 2016 г. по производству работ в области анализа проб металлов и сплавов
121357, г. Москва, ул. Вересаева, д. 15, тел. (495) 443-84-46, Email: onpar-impl@rambler.ru



Протокол результатов анализа № 17-19 от 22.04.2019г.

Дата поступления проб: 25.02.2019г.
Отбор проб: Пробы предоставлены заказчиком
Заказчик: Отдел информационно-аналитического обеспечения ВМСБ РЗ ФГБУ «ИМГРЗ»
Адрес заказчика: 121357, г. Москва, ул. Вересаева, д.15
Количество проб: 16
Объект анализа: Горная порода
Методика измерений (МИ): ИСАМ № 499 - АЭС/МС
Средство измерений (СИ): Масс-спектрометр ELAN-6100, свидетельство о поверке № СП 2074511 действующее до 19.06.2019 г., весы лабораторные электронные AP250D, свидетельство № СП 2083027, действующее до 23.07.2019 г.
и сведения о поверке СИ:
Дата выполнения анализа: 05.03.19-19.03.19 г.

Результаты измерений

Определяемые показатели	Номер пробы	55390	55391	55392	55393	55394	55395	55396	55397	55398	55399	55400	55401	55402	55403	55404	55405
Бериллий	1-1/1 4/19	2-1/2 2/19	3-1/3 4/19	4-2/1 1/19	5-2/2 1/19	6-2/3 1/19	7-2/4 1/19	8-2/5 3/19	9-2/6 2/19	10-3/1 4/19	11-3/2 1/19	12-3/3 2/19	13-3/4 1/19	14-3/5 1/19	15-1/6 2/19	16-1/7 1/19	17-1/8 1/19
Ванадий	масс. доля, г/г	6.9	10.3	0.9	8.8	9.9	0.85	1.1	7.9	2.3	11	8.3	0.64	0.57	2.5	1.1	4.4
Хром	масс. доля, г/г	150	209	83	191	165	58	67	124	207	102	168	73	98	199	61	23
Кобальт	масс. доля, г/г	0.80	1.8	1.02	8.4	6.9	44	45	43	80	287	72	46	47	75	24	14
Цинк	масс. доля, г/г	45	41	54	51	32	45	83	85	92	61	41	1.02	1.3	10.3	6.2	105
Галлий	масс. доля, г/г	17	6.0	17	20	10	15	17	7.4	17	8.7	9.2	16	16	12	2.6	2.0
Рубидий	масс. доля, г/г	15	2.7	44	17	7.0	34	41	9.8	50	1.4	6.1	38	40	39	10.3	3.9
Стронций	масс. доля, г/г	2435	2327	182	1659	2572	158	79	1916	284	1263	2997	135	141	366	563	2395
Иттрий	масс. доля, г/г	700	1116	28	887	1515	33	21	283	25	2311	1668	26	34	34	56	203
Нисобий	масс. доля, г/г	14	8.7	9.9	14	11	9.8	10.5	8.8	10.4	7.4	10.0	9.6	9.4	11	9.9	6.2
Молибден	масс. доля, г/г	108	85	4.4	191	79	3.6	3.2	11	11	236	125	2.9	6.1	9.8	8.3	10.4
Цезий	масс. доля, г/г	8.4	1.7	8.8	9.0	4.7	6.7	7.5	4.4	8.4	1.0	3.8	7.0	8.8	9.4	8.9	4.1
Барий	масс. доля, г/г	5314	2575	324	2382	4280	375	188	3207	840	374	4912	309	243	1114	2023	1352
Лантан	масс. доля, г/г	132	161	30	125	205	30	22	75	28	100	196	28	33	30	35	61
Церий	масс. доля, г/г	404	395	63	361	499	69	43	185	62	506	644	59	72	64	73	157
Прозеодим	масс. доля, г/г	83	70	8.9	64	89	9.6	5.5	26	7.7	136	138	8.4	10.0	8.3	9.8	24

Протокол №17-19
Всего экземпляров 2
Экземпляр № 1

Определяемые показатели	Номер пробы	55390	55391	55392	55393	55394	55395	55396	55397	55398	55399	55400	55401	55402	55403	55404	55405
	Номер пробы заказчика	1-1/1.4/19	2-1/2.2/19	3-1/3.4/19	4-2/1.1/19	5-2/2.1/19	6-2/3.1/19	7-2/4.1/19	8-2/5.3/19	9-2/6.2/19	10-3/1.4/19	11-3/2.1/19	12-3/3.2/19	13-3/4.4/19	14-3/5.1/19	15-1/6.2/19	16-ВП/19
Неодим	масс. доля, $\text{н}^{\circ}10^{-4}$ %	339	285	30	282	383	33	17	104	25	725	634	28	34	29	33	96
Самарий	масс. доля, $\text{н}^{\circ}10^{-4}$ %	104	71	6,4	101	106	7,5	3,4	25	5,7	337	227	6,1	7,4	6,5	7,3	23
Европий	масс. доля, $\text{н}^{\circ}10^{-4}$ %	32	24	1,6	34	36	2,0	0,85	7,8	1,5	123	79	1,6	2,0	1,9	2,4	6,5
Гадолиний	масс. доля, $\text{н}^{\circ}10^{-4}$ %	153	160	6,3	189	224	7,8	2,9	37	5,1	688	432	6,1	7,7	6,4	8,4	29
Тербий	масс. доля, $\text{н}^{\circ}10^{-4}$ %	33	32	1,1	43	48	1,5	0,65	7,4	1,0	160	97	1,2	1,5	1,3	1,7	5,4
Диспрозий	масс. доля, $\text{н}^{\circ}10^{-4}$ %	183	189	5,4	246	272	7,5	3,7	41	4,9	793	549	6,1	7,8	6,8	9,3	27
Гольмий	масс. доля, $\text{н}^{\circ}10^{-4}$ %	46	55	1,3	61	76	1,9	1,0	11	1,2	192	138	1,5	2,0	1,7	2,4	6,8
Эрбий	масс. доля, $\text{н}^{\circ}10^{-4}$ %	116	148	3,5	150	201	4,7	2,6	28	3,0	485	348	4,0	5,1	4,4	6,2	16
Тулий	масс. доля, $\text{н}^{\circ}10^{-4}$ %	20	26	0,62	25	36	0,83	0,48	4,7	0,54	102	62	0,74	0,92	0,81	1,1	2,6
Иттербий	масс. доля, $\text{н}^{\circ}10^{-4}$ %	111	148	3,7	138	203	4,9	2,8	26	3,0	523	358	4,4	5,4	4,9	6,1	13
Лютеций	масс. доля, $\text{н}^{\circ}10^{-4}$ %	18	27	0,68	22	36	0,83	0,53	4,8	0,56	102	59	0,77	1,0	0,84	1,1	2,4
Гафний	масс. доля, $\text{н}^{\circ}10^{-4}$ %	8,1	6,7	4,7	8,2	8,1	4,3	4,6	7,4	4,0	5,5	8,8	4,6	4,7	4,2	5,0	3,3
Тантал	масс. доля, $\text{н}^{\circ}10^{-4}$ %	1,5	0,83	0,95	1,2	1,1	1,2	1,2	0,83	0,95	0,62	0,83	0,98	0,99	1,1	1,3	0,66
Вольфрам	масс. доля, $\text{н}^{\circ}10^{-4}$ %	1,6	0,8	1,7	2,7	1,2	1,8	1,8	1,9	4,27	2,3	3,7	2,1	1,5	9,2	1,1	0,5
Торий	масс. доля, $\text{н}^{\circ}10^{-4}$ %	19	14	9,4	22	18	9,2	10,3	14	18	12	19	9,3	11	22	17	9,2
Уран	масс. доля, $\text{н}^{\circ}10^{-4}$ %	540	365	3,9	1001	872	12	4,6	75	8,0	1520	626	19	16	11	7,8	14

Примечание:

Результаты выданы на воздушно-сухую пробу и распространяются только на представленную пробу.
Частичная или полная перепечатка, тиражирование протокола без письменного разрешения ОНПАР не допускается.
Воспроизведение данного протокола разрешается только в форме полного фотографического факсимиле.

Лицо, ответственное за выполнение измерений:

Заведующий лабораторией физико-химических
и химических методов анализа

И.А. Пичугин