

УДК 552.52:552.576

DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4861

Шифр специальности ВАК: 1.6.4

Химический и минеральный состав измененного вулканического пепла в углях Харанорского месторождения, Восточная Сибирь

А.В. Вергунов^{1✉}, А.А. Новоселов¹, Е.С. Деева^{2,3}, С.С. Шадрина^{1,4}, Б.К. Кенесбаев³

¹ Тюменский государственный университет, Россия, г. Тюмень

² АО «ТомскНИПИнефть», Россия, г. Томск

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

⁴ Тюменский государственный медицинский университет Минздрава России, Россия, г. Тюмень

✉ alexeivergunov@rambler.ru

Аннотация. Актуальность. Обусловлена необходимостью оценки роли измененного вулканического пепла на формирование минеральных и геохимических характеристик угленосных отложений. Следы вулканического материала в углях диагностируются преимущественно в виде глинистых горизонтов – тонштейнов. Изучение химического и минерального состава глинистых туфогенных горизонтов и вмещающих углей позволяет ответить на ряд вопросов, касающихся влияния вулканогенного материала на процесс угленакопления. Тонштейны известны в палеозойских, мезозойских и кайнозойских угленосных отложениях. Находки мезозойских тонштейнов имеют сравнительно малую распространенность. В связи с этим Харанорское бурогольное месторождение является уникальным объектом для исследования измененных слоев вулканического пепла в угленосных отложениях мелового возраста.

Цель. Комплексное изучение измененного вулканического пепла в углях мелового возраста Забайкальского края.

Методы. Полевые исследования; минеральный состав изучен методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии; химический состав определен методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, инструментальным нейтронно-активационным анализом. **Результаты и выводы.** Представлены данные о минеральном и химическом составе тонштейна в пласте угля Новый-1а раннемелового возраста Харанорского месторождения, расположенного на юго-востоке Восточной Сибири (Россия). Минеральный состав тонштейна представлен каолинитом, кварцем, КППШ. Акцессорные минералы представлены цирконом, ильменитом, монацитом-(Ce), ксенотимом-(Y). Тонштейн характеризуется высокими концентрациями Ga, Nb, Hf, Ta, Hg, Th и U. Наиболее высокие содержания редких элементов-примесей в угле и золе угля пласта Новый-1а приурочены к участкам контакта тонштейна и угля. Самое значительное обогащение данной зоны характерно для РЗЭ, Y, Zr, Hf, Nb, Ta, Th и U. Минералогические и геохимические особенности изученного тонштейна свидетельствуют о его образовании из вулканического пепла щелочного состава.

Ключевые слова: тонштейн, вулканический пепел, бурый уголь, раннемеловой возраст, Восточная Сибирь

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-27-00314, <https://rscf.ru/project/24-27-00314/>. Авторы выражают особую признательность за помощь в проведении полевых работ Галине Петровне Сидоровой, профессору Забайкальского государственного университета, и Ольге Николаевне Сергачевой, начальнику отдела технического контроля АО «Разрез Харанорский».

Для цитирования: Химический и минеральный состав измененного вулканического пепла в углях Харанорского месторождения, Восточная Сибирь / А.В. Вергунов, А.А. Новоселов, Е.С. Деева, С.С. Шадрина, Б.К. Кенесбаев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 170–184. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4861

UDC 552.52:552.576

DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4861

Chemical and mineral composition of altered volcanic ash in coals of the Kharanorskoe Deposit, Eastern Siberia

A.V. Vergunov¹✉, A.A. Novoselov¹, E.S. Deeva^{2,3}, S.S. Shadrina^{1,4}, B.K. Kenesbayev³

¹ University of Tyumen, Tyumen, Russia Federation

² JSC «TomskNIPIneft», Tomsk, Russia Federation

³ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

⁴ Tyumen State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation, Tyumen, Russian Federation

✉ alexeivergunov@rambler.ru

Abstract. Relevance. The necessity to assess the role of altered volcanic ash on the formation of mineral and geochemical characteristics of coal-bearing deposits. Traces of volcanic material in coals are diagnosed mainly in the form of clay horizons – tonsteins. The study of the chemical and mineral composition of clay tuffaceous horizons and the host coals allows us to answer a number of questions concerning volcanic material impact on coal accumulation. Tonsteins are known in Paleozoic, Mesozoic and Cenozoic coal-bearing deposits. Finds of Mesozoic tonsteins are relatively rare. In this regard, the Kharanorskoe brown coal deposit is a unique object for the study of altered layers of volcanic ash in Cretaceous coal-bearing deposits. **Aim.** Comprehensive study of altered volcanic ash in Cretaceous coals of the Zabaikalsky Krai. **Methods.** Field studies; the mineral composition was studied by optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffractometry; chemical composition was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, and instrumental neutron activation analysis. **Results and conclusions.** The paper presents the data on the mineral and chemical composition of tonstein in the Early Cretaceous Novy-1a coal seam of the Kharanorskoe deposit located in the southeast of the Eastern Siberia (Russia). The mineral composition of the tonstein is represented by kaolinite, quartz, and feldspar. Accessory minerals are zircon, ilmenite, monazite-(Ce), and xenotime-(Y). The tonstein is characterized by high concentrations of Ga, Nb, Hf, Ta, Hg, Th and U. The highest concentrations of rare trace elements in the coal, and especially in the coal ash of the Novy-1a seam, are localized in the areas of contact between the tonstein and the coal. The enrichment with REE, Zr, Nb, Y, Ta, Hf, Th and U is the most significant. Mineralogical and geochemical characteristics of the studied tonstein indicate its formation from volcanic ash of alkaline composition.

Keywords: tonsteins, volcanic ash, brown coal, early Cretaceous, Eastern Siberia

Acknowledgements: This research was funded by the Russian Science Foundation project no. 24-27-00314, <https://rscf.ru/en/project/24-27-00314/>. The authors are especially grateful to Galina P. Sidorova, Professor of Zabaikalsky State University, and Olga N. Sergacheva, Head of Technical Control Department of AO «Razrez Kharanorsky», for assistance in field work.

For citation: Vergunov A.V., Novoselov A.A., Deeva E.S., Shadrina S.S., Kenesbayev B.K. Chemical and mineral composition of altered volcanic ash in coals of the Kharanorskoe Deposit, Eastern Siberia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 170–184. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4861

Введение

Торфообразующая среда является наиболее благоприятной для сохранения даже маломощных выпадений вулканического пепла [1]. Причиной этому служит низкоэнергетическая среда осаждения и быстрое накопление перекрывающих осадков. Благодаря этому слои вулканического пепла являются достаточно распространенными для угленосных толщ. Вулканический пепел, попадающий в неморскую углеобразующую среду, обычно преобразуется в каолиновые аргиллиты, называемые тонштейнами.

Исследования, посвященные тонштейнам, охватывают прикладные и фундаментальные вопросы,

которые касаются значения и применения измененного вулканического пепла в угленосных толщах [2, 3]. Эти исследования касаются вопросов применения тонштейнов для идентификации, корреляции и датировки угольных пластов, определения местоположения источника извержений вулканов, влияния на качество и элементный состав угля. Угли, содержащие вулканический пепел, рассматриваются в качестве потенциального источника критически важных металлов. Изучение тонштейнов помогает при восстановлении палеогеографических и палеотектонических условий образования угольных пластов.

Тонштейны известны в палеозойских, мезозойских и кайнозойских угленосных отложениях [3]. Наиболее многочисленны находки в палеозойских углях, так как данный период характеризуется катастрофическими вулканическими извержениями. С этим связано наличие наибольшего числа работ, посвященных изучению тонштейнов из палеозойских отложений [2]. Находки мезозойских тонштейнов имеют сравнительно малую распространенность. Вместе с тем для меловых осадочных отложений известны случаи перехода тонштейнов в бентониты, находки слоев вулканического пепла, попавшего в различные седиментационные обстановки, что привело к различию в минеральном составе [4].

Однако пепел, попадающий в морские условия, обычно превращается в смектитовые отложения, известные как бентониты. Подтверждение того, что тонштейны являются неморскими измененными слоями вулканического пепла, аналогичными морским бентонитам, имело чрезвычайно важное значение для установления их геологического использования [1]. Обсуждение сходства и различий этих пород подробно рассмотрено в работе [2].

В угленосных отложениях мелового возраста известны находки как бентонитов, так и каолиновых тонштейнов. Бентониты широко распространены во всех стратиграфических разрезах мелового периода на западе и севере Северной Америки. Тридцать слоев бентонитов, описанных в меловых разрезах восточной и западной канадской Арктики, а также Западного внутреннего бассейна, были использованы для оценки геохимических признаков вулканизма в пространстве и времени [5].

Другой пример: позднемеловая формация Ниобрара и группа сланцев Пьерр обнажены на всей территории западного Канзаса, Вайоминга, Монтаны и Южной Дакоты и содержат многочисленные пласты бентонита, образовавшиеся в результате субдукции плиты Фараллон вдоль западной окраины Северной Америки [6].

В нижнемеловых отложениях угольного месторождения Пис-Ривер анализ 75 вулканических глинистых слоев показал, что каолинит преобладает в глинистых слоях (тонштейнах) угленосных формаций Геттинг и Гейтс, тогда как иллит-смектит преобладает в глинистых слоях К-бентонита морской формации Мусбар [7].

К.М. Вааге в [4] также проследил каолиновые неугольные тонштейны в дельтовых фациях нижнемеловой группы Дакота до морских смектитовых бентонитов вдоль северных предгорий Переднего хребта в Колорадо.

Наиболее изученным и широко обсуждаемым является измененный вулканический пепел в составе мелового угольного пласта С месторождения

Эмери, Юта, США [8]. Благодаря комплексному подходу к изучению не только прослоев измененного вулканического пепла, но и вмещающих их углей, были установлены факторы влияния пепла на химический состав углей. А также установлен факт влияния вулканического пепла на нарушение процессов торфообразования [8].

В Забайкальском крае известно Харанорское месторождение бентонитов, представленное измененным вулканическим пеплом [7].

С этой точки зрения тонштейн из бурых углей Харанорского месторождения является уникальным объектом для исследования неморских измененных слоев вулканического пепла в угленосных отложениях мелового возраста. Предшествующие исследования подтвердили апопепловое происхождение тонштейна, обнаруженного в угольном пласте Новый-1а Харанорского бурогоугольного месторождения [9]. Полученные данные о составе и строении как самого преобразованного пеплового материала, так и вмещающего его угля, проливают свет на механизмы трансформации первичного вулканического пепла в субмономинеральный каолиновый тонштейн. Данные исследования расширяют представления о процессах формирования угленосных отложений Забайкальского края.

Геологическая обстановка

Тургино-Харанорская впадина, расположенная на юго-востоке Восточной Сибири в Забайкальском крае, характеризуется осадочными отложениями, представленными двумя основными свитами. Нижняя, тургинская свита, вулканогенно-осадочного происхождения, достигает мощности 1100 м и перекрывается угленосной кутинской свитой. Кутинская свита подразделяется на три горизонта. Нижний горизонт мощностью 280–300 м сложен преимущественно песчано-алевролитовыми породами (алевролиты, аргиллиты, песчаники) серо-зеленоватых оттенков, создающих пеструю окраску в разрезе. В его основании залегают конгломераты, стратиграфически лежащие на эффузивно-осадочных образованиях раннемеловой тургинской свиты. Средний горизонт мощностью 240–260 м представляет собой чередование темно-серых аргиллитов, серых алевролитов и угольных пластов мощностью 0,5–1,0 м. Верхний горизонт мощностью 380–400 м выделяется наличием мощных угольных пластов и сложен песчаниками, алевролитами и реже аргиллитами [10].

Харанорское бурогоугольное месторождение, крупнейшее в Забайкальском крае, расположено в 260 км к юго-западу от Читы и занимает площадь около 85 км² (рис. 1). Месторождение активно разрабатывается АО «Разрез Харанорский» открытым способом. Объектом разработки служит группа

угольных пластов верхней части кутинской свиты, включающая до 20 угольных пластов. Ключевым пластом является пласт Новый-1, мощность которого достигает 49 м в северной части месторождения. В юго-восточном направлении происходит расщепление пласта Новый-1 на два пласта: Новый-1а (со средней мощностью 13,3 м) и Новый-1б (с мощностью 17–22 м, уменьшающейся до 6–10 м в юго-западной части). Стратиграфически выше залегает пласт Новый-2 (8,3 м), а ниже – пласты I (11–18 м) и II (4 м). Остальные пласты характеризуются мощностью не более 1 м. Угленосные отложения структурно формируют пологую брахисинклиналь, осложненную по краям серией небольших мульд, а в центральной части – разрывными нарушениями со значительной амплитудой (20–280 м) [10].

Опробование и методы анализа

Опробование

Для исследования был выбран угольный пласт Новый-1а Харанорского бурогоугольного месторож-

дения. Отбор проб проводился в разные годы на участках, вскрытых в результате угледобычи. В 2010 г. было отобрано 49 проб угля и 5 проб тонштейна из вертикального разреза пласта методом бороздового опробования (ширина борозды 5 см). Длина пробы варьировала от 3 до 200 см, что позволило охватить всю мощность пласта (26,9 м) и детально изучить тонштейн в четырёх точках. В 2021 и 2024 гг. проводилось более детальное опробование интервала пласта, вмещающего тонштейн, с целью проследить латеральную изменчивость его минералого-геохимических характеристик. Расстояние между сечениями отбора составляло 400 м. Интервал отбора проб составил до 2–50 см, при этом тонштейн мощностью 10 см опробовался послойно (по 5 см верхняя и нижняя часть). Такой подход позволяет выявить возможные стадии трансформации вулканического пепла в процессе преобразования. Все образцы угля и тонштейна были упакованы в полиэтиленовые пакеты для предотвращения загрязнения.

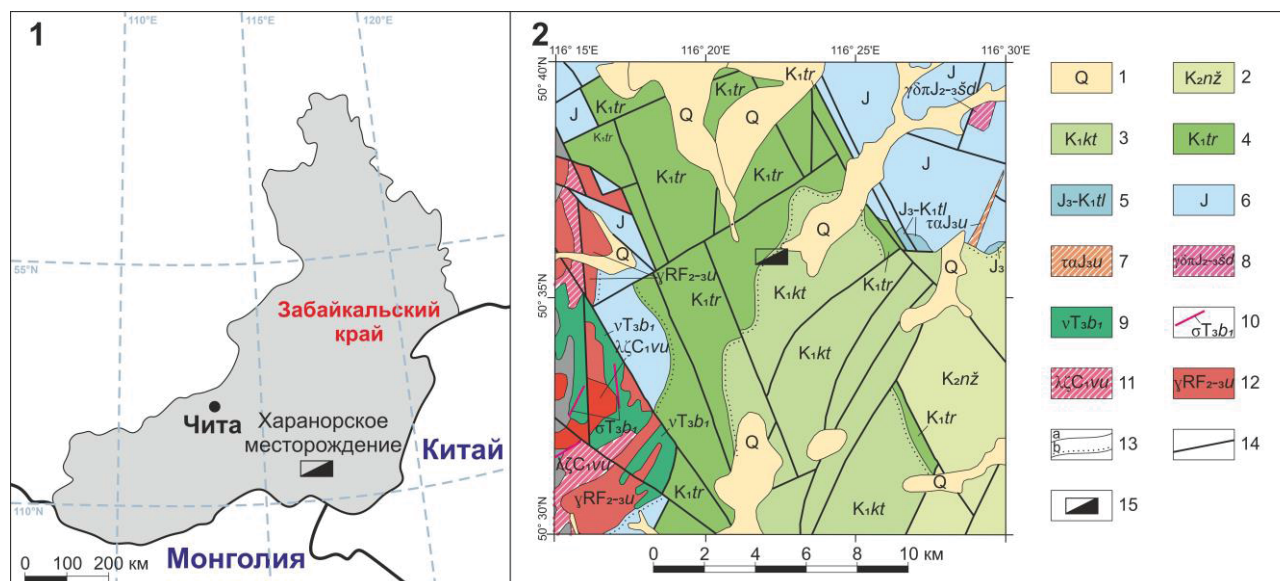


Рис. 1. Расположение Харанорского угольного месторождения (1, 2); фрагмент геологической карты [11] (2). Условные обозначения: 1 – четвертичные отложения; 2–4 – меловые отложения: 2 – ножи́йская свита, 3 – ку́тинская свита, 4 – турги́нская свита; 5 – верхняя юра – нижний мел: тулуку́йская свита; 6 – юрские отложения; 7 – ундинодаинский комплекс трахибазальт-риодацитовый; 8 – шадоронский комплекс андезит-дацитовый; 9, 10 – береинский комплекс габбро-плагиогранитовый: 9 – первая фаза. Долериты, габбро-диориты, габбро, 10 – дайки перидотитов; 11 – верхнеуртуйский комплекс базальт-дацитовый; 12 – урулюнгу́йский комплекс гранитовый; 13 – геологические границы: а – достоверные, b – несогласного залегания; 14 – разрывные нарушения; 15 – Харанорское месторождение

Fig. 1. Location of the Kharanorskoe lignite deposit (1, 2); a fragment of the geological map [11] (2). 1 – Quaternary deposits; 2–4 – Cretaceous deposits: 2 – Nozhiyskaya Formation, 3 – Kuti Formation, 4 – Turga Formation; 5 – Upper Jurassic-Lower Cretaceous: Tulukui Formation; 6 – Jurassic deposits; 7 – trachybasalt-rhyodacite Undino-Dainskiy complex; 8 – andesite-dacite Shadoronskiy complex; 9, 10 – gabbro-plagiogranite Bereinskiy complex: 9 – first phase. Dolerites, gabbro-diorites, gabbro, 10 – peridotite dikes; 11 – basalt-dacite Verkhneurtuyskiy complex; 12 – granite Urulunguyskiy complex; 13 – geological boundaries: a – actual, b – discordant bedding; 14 – faults; 15 – Kharanorskoe deposit

Аналитические методы

В исследовании применялись современные аналитические методы, такие как атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) и инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА).

ИНАА был выполнен в ядерно-геохимической лаборатории отделения геологии Национального исследовательского Томского политехнического университета (ТПУ) (исполнитель А.Ф. Судыко). Для определения элементов использовались навески 200 мг для угля и 100 мг для породных прослоев. Всего в угле, и породных прослоях во всех пробах измерено 29 химических элементов (Na, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Ag, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Au, U и Th). Нейтронное облучение образцов проводилось на исследовательском реакторе ИРТ-Т Инженерной школы ядерных технологий ТПУ.

Химические анализы проводились также методами ICP-MS и ICP-AES в Аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН. Содержание элементов в углях и породах оценивалось без предварительного озоления методом открытого кислотного разложения ($\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HF}$). Всего методом ICP-MS исследовано 47 элементов (Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Th и U). Предварительное озоление образцов угля проводили при температуре не выше 600 °С. Полученную золу затем сплавляли в платиновых тиглях с LiBO_2 в соотношении образец/плавитель 1:3 при $T=1050$ °С с последующим растворением расплава в 5 % HNO_3 , выпариванием до минимального объема, обработкой HF и нагреванием для удаления Si и В как летучих фторидных соединений.

Основные элементы (Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Р в пересчете на оксиды) определялись методом ICP-AES в режиме радиального наблюдения плазмы на спектрометре iCAP 7600 Duo (Thermo Scientific, США). Содержание кремнезема в породах определялось весовым методом после разложения исследуемого материала сплавлением с безводным карбонатом натрия.

Концентрацию ртути в пробах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре RA915+ с программным обеспечением RA915P (ПНД Ф 16.1:2.23–2000). Анализ образцов угля и горных пород проводили с использованием пиролитической приставки PIRO-915 (метод пиролиза). Диапазон измерения массовой доли общей ртути в пробах составил от 1 мкг/кг до 10 мкг/кг. Анализ на ртуть проводился в отделении геологии ТПУ.

Дополнительное изучение минерального, гранулометрического состава, а также ряда литологических характеристик проводилось путем анализа тонких просвечивающих петрографических шлифов с использованием поляризационного микроскопа Olympus-BX53MTRF.

Диагностика минерального состава неугольных прослоев, в том числе глинистых минералов, проводилась методом рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре RIGAKU ULTIMA IV с реализацией рентгеновской пленочной съемки в геометрии Брега–Брентано (исполнитель Е.С. Деева). Дифрактограммы снимались при следующих параметрах: анод Cu, напряжение рентгеновской трубки 40 кВ, ток 30 мА, мощность 1,2 кВт, скорость съемки 1°/мин, шаг 0,02°, углы съемки 2θ от 5° до 70°. Для повышения качества рентгеноструктурного анализа и идентификации минералов с низким содержанием использовались специальные методы обработки проб [12]. Количественный минералогический анализ всех данных по горным породам был выполнен с помощью анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения PDXL и Siroquant.

Микроминеральные исследования проводились на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе Tescan Lyra 3 XMN + EDS AZtec X-Max 80 Standart в лаборатории микро- и наноисследований аналитического центра ДВГИ ДВО РАН (оператор А.В. Поселюжная).

Результаты

Визуальная диагностика тонштейна

Мощность тонштейна колеблется от 8 до 10 см (рис. 2, А, В). Контакты с вмещающим углем всегда четкие, цвет светло-серый за счет низкого содержания органического вещества. Тонштейн является латерально непрерывным и прослеживается на всей площади месторождения, вскрытой горными работами. В полевом образце тонштейн имеет раковистую и кремнеподобную поверхность излома. Тонштейн однороден, без ярко выраженной слоистости. Непосредственно в самом породном прослое диагностируются включения растительных остатков. Всё это позволяет отчетливо диагностировать данный прослой визуально в разрезе угольного пласта.

Несмотря на простую визуальную диагностику тонштейна, подобные слои измененного вулканического пепла редко описываются под таким термином. Чаще всего данные породы относят к аргиллитам. Это затрудняет поиск подобных породных прослоев при изучении данных по результатам бурения скважин и литературных источников. Единственным надежным методом диагностики тонштейнов в угольных пластах является диагностика таких пород непосредственно во вскрытом угольном пласте и дополнительное изучение с помощью лабораторных методов.



Рис. 2. Тонштейн в угольном пласте Новый-1а: А) положение тонштейна в угольном пласте; В) детальный вид тонштейна

Fig. 2. Tonstein in the Novy-1a coal seam: А) tonstein position in a coal seam; В) tonstein detailed view

Наиболее доступным методом диагностики тонштейнов является изучение породы в шлифах. Несмотря на процессы преобразования исходного вулканического пепла в тонштейнах сохраняется реликтовая структура вулканогенных пород (рис. 3).

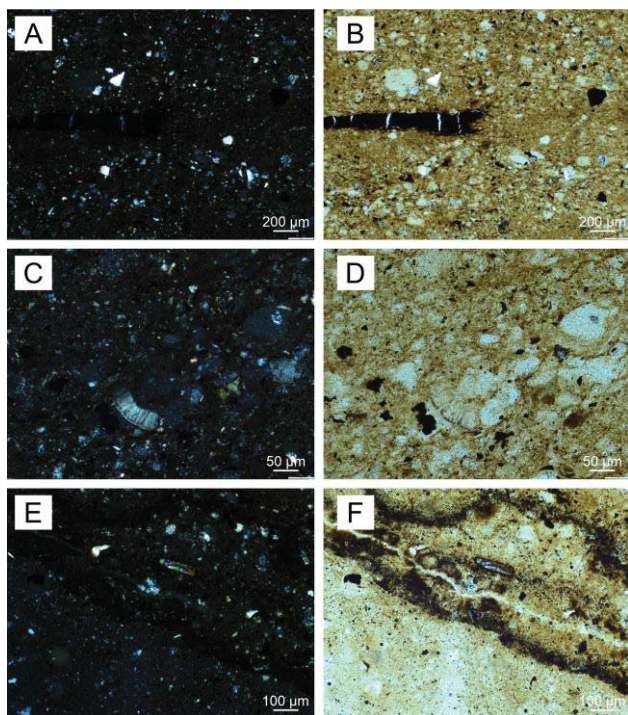


Рис. 3. Петрографический состав тонштейна: А, В – структура тонштейна; С, D – вермикула каолинита; Е, F – кристалл эпидота. Оптическая микроскопия в проходящем свете: николи скрещены (слева), николи параллельны (справа)

Fig. 3. Petrographic composition of the tonstein: А, В – Tonstein structure; С, D – Kaolinite vermicule; Е, F – Epidote crystal. Transmitted light optical microscopy: crossed nicols (left), parallel nicols (right)

Основная масса породы представлена смесью глинистых минералов с примесью терригенных и вулканогенных зерен (рис. 3, А, В). Вулканогенные частицы представлены в основном кремнистыми агрегатами со стекловатой структурой. Они имеют сглаженную округлую форму, равномерно распределены в объеме породы и имеют средне-крупноалевритовую размерность. Терригенные обломки представлены слабо окатанными и плохо сортированными средне алевритовыми и мелкопесчаными зернами, преимущественно полевошпато-кварцевое состава. Кварцевые зерна имеют следы растворения и регенерационные каемки на поверхностях, обломки полевых шпатов часто со следами растворения, многие зерна частично замещены глинистыми минералами. Наблюдаются единичные зерна акцессорных минералов, представленные хорошо сохранившимися продолговатыми кристаллами эпидота (рис. 3, Е, F) (размер зерна до 0,15 мм в длину).

Глинистые минералы формируют сплошные массы, большая часть агрегатов со следами преобразования, наблюдаются отдельные глинисто-органические агрегаты, реже – глинисто-карбонатные пелитоморфные микроагрегаты. Наблюдаются отдельные, зачастую нарушенные механически, вермикулы каолинита (рис. 3, С, D).

Минеральный состав тонштейна

Каолинит является преобладающей фазой в составе тонштейна (табл. 1). Второстепенными по количественному содержанию являются кварц, КППШ и иллит/мусковит. В верхней части тонштейна диагностируется наличие смешаннослойных образований. Нижняя часть тонштейна характеризуется наличием небольшого количества кальцита. Отмечается незначительное различие в содержании каолинита в верхней и нижней частях тонштейна.

При исследовании микроминерального состава тонштейна найдены разнообразные акцессорные минералы, такие как циркон, ильменит, сфалерит, целестин, фосфаты РЗЭ.

Среди цирконов встречаются хорошо ограненные кристаллы. Отмечаются зерна как с присутствием примеси гафния, так и без него. В кристаллах циркона диагностируются пустоты в виде каверн, что свидетельствует о возможном растворении в процессе преобразования пирокластического материала. Находки корродированных кристаллов циркона известны в тонштейнах из пермских углей Бейского месторождения Минусинского угольного бассейна России [13].

Таблица 1. Минеральный состав тонштейна

Table 1. Tonstein mineral composition

Минерал Mineral	Верхняя часть Upper part Khar-9	Нижняя часть Lower part Khar-8
Каолинит/Kaolinite	75,1	77,5
Кварц/Quartz	15,0	13,1
КФШ/K-feldspar	2,8	3,3
Иллит/Мусковит/Illite/Muscovite	5,6	4,8
ССО/ML	1,5	–
Кальцит/Calcite	–	1,3

Примечание: ССО – смешаннослойные образования.

Note: ML – mixed-layer clay mineral.

В тонштейне также обнаружены зерна титановых минералов, преимущественно ильменита. Они представлены как фазами без четкой огранки, состоящими из железа и титана, так и фазами, содержащими примесь марганца. На рис. 4, А видно зерно ильменита с отверстиями, образование которых, вероятно, связано с процессами преобразования первичного вулканического пепла.

Анатаз является распространенным вторичным минералом в тонштейнах и, как предполагается, представляет собой продукты переосаждения химически выщелоченных лабильных компонентов в исходном пепловом материале [14]. Так, в тонштейне Фаер Клей (Кентукки) обнаружен измененный кристалл ильменита, в котором железо было выщелочено, оставив сетчатую структуру из TiO_2 (анатаза) [1]. К выводу о том, что лейкоксен является продуктом изменения анатаза пришли исследователи при изучении образца тонштейна из позднeperмских угленосных толщ западной провинции Гуйчжоу, юго-западный Китай [15].

О находке необычного минерала оксида титана со следами Si и Al и коллоформным габитусом сообщается в работе, посвященной тонштейну из карбоновых углей Бейского месторождения Минусинского бассейна России [16] и углям из шахты Гуанбанвусу в Китае [17].

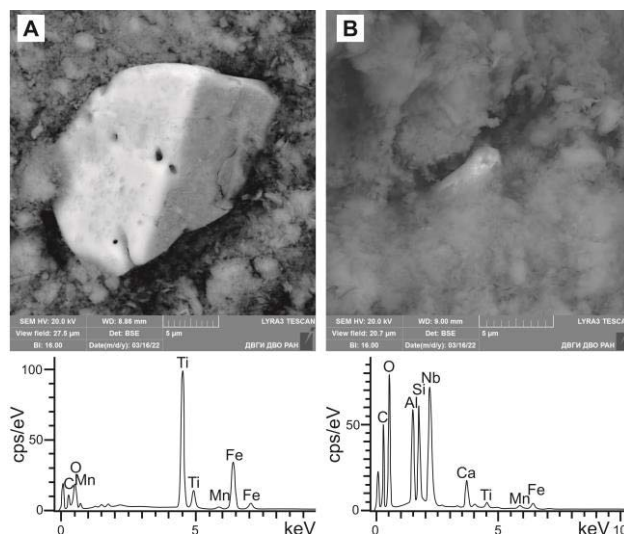


Рис. 4. А) зерно ильменита в составе тонштейна; В) кристалл Nb-Si-Al состава

Fig. 4. A) ilmenite grain in the tonstein; B) crystal of Nb-Si-Al composition

Титан, как правило, характеризуется низкой миграцией, и его перераспределение в процессе преобразования вулканического пепла в основном ограничивается локальным перемещением в пределах отдельных слоев. Однако в определенных условиях титан может приобретать относительную подвижность, формируя минеральные оторочки вокруг органического вещества, что часто наблюдается на границе тонштейна и угля [18].

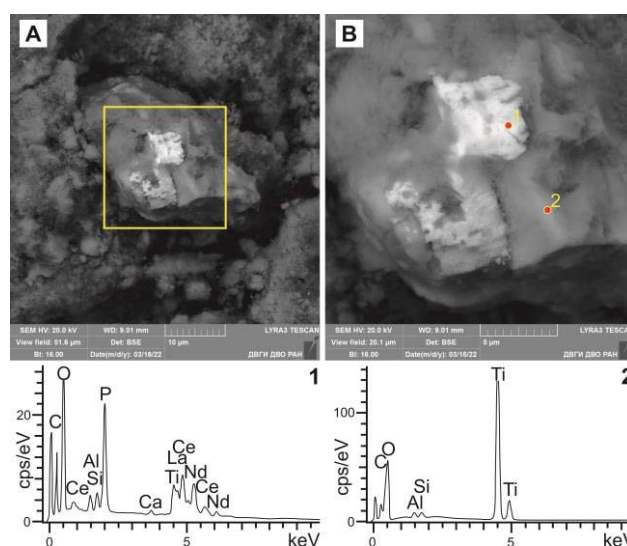


Рис. 5. А) агрегат монацита-(Ce) на зерне TiO_2 ; В) увеличенный фрагмент, с изображением монацита-(Ce) на поверхности зерна ильменита; 1 и 2 – спектр EDS точек 1 и 2 на рис. 5, В соответственно

Fig. 5. A) Monazite-(Ce) aggregate on a TiO_2 grain; B) enlarged fragment showing monazite-(Ce) on the surface of ilmenite grain; 1 and 2 – EDS spectra of points 1 and 2 on Fig. 5, B respectively

Также в тонштейне обнаружена минеральная Nb-содержащая фаза, по составу близкая к группе пироклора (рис. 4, В). Диагностируются фосфаты легких и тяжелых РЗЭ. Легкие РЗЭ представлены монацитом, преимущественно монацитом-(Ce). В ряде фаз наблюдается примесь тория. Тяжелые РЗЭ представлены ксенотимом-(Y). Ксенотим встречается как в виде отдельных фаз, так и в виде микровключений на поверхности цирконов. На зерне, состоящем из TiO_2 (рис. 5, А), сформировался агрегат, состоящий из монацита-(Ce) (рис. 5, В).

Помимо минеральной составляющей в тонштейне присутствует органическое вещество. Об этом свидетельствует визуальная диагностика в полевом образце и результаты изучения шлифов (рис. 3). Органическое вещество присутствует как в рассеянном виде, так и в форме включений угля и растительных остатков.

Химический состав тонштейна

Содержание основных породообразующих элементов в составе тонштейна, а также в его верхней и нижней частях, приведено в табл. 2. Так как тонштейн представляет собой глинистую породу, состоящую преимущественно из каолинита, химический состав породного прослоя сравнивается с кларком для глинистого сланца [19] и с составом идеального каолинита [2]. Химический состав исследованного тонштейна приближается к составу чистого каолинита. Незначительное снижение содержания Al_2O_3 в тонштейне по сравнению с теоретическим составом каолинита объясняется присутствием в нем реликтового кварца.

По сравнению со средним составом глинистых сланцев [19], тонштейн характеризуется повышенным содержанием Al_2O_3 . Содержание других породообразующих элементов в тонштейне снижено.

Отношение SiO_2/Al_2O_3 для идеального каолинита составляет 1,18, для изученного тонштейна этот показатель составляет 1,36–1,41. Более высокое значение SiO_2/Al_2O_3 для тонштейна объясняется пониженным содержанием Al_2O_3 в его составе. Для глинистых сланцев данный показатель составляет 3,03, что связано с повышенным содержанием SiO_2 и низким значением для Al_2O_3 .

Титановый модуль (ТМ), определяемый как отношение TiO_2/Al_2O_3 , является информативным геохимическим показателем, который может быть использован для оценки вклада пирокластического материала в формирование осадочных пород. В исследованном тонштейне титановый модуль составляет 0,012–0,013. Низкие значения ТМ ($TiO_2/Al_2O_3 < 0,02$), согласно [20], свидетельствуют о преобладании кислой вулканической пирокластики, в то время как более высокие значения ($TiO_2/Al_2O_3 > 0,06$) характерны для основных вул-

канических пород. Промежуточные значения ТМ могут указывать на присутствие пирокластики среднего или щелочного состава. Титановый модуль широко применяется в качестве дополнительного критерия при реконструкции первичного состава измененного пеплового материала [3].

Таблица 2. Концентрации петрогенных оксидов (вес. %) тонштейна пласта Новый-1а

Table 2. Concentrations of major oxides (wt %) of tonstein in the Novy-1a seam

Элемент Element	Верхняя часть Upper part Khar-9	Нижняя часть Lower part Khar-8	Весь тонштейн Whole tonstein Khar-15	Кларк глинистых сланцев [19] Clay shale Clarke value [19]	Каолинит [2] Kaolinite [2]
SiO_2	46,9	47,6	46,4	50,3	46,5
TiO_2	0,43	0,41	0,41	0,50	–
Al_2O_3	34,2	33,7	34,0	16,6	39,5
Fe_2O_3	0,37	0,39	0,34	6,70	–
MnO	0,003	0,003	0,003	0,120	–
MgO	0,17	0,17	0,15	2,75	–
CaO	0,24	0,22	0,19	3,10	–
Na_2O	0,021	0,023	0,015	1,38	–
K_2O	0,60	0,66	0,63	3,28	–
P_2O_5	0,028	0,027	0,042	0,18	–
LOI	17,0	16,8	17,8	–	13,96
SiO_2/Al_2O_3	1,37	1,41	1,36	3,03	1,18
TiO_2/Al_2O_3	0,013	0,012	0,012	0,030	–

Значения микроэлементов в тонштейне приведены в табл. 3. По сравнению со средним составом глинистых сланцев [19] тонштейн из угольного пласта Новый-1а обогащен Ga, Nb, Ta, Sn, Hf, Th и U.

В распределении редких элементов по мощности тонштейна наблюдается тенденция к увеличению концентраций в верхней его части. Так, содержание Ga изменяется от 40,1 г/т в нижней его части до 41,7 г/т в верхней, составляя в среднем для прослоя 41,0 г/т. Аналогичная закономерность характерна для Nb (верхняя часть – 46,3; нижняя – 47,7, среднее 46,4 г/т), Sn (5,95; 6,10, среднее 5,18 г/т), Hf (10,4; 11,6, по простиранию прослоя варьирует от 8,47 до 10,3 г/т), Th (13,7; 15,4, по простиранию прослоя составляет от 13,5 до 17,3 г/т) и U (8,07; 8,78, по простиранию прослоя изменяется от 7,82 до 8,12 г/т). Содержание Ta также возрастает к верхней части тонштейна и составляет 8,96 в нижней и 10,7 в верхней, по простиранию прослоя варьирует от 8,70 до 9,22 г/т.

Геохимические особенности тонштейна, в частности обогащение определенными химическими элементами, вероятно, отражают состав первичного материала, которым, судя по всему, служил вулканический пепел, попавший в болотную среду.

Таблица 3. Концентрации микроэлементов (г/т) в тонштейне

Table 3. Concentrations of trace elements (ppm) in tonstein

Элемент Element	Верхняя часть Upper part Khar-9	Нижняя часть Lower part Khar-8	Весь тонштейн Whole tonstein Khar-15	Кларк глинистых сланцев [19] Clay shale clarke value [19]
Li	13,3	12,7	13,5	46,0
Be	0,47	0,53	0,54	2,80
Sc	2,66	2,68	2,57	15,0
V	14,5	14,6	13,7	120
Cr	8,12	7,62	8,12	76,0
Co	0,61	0,92	0,81	19,0
Ni	2,16	2,96	2,41	47,0
Cu	5,35	6,07	5,45	36,0
Zn	16,5	28,2	22,8	52,0
Ga	41,7	40,1	41,0	16,0
Ge	1,94	1,43	1,65	2,00
As	4,85	3,70	4,77	9,30
Se	0,49	0,45	0,48	0,36
Rb	21,1	22,8	22,0	130
Sr	63,1	60,0	56,5	240
Y	8,95	8,89	8,76	31,0
Zr	171	156	142	190
Nb	47,7	46,3	46,4	11,0
Mo	0,71	1,02	0,65	1,60
Cd	0,45	0,56	0,51	1,00
Sn	6,10	5,95	5,18	3,50
Sb	0,54	0,54	0,57	1,00
Te	0,03	0,03	0,03	0,01
Cs	2,55	2,63	2,33	10,0
Ba	115	119	118	460
La	28,1	29,6	29,8	48,0
Ce	53,9	56,2	55,4	75,0
Pr	4,72	4,90	4,88	10,0
Nd	20,3	21,1	21,1	36,0
Sm	3,65	3,87	3,82	8,00
Eu	0,33	0,33	0,33	1,20
Gd	2,62	2,70	2,68	5,80
Tb	0,37	0,37	0,37	0,83
Dy	1,63	1,64	1,62	4,40
Ho	0,30	0,29	0,29	0,70
Er	0,88	0,86	0,87	1,90
Tm	0,12	0,12	0,12	0,60
Yb	0,97	0,97	0,99	2,50
Lu	0,11	0,11	0,11	0,39
Hf	11,6	10,4	10,3	5,00
Ta	10,7	9,0	9,2	1,40
W	2,62	2,59	2,61	2,60
Au, ppb	2,0	1,6	1,9	6,50
Hg	0,262	0,291	0,286	0,089
Tl	0,20	0,20	0,18	1,30
Pb	7,45	8,29	8,39	14,0
Th	15,4	13,7	13,5	10,0
U	8,78	8,07	7,82	4,50
REE	118	123	122	195
REY	127	132	131	226

Для изученного тонштейна отмечается наличие отрицательной Eu-аномалии (рис. 6). Такие анома-

лии характерны для кислых и щелочных туфогенных горизонтов. Например, более контрастными европиевыми аномалиями характеризуются кислые и щелочные туфы в углях Сибири [13] и тонштейн кислого состава из пласта Fire Clay [21]. Для пирокластики среднего и основного состава не свойственно наличие Eu-аномалии. Также терригенные прослои характеризуются отсутствием подобной аномалии и имеют практически горизонтальный график распределения РЗЭ.

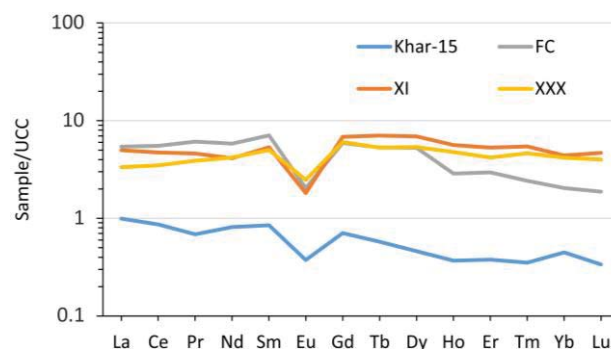


Рис. 6. Распределение РЗЭ в тонштейне пласта Новый-1а (Khar-15), в тонштейне Fire Clay (FC), в прослое пласта XI Кузбасс (XI) и в партинге пластов XXX-XXXа в Минусинском бассейне (XXX). Нормировано на кларк в верхней континентальной земной коре [22]

Fig. 6. REE distribution in the tonstein of the Novy-1a seam (Khar-15), in the Fire Clay (FC) tonstein, in the parting of the XI Kuzbass seam (XI), and in the parting of the XXX-XXXa seams in the Minusinsk Basin (XXX). Normalized to the Clarke value in the upper continental crust [22]

Все вышеприведенные факты свидетельствуют о формировании тонштейна из вулканического пепла, преобразованного в болотной среде. Геохимические особенности каолинового тонштейна обусловлены составом туфогенного материала, послужившего для формирования партинга. Особенности диагностированных минеральных зерен со следами растворения свидетельствуют о протекающих процессах перераспределения химических элементов как в пределах туфогенного горизонта, так и за его пределами во вмещающих углях.

Обсуждение результатов

Исходный состав пеплов тонштейна в пласте Новый-1а

Как было указано выше, минералогическо-геохимические особенности тонштейна, вероятно, обусловлены составом исходного вулканического пепла. В научных исследованиях, посвященных восстановлению состава преобразованного в тонштейны туфогенного материала, сформировался надеж-

ный комплекс методов. Данный комплекс основан на соотношении химических элементов относительно инертных в условиях гипергенеза. Ранее при использовании такого комплекса методов был восстановлен исходный состав пеплового материала, из которого сформировался тонштейн [9]. Было установлено, что тонштейн сформировался при участии кислой щелочной пирокластики (трахидацит).

Важной особенностью является высокая концентрация Nb, Y, Zr, Hf, Ta в угле на контакте с тонштейном. Отмечается отчетливая приуроченность наибольших концентраций к породному прослою, что позволяет связать их генезис. Высокие концентрации такого спектра элементов типичны для щелочной пирокластики. Подобные случаи описаны в работах, посвященных туфогенным горизонтам щелочного состава в Китае [3, 23] и России [21]. Таким образом, полученные в результате данные позволяют сделать вывод, что тонштейн сформировался при участии кислой щелочной пирокластики (трахидацит).

Влияние на химический состав углей

Характерной особенностью тонштейнов является наличие повышенных концентраций отдельных редких элементов в углях вблизи контакта с ними. Анализ распределения редких элементов в угле, вмещающем тонштейн, показал, что максимальные концентрации Nb, Ta, Zr, Hf, REE, Y, Th и U при-

урочены к зонам непосредственного контакта с этим прослоем.

Вблизи контакта с тонштейном угли обогащены рядом элементов, что подтверждает влияние вулканического пепла на их состав. Наиболее выраженные аномалии (превышающие кларк в разы) характерны для Nb, Ta, Hf, REE, Y, Th и U, причем максимумы их концентраций приурочены к зонам непосредственно над и под прослоем (рис. 7). Более широкие зоны обогащения Nb и Y указывают на их повышенную подвижность в гипергенных условиях. Zr распределен относительно равномерно. Повышенная концентрация Ti также отмечена только вблизи тонштейна, в то время как в пробах угля на удалении от прослоя содержание Ti соответствует кларковому уровню.

Таким образом, вулканический пепел, сформировавший тонштейн, послужил источником редких элементов для вмещающих углей. Набор элементов, которыми обогащен уголь, характерен для щелочной пирокластики.

Как обсуждалось выше при анализе данных, существует факт миграции вещества внутри пеплового горизонта и вынос химических элементов за пределы прослоя во вмещающий уголь. Об этом свидетельствуют как повышенные концентрации химических элементов в угле на контакте с прослоем, так и следы растворения на минералах-носителях.

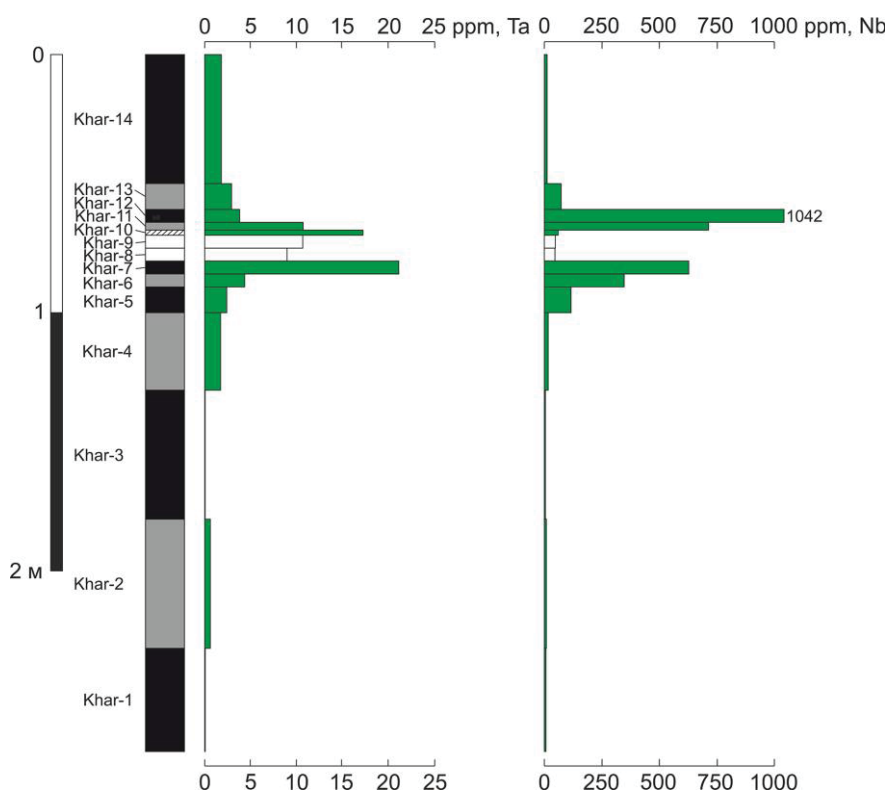


Рис. 7. Распределение Ta и Nb в золе угля в вертикальном разрезе пласта Новый-1а
Fig. 7. Ta and Nb distribution in coal ash in the vertical section of the Novy-1a seam

Однако специалистами отмечается [24], что накопление редких элементов-примесей в меловых углях мира, по сравнению с каменноугольно-пермским периодом, редко связано с вулканическим пеплом. В ходе исследования установлено, что набор элементов, обусловленный щелочным составом исходного пепла, формирует редкометалльную специфику вмещающего тонштейн угля. Зона обогащения ограничивается несколькими сантиметрами над и под тонштейном. Данная информация представляет интерес для понимания процессов миграции элементов-примесей в угле и может быть полезна для реконструкции обстановок осадконакопления и оценки влияния пеплового материала на процессы торфонакопления.

Условия накопления вулканического пепла в углях месторождения

Анализ данных о растительности в период накопления отложений кутинской свиты Харанорского месторождения свидетельствует о континентальной обстановке при накоплении фитомассы [25]. Угленосная толща Харанорского месторождения характеризуется сложным строением и представлена переслаиванием озерных, болотных, речных и пролювиальных фаций, для которых типична высокая пространственная изменчивость.

Исследования изотопного состава каолинита тонштейна Харанорского месторождения [26] указывают на формирование каолинита при несколько повышенной температуре (около 30 °C) по сравнению с каолинитом выветривания. Это может быть связано с более теплым климатом в меловом периоде в Забайкалье или с образованием каолинита на стадии диагенеза под влиянием геотермического градиента. Легкий изотопный состав водорода (δD_{VSMOW} от –130 до –140 ‰) свидетельствует об участии метеорных вод в формировании каолинита, что подтверждает наличие континентальных фациальных условий углеобразования для Харанорского месторождения, вне зон влияния морских вод.

Вероятнее всего, повышенная температура формирования каолинита связана с процессами, протекающими на стадии диагенеза, так как на данном этапе происходит гидролиз алюмосиликатных минералов и вулканического стекла в субмономинеральную глину [1]. К тому же изменения в составе углеобразующих растений свидетельствуют о похолодании климата в конце апта – начале альба [25].

Особенности изученного тонштейна в полевой обстановке, минеральный и химический состав указывают на его воздушно-осадочное вулканическое происхождение за короткий промежуток времени. Согласно выводам Б.Ф. Бохора и Д.М. Триплекорна [1] уплотнение вулканического пепла после осаждения и последующего захоронения про-

исходит как 5:1. Исходя из этого можно предположить, что тонштейн мощностью 8–10 см сформировался из слоя вулканического пепла толщиной 40–50 см. Такая мощность исходного вулканического слоя могла быть обеспечена за счет близкого расположения источника извержения. Либо в связи с мощным катастрофическим извержением, которое обеспечило огромный объем вулканического пепла, распространяемого на обширные территории.

Время формирования угленосных отложений кутинской свиты Харанорского месторождения пришлось на апт–альб [25]. На территории Юго-Восточного Забайкалья в этот момент времени шла вторая стадия позднемезозойского этапа тектонического развития. В позднеюрско-раннемеловую эпоху в результате активного континентального рифтогенеза формировалась характерная бимодальная вулканическая ассоциация, включавшая трахибазальты (с повышенным содержанием титана), дациты, трахидациты, риолиты, трахириолиты, а также субщелочные риолиты [27]. Этот тип магматизма широко проявлен в рифтовых структурах Монголо-Охотского пояса. Для Харанорской впадины этот этап отразился в виде вулканитов тургинской свиты.

Наиболее близкими по химическому составу к тонштейну Харанорского месторождения оказались трахириолиты и трахириодациты Западно-Забайкальской и Восточно-Монгольской вулканической провинции [28].

Заключение

В работе исследован минералого-геохимический состав тонштейна из угольного пласта Новый-1а Харанорского бурогоугольного месторождения. Минеральный состав тонштейна представлен каолинитом, кварцем, полевым шпатом. Акцессорные минералы представлены цирконом, ильменитом, монацитом-(Ce), ксенотимом-(Y). Тонштейн характеризуется высокими концентрациями Ga, Nb, Hf, Ta, Hg, Th и U. Положение в разрезе угольного пласта, минеральный состав, структурно-текстурные и геохимические особенности тонштейна позволили установить его вулканогенную природу.

Исследования выявили обогащение углей пласта Новый-1а рядом литофильных редких элементов, характерных для кислой и щелочной пирокластики. Наиболее высокие концентрации (P3Э, Zr, Nb, Y, Ta, Hf, Th и U) отмечены вблизи контакта угля с тонштейном. Полученные данные подтверждают вулканогенную природу тонштейна и указывают на существенную роль вулканизма в формировании геохимических особенностей Харанорского месторождения.

Большая мощность тонштейна свидетельствует либо о близком расположении источника извержения, возможно, на территории региона, либо о ка-

тастрофическом характере извержения, обеспечившем выброс большого объема пеплового материала, и переноса его на большие расстояния. Накопление угленосных отложений Харанорского месторождения пришлось на этап магматизма, ха-

рактерного для многочисленных рифтогенных впадин Монголо-Охотского пояса. Наиболее близкими по химическому составу оказались трахириолиты и трахириодациты Западно-Забайкальской и Восточно-Монгольской вулканических провинций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bohor B.F., Triplehorn D.M. Tonsteins: altered volcanic-ash layers in coal-bearing sequences // Boulder, Colorado, Geological Society of America Special Paper, 1993. – 258 p. DOI: 10.1130/SPE285-p1.
2. Spears D.A. The origin of tonsteins, an overview, and links with seatearths, fireclays and fragmental clay rocks // International Journal of Coal Geology. – 2012. – Vol. 94. – P. 22–31. DOI: 10.1016/j.coal.2011.09.008.
3. Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: a review of their nature and significance / S. Dai, C.R. Ward, I.T. Graham, D. French, J.C. Hower, L. Zhao, X. Wang // Earth-Science Reviews. – 2017. – Vol. 175. – P. 44–74. DOI: 10.1016/j.earscirev.2017.10.005.
4. Waage K.M. Stratigraphy and refractory clayrocks of the Dakota group along the northern Front Range, Colorado // U.S. Geological Survey Bulletin. – 1961. – Vol. 1102. – P. 154. DOI: 10.3133/b1102.
5. DeCelles P.G. Late Cretaceous-Paleocene synorogenic sedimentation and kinematic history of the Sevier Thrust Belt, Northeast Utah and Southwest Wyoming // Geological Society of America Bulletin. – 1994. – Vol. 106. – P. 32–56. DOI: 10.1130/0016-7606(1994)106<3C0032:LCPSSA>3E2.3.CO;2.
6. Spears D.A., Duff P.M.D. Kaolinite and mixed-layer illite-smectite in Lower Cretaceous bentonites from the Peace River coalfield, British Columbia // Canadian Journal of Earth Sciences. – 1984. – Vol. 21. – P. 465–476. DOI: 10.1139/e84-050.
7. Белоусов П.Е., Крупская В.В. Бентонитовые глины России и стран ближнего зарубежья // Георесурсы. – 2019. – Т. 21. – № 3. – С. 79–90. DOI: 10.18599/grs.2019.3.79-90.
8. Crowley S.S., R.W. Stanton, Ryer T.A. The effects of volcanic ash on the maceral and chemical composition of the C coal bed, Emery Coal Field, Utah // Organic Geochemistry. – 1989. – Vol. 14. – P. 315–331. DOI: 10.1016/0146-6380(89)90059-4.
9. Минералогия и геохимия тонштейна из угольного пласта Новый-1а Харанорского месторождения (Забайкальский край) / А.В. Вергунов, С.И. Арбузов, Б.Р. Соктоев, С.С. Ильенок, И.Ю. Чекрызов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 8. – С. 15–26. DOI: 10.18799/24131830/2022/8/3677.
10. Угольная база России. Т. IV. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири (Тунгусский и Таймырский бассейн, месторождения Забайкалья). – М.: ЗАО «Геоинформарк», 2001. – 493 с.
11. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:200000: Издание второе Серия Приаргунская. Лист М-50-XV, XXI (Борзя, Даурия) / под ред. В.В. Старченко. – М.: МФ ВСЕГЕИ, 2015.
12. Moore D.M., Jr. Reynolds R.C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. – Oxford; Oxford University Press (OUP), 1989. – 332 p.
13. Вергунов А.В., Арбузов С.И., Соболенко В.М. Минералогия и геохимия тонштейнов в углях Бейского месторождения Минусинского бассейна // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 2. – С. 155–166. DOI: 10.18799/24131830/2019/2/116.
14. Mineralogy of the volcanic-influenced Great Northern coal seam in the Sydney Basin, Australia / L. Zhao, C.R. Ward, D. French, I.T. Graham // International Journal of Coal Geology. – 2012. – Vol. 94. – P. 94–110. DOI: 10.1016/j.coal.2011.09.010.
15. 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 / M. Shen, S. Dai, I.T. Graham, V.P. Nechaev, D. French, F. Zhao, L. Shao, S. Liu, J. Zuo, J. Zhao, K. Chen, X. Xie // International Journal of Coal Geology. – 2021. – Vol. 237. – 103707. DOI: 10.1016/j.coal.2021.103707.
16. An unusual occurrence of ferroan magnesite in a tonstein from the Minusinsk Basin in Siberia, Russia / L.N. Thompson, R.B. Finkelman, S.I. Arbutov, D.H. French // Chemical Geology. – 2021. – Vol. 568. – 120131. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2021.120131.
17. Mineralogical and geochemical compositions of the coal in the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, China: further evidence for the existence of an Al (Ga and REE) ore deposit in the Jungar Coalfield / S. Dai, Y. Jiang, C.R. Ward, L. Gu, V.V. Seredin, H. Liu, D. Zhou, X. Wang, Y. Sun, J. Zou, D. Ren // International Journal of Coal Geology. – 2012. – Vol. 98. – P. 10–40. DOI: 10.1016/j.coal.2012.03.003.
18. Минералого-геохимическая идентификация продуктов эксплозивного вулканизма в углях Минусинского бассейна / С.И. Арбузов, С.С. Ильенок, А.В. Вергунов, М.В. Шалдыбин, В.М. Соболенко, П.Е. Некрасов // Петрология магматических и метаморфических комплексов: Материалы IX Всероссийской конференции с международным участием. – Томск, 28 ноября – 02 декабря 2017. – Томск: Томский центр научно-технической информации, 2017. – № 9. – С. 35–37.
19. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия. – 2003. – № 7. – С. 785–792.
20. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. – СПб: Наука, 2000. – 479 с.
21. Mineralogy and geochemistry of rare metal (Zr-Nb-Hf-Ta-REE-Ga) coals of the seam XXX of the Izykh Coalfield, Minusinsk Basin, Russia: Implications for more widespread rare metal mineralization in North Asia / A.V. Vergunov, S.I. Arbutov, D.A. Spears, A.S. Kholodov, S.S. Ilenok // International Journal of Coal Geology. – 2024. – Vol. 289. – 104542. DOI: 10.1016/j.coal.2024.104542.
22. Geology and petroleum potential of Upper Cretaceous and Tertiary strata, Beaufort-Mackenzie area, Northwest Canada / J. Dixon, J. Dietrich, L.R. Snowdon, G. Morrel, D.H. McNeil // AAPG Bulletin. – 1992. – Vol. 76. DOI: 10.1306/bdff892a-1718-11d7-8645000102c1865d.

23. Geochemistry, mineralogy and genesis of rare metal (Nb-TaZr-Hf-Y-REE-Ga) coals of the seam XI in the south of Kuznetsk Basin, Russia / S.I. Arbuzov, D.A. Spears, A.V. Vergunov, S.S. Ilenok, A.M. Mezhibor, V.P. Ivanov, N.A. Zarubina // *Ore Geology Reviews*. – 2019. – Vol. 113. – 103073. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2019.103073.
24. Metalliferous coals of Cretaceous age: a review / S. Dai, S.I. Arbuzov, I.Y. Chekryzhov, D. French, I. Feole, B.C. Folkedahl, I.T. Graham, J.C. Hower, V.P. Nechaev, N.J. Wagner, R.B. Finkelman // *Minerals*. – 2022. – Vol. 12. – 1154. DOI: 10.3390/min12091154.
25. Bugdaeva E.V. The Early Cretaceous flora of Transbaikalia. Aspects of nonmarine Cretaceous geology // *Aspects of nonmarine Cretaceous geology*. – 1992. – P. 193–199.
26. Блохин М.Г., Арбузов С.И., Чекрызов И.Ю. Исследование изотопных отношений кислорода и водорода как показателей природных условий формирования каолинита тонштейнов, кор выветривания и аргиллизита // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 12. – С. 46–60. DOI: 10.18799/24131830/2022/12/3894.
27. Андреева Ю.С., Сасим С.А., Дриль С.И. Геохимия и петрогенезис позднемезозойских вулканитов Торейской и Харанорской впадин (Восточное Забайкалье) // *Известия Иркутского государственного университета. Серия Науки о Земле*. – 2020. – Т. 33. – С. 3–20. DOI: 10.26516/2073-3402.2020.33.3.
28. Перетяжко И.С., Савина Е.А., Дриль С.И. Трахибазальт-трахит-трахириолитовый раннемеловой вулканизм Нилгинской депрессии (Центральная Монголия): источники и эволюция состава магм в условиях континентального рифтогенеза // *Геология и геофизика*. – 2018. – Т. 59. – № 12. – С. 2101–2128. DOI: 10.15372/GiG20181211.

Информация об авторах

Алексей Викторович Вергунов, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории седиментологии и эволюции палеобиосферы, доцент кафедры физической географии и экологии, Тюменский государственный университет, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6; alexeivergunov@rambler.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5374-6138>

Андрей Андреевич Новоселов, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры физической географии и экологии, младший научный сотрудник лаборатории седиментологии и эволюции палеобиосферы, Тюменский государственный университет, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6; mr.andreygeo@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8589-2316>

Елена Сергеевна Деева, кандидат геолого-минералогических наук, руководитель группы литологии, АО «ТомскНИПИнефть», Россия, 634050, г. Томск, пр. Мира, 72; инженер-исследователь отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; deevael@yandex.ru; <https://orcid.org/0009-0000-2324-1032>

Софья Сергеевна Шадрина, лаборант-исследователь лаборатории седиментологии и эволюции палеобиосферы, Тюменский государственный университет, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6; ассистент кафедры биологической химии, Тюменский государственный медицинский университет Минздрава России, Россия, 625023, г. Тюмень, ул. Одесская, 54; shadrina_s_s0@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8477-1640>

Бахтияр Кайратович Кенесбаев, ассистент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; kenesbayevbk@tpu.ru; <https://orcid.org/0009-0003-0769-3428>

Поступила в редакцию: 10.10.2024

Поступила после рецензирования: 24.10.2024

Принята к публикации: 28.10.2024

REFERENCES

1. Bohor B.F., Triplehorn D.M. Tonsteins: Altered volcanic-ash layers in coal-bearing sequences. *Boulder, Colorado, Geological Society of America Special Paper*, 1993, 258 p. DOI: 10.1130/SPE285-p1.
2. Spears D.A. The origin of tonsteins, an overview, and links with seatearths, fireclays and fragmental clay rocks. *International Journal of Coal Geology*, 2012, vol. 94, pp. 22–31. DOI: 10.1016/j.coal.2011.09.008.
3. Dai S., Ward C.R., Graham I.T., French D., Hower J.C., Zhao L., Wang X. Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: a review of their nature and significance. *Earth-Science Reviews*, 2017, vol. 175, pp. 44–74. DOI: 10.1016/j.earscirev.2017.10.005.
4. Waage K.M. Stratigraphy and refractory clayrocks of the Dakota group along the northern Front Range, Colorado. *U.S. Geological Survey Bulletin*, 1961, vol. 1102, pp. 154. DOI: 10.3133/b1102.
5. DeCelles P.G. Late Cretaceous-Paleocene synorogenic sedimentation and kinematic history of the Sevier Thrust Belt, Northeast Utah and Southwest Wyoming. *Geological Society of America Bulletin*, 1994, vol. 106, pp. 32–56. DOI: 10.1130/0016-7606(1994)106%3C0032:LCPSSA%3E2.3.CO;2.
6. Spears D.A., Duff P.M.D. Kaolinite and mixed-layer illite-smectite in Lower Cretaceous bentonites from the Peace River coalfield, British Columbia. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1984, vol. 21, pp. 465–476. DOI: 10.1139/e84-050.

7. Belousov P.E., Krupskaya V.V. Bentonite clays of Russia and neighboring countries. *Georesources*, 2019, vol. 21, no. 3, pp. 79–90. (In Russ.) DOI: 10.18599/grs.2019.3.79-90.
8. Crowley S.S., Stanton R.W., Ryer T.A. The effects of volcanic ash on the maceral and chemical composition of the C coal bed, Emery Coal Field, Utah. *Organic Geochemistry*, 1989, vol. 14, pp. 315–331. DOI: 10.1016/0146-6380(89)90059-4.
9. Vergunov A.V., Arbuzov S.I., Soktoev B.R., Ilenok S.S., Chekryzhov I.Yu. Mineralogy and geochemistry of tonstein from coal seam Novy-1A, Kharanor deposit (Zabaykalsky Krai). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 8, pp. 15–26. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2022/8/3677.
10. *Coal base of Russia. Vol. IV. Coal Basins and Deposits of Eastern Siberia (Tunguska and Taimyr Coal Basins; Coal Deposits of the Trans-Baikal Area)*. Moscow, Geoinformmark Publ., 2001. 493 p. (in Russ.)
11. *Geological Map of Russian Federation. Scale 1:200000 (second edition). Series Priargunskaya. Sheet M-50-XV, XXI (Borzya, Dauria)*. Ed. By V.V. Starchenko. Moscow MF VSEGEI Publ., 2015. (In Russ.)
12. Moore D.M., Jr. Reynolds R.C. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford, Oxford University Press, 1989. 332 p.
13. Vergunov A.V., Arbuzov S.I., Sobolenko V.M. Mineralogy and geochemistry of tonsteins in the Beysk coal deposit of the Minusinsk coal basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 2, pp. 115–166. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2019/2/116.
14. Zhao L., Ward C.R., French D., Graham I.T. Mineralogy of the volcanic-influenced Great Northern coal seam in the Sydney Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology*, 2012, vol. 94, pp. 94–110. DOI: 10.1016/j.coal.2011.09.010.
15. Shen M., Dai S., Graham I.T., Nechaev V.P., French D., Zhao F., Shao L., Liu S., Zuo J., Zhao J., Chen K., Xie X. 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*, 2021, vol. 237, 103707. DOI: 10.1016/j.coal.2021.103707.
16. Thompson L.N., Finkelman R.B., Arbuzov S.I., French D.H. An unusual occurrence of ferroan magnesite in a tonstein from the Minusinsk Basin in Siberia, Russia. *Chemical Geology*, 2021, vol. 568, 120131. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2021.120131.
17. Dai S., Jiang Y., Ward C.R., Gu L., Seredin V.V., Liu H., Zhou D., Wang X., Sun Y., Zou J., Ren D. Mineralogical and geochemical compositions of the coal in the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, China: further evidence for the existence of an Al (Ga and REE) ore deposit in the Jungar Coalfield. *International Journal of Coal Geology*, 2012, vol. 98, pp. 10–40. DOI: 10.1016/j.coal.2012.03.003.
18. Arbuzov S.I., Ilenok S.S., Vergunov A.V., Shal'dybin M.V., Sobolenko V.M., Nekrasov P.E. Mineralogical-geochemical identification of explosive volcanism products in coals of the Minusinsk Basin. Petrology of magmatic and metamorphic complexes. *Proc. of 9th All-Russian petrographic conference*. Tomsk, CSTI Publ., 2017. Iss. 9. pp. 35–37. (In Russ.)
19. Grigorev N.A. Average concentrations of chemical elements in rocks of the upper continental crust. *Geochem. Int.*, 2003, no. 7, pp. 785–792. (In Russ.)
20. Yudovich Ye.E., Ketris M.P. *Fundamentals of lithochemistry*. St. Petersburg, Nauka Publ., 2000. 479 p. (In Russ.)
21. Vergunov A.V., Arbuzov S.I., Spears D.A., Kholodov A.S., Ilenok S.S. Mineralogy and geochemistry of rare metal (Zr-Nb-Hf-Ta-REE-Ga) coals of the seam XXX of the Izykh Coalfield, Minusinsk Basin, Russia: implications for more widespread rare metal mineralization in North Asia. *International Journal of Coal Geology*, 2024, vol. 289, 104542. DOI: 10.1016/j.coal.2024.104542.
22. Dixon J., Dietrich J., Snowdon L.R., Morrel G., McNeil D.H. Geology and petroleum potential of Upper Cretaceous and Tertiary strata, Beaufort-Mackenzie area, Northwest Canada. *AAPG Bulletin*, 1992, vol. 76, no. 6, pp. 924–947. DOI: 10.1306/bdff892a-1718-11d7-8645000102c1865d.
23. Arbuzov S.I., Spears D.A., Vergunov A.V., Ilenok S.S., Mezhibor A.M., Ivanov V.P., Zarubina N.A. Geochemistry, mineralogy and genesis of rare metal (Nb-TaZr-Hf-Y-REE-Ga) coals of the seam XI in the south of Kuznetsk Basin, Russia. *Ore Geology Reviews*, 2019, vol. 113, 103073. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2019.103073.
24. Dai S., Arbuzov S.I., Chekryzhov I.Y., French D., Feole I., Folkedahl B.C., Graham I.T., Hower J.C., Nechaev V.P., Wagner N.J., Finkelman R.B. Metalliferous coals of Cretaceous age: a review. *Minerals*, 2022, vol. 12, 1154. DOI: 10.3390/min12091154.
25. Bugdaeva E.V. The Early Cretaceous flora of Transbaikalia. Aspects of nonmarine Cretaceous geology. *Aspects of nonmarine Cretaceous geology*, 1992, pp. 193–199.
26. Blokhin M.G., Arbuzov S.I., Chekryzhov I.Yu. Study of oxygen and hydrogen isotope ratios as indicators of tonsteins, weathering crusts and argillite kaolinite environmental conditions formation. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 12, pp. 46–60. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2022/12/3894.
27. Andreeva Yu.S., Sasim S.A., Dril S.I. Geochemistry and petrogenesis of Late Mesozoic Volcanites of the Torey and Kharanor Depressions (Eastern Transbaikalia). *The Bulletin of Irkutsk State University. Series Earth Sciences*, 2020, vol. 33, pp. 3–20. (In Russ.) DOI: 10.26516/2073-3402.2020.33.3.
28. Peretyazhko I.S., Savina E.A., Dril S.I. Early Cretaceous trachybasalt–trachyte–trachyrhyolitic volcanism in the Nyalga basin (Central Mongolia): sources and evolution of continental rift magmas. *Russ. Geol. Geophys.*, 2018, vol. 59, no. 12, pp. 1679–1701. (In Russ.) DOI: 10.1016/j.rgg.2018.12.011.

Information about the authors

Alexey V. Vergunov, Cand. Sc., Chief Researcher, Associate Professor, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russia Federation; alexeivergunov@rambler.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5374-6138>

Andrey A. Novoselov, Cand. Sc., Associate Professor, Junior Researcher, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russia Federation; mr.andreygeo@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8589-2316>

Elena S. Deeva, Cand. Sc., Team Leader, Institute of oil and gas JSC «TomskNIPIneft», 72, Mira avenue, Tomsk, 634050, Russia Federation; Research Engineer, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; deevael@yandex.ru; <https://orcid.org/0009-0000-2324-1032>

Sofia S. Shadrina, Researcher, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russia Federation; Assistant, Tyumen State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation, 54, Odesskaya street, Tyumen, 625023, Russian Federation, shadrina_s_s0@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8477-1640>

Bakhtiyar K. Kenesbayev, Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; kenesbayevbk@tpu.ru; <https://orcid.org/0009-0003-0769-3428>

Received: 10.10.2024

Revised: 24.10.2024

Accepted: 28.10.2024