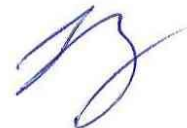


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Наидко Владимир Иванович

**ГЕОЛОГИЯ И МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
СЕРЧАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГЕРМАНИЕНОСНЫХ
ЛИГНИТОВ (СРЕДНЕЕ ТЕЧЕНИЕ РЕКИ ЕНИСЕЙ)**

Специальность

25.00.11 – геология, поиски и разведка
твердых полезных ископаемых, минерагения
(геолого-минералогические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель

Доктор геолого-минералогических наук, профессор

Макаров Владимир Александрович

Красноярск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ	10
1.1 Геохимия германия	10
1.2 Основные промышленные типы месторождений германия	12
1.2.1 Колчеданно-полиметаллические медные месторождения.....	15
1.2.2 Стратиформные месторождения цветных металлов в карбонатных формациях	17
1.2.3 Германиеносные угли и лигниты	19
1.3. Состояние проблемы и задачи диссертационного исследования	26
ГЛАВА 2. СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗУЧЕННОСТИ ГЕРМАНИЕНОСНЫХ ЛИГНИТОВ	28
2.1 Геологическая изученность германиеносных лигнитов восточной окраины Западно-Сибирской плиты	28
2.2 Генетическая классификация и типизация лигнитов восточной окраины Западно-Сибирской плиты	33
2.3 Геолого-генетическая типизация месторождений германиеносных лигнитов Касской впадины	39
ГЛАВА 3. ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ...	47
ГЛАВА 4. КРАТКИЙ ОЧЕРК ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ КАССКОЙ ВПАДИНЫ И СЕРЧАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГЕРМАНИЕНОСНЫХ ЛИГНИТОВ	54
4.1 Сведения о геологическом строении Касской впадины	54
4.1.1 Стратиграфия.....	54
4.1.2 Тектоника.....	60
4.2 Геологическая характеристика Серчанского месторождения германиеносных лигнитов.....	61

ГЛАВА 5. ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РУДОВМЕЩАЮЩИХ ТЕРРИГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ СЕРЧАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....	71
5.1 Геологическая характеристика рудовмещающего разреза Серчанского месторождения	71
5.2 Геохимическая характеристика терригенной толщи, вмещающей германиеносные лигниты	75
ГЛАВА 6. МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИГНИТА И ЕГО ЗОЛЬНОГО ОСТАТКА	89
6.1 Вещественный состав и текстурно-структурные особенности лигнитов	89
6.1.1 Химический состав и энергетические свойства лигнита	89
6.1.2 Характеристика текстурно-структурных особенностей и новообразованной минерализации в лигните	90
6.2 Вещественный состав зольного остатка	96
6.3 Характер распределения германия и других химических элементов в обломках углефицированных деревьев	101
6.4 Гранулометрический состав обломков лигнитов и его взаимосвязь с зольностью и содержанием германия	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	117
ПРИЛОЖЕНИЕ А	130

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Сфера использования германия непрерывно расширяется и включает космическую технику, волоконно-оптические линии связи, полупроводниковые детекторы, инфракрасную оптику и тепловизоры, катализаторы, люминофоры, медицинские и фармацевтические препараты [Claeys, Simoen, 2007; Подкопаев, Шиманский, 2013].

Месторождения, где германий добывается как главный компонент, встречаются редко, в основном он извлекается как попутный химический элемент при комплексной переработке свинцово-цинковых, медных, оловянно-серебряных и оксидных железных руд, а также углей. Угольные месторождения являются основным источником германия в мире (60 % от общего объема добычи), в том числе и в России. На территории нашей страны промышленные концентрации германия выявлены в углях Приморского края и Сахалина, которые составляют основу его минерально-сырьевой базы. Суммарный потенциал выявленных месторождений составляет 7000–8000 т германия [Угольная база России..., 2004]. Месторождения германий-угольного типа, как правило, формировались на фоне затухающего вулканизма, в ограниченных дизъюнктивными нарушениями угленосных депрессиях, а аномально высокие содержания германия установлены в их приподошвенной части [Озерский, Еханин, 2013]. Вопрос о природе германиеносности углей в настоящее время остается дискуссионным.

Новый для России тип германиевого оруденения, представленный германиеносными углефицированными древесными остатками, выявлен в 60-х годах прошлого века в среднем течении реки Енисей в мел-палеогеновых терригенных отложениях Касской впадины. В процессе выполнения геологоразведочных работ на обширной территории было прослежено более 30 пластов лигнитов, ряд которых содержит германий в промышленных концентрациях. По результатам оценочных работ на площади выявлено Серчанское месторождение германиеносных лигнитов. Детальному исследованию лигнитов данного месторождения посвящена настоящая работа,

призванная расширить представление о природе, механизмах накопления и формах нахождения германия в углефицированных древесных остатках.

Цели и задачи. *Целью* диссертационной работы являлось изучение особенностей геологического строения Серчанского месторождения, вещественного состава лигнитов и геохимических особенностей вмещающих их терригенных образований, выявление механизмов формирования германиевого оруденения. В связи с этим решались следующие **основные задачи**:

1. Изучение геолого-геохимических особенностей вмещающих оруденение горных пород;
2. Исследование вещественного состава, текстур и структур германиеносных лигнитов;
3. Выявление закономерностей распределения химических элементов в обломках углефицированных древесных остатков;
4. Изучение гидротермально-метасоматических преобразований, приведших к перераспределению вещества как в пределах отдельных фрагментов лигнитов, так и в рудовмещающей толще.

Научная новизна полученных результатов.

1. Впервые, на основании комплексного изучения вещественного состава и текстурно-структурных особенностей германиеносных лигнитов Серчанского месторождения, установлено наличие новообразованной рудной минерализации, которая представлена пиритом и баритом, выявлены деформационные текстуры и структуры, выраженные микроскладчатостью, зонами сжатия и сдвига.
2. Выявлены вариации в распределении геохимических элементов в рудоносном горизонте, как по его разрезу, так и по латерали.
3. Установлен факт влияния низкотемпературных гидротермально-метасоматических процессов на разубоживание первичных концентраций германия в лигните и повышение зольности.

4. Предложен механизм накопления промышленных концентраций германия в углефицированных древесных обломках, который заключается в сорбции ими редких металлов из растворов, дренировавших рудовмещающий слой слабо литифицированных песчаников.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Результаты диссертационного исследования могут быть использованы для уточнения прогнозно-поисковых моделей германиеносных лигнитов при поисках аналогичных месторождений на территории Касской впадины и в других регионах Российской Федерации.

2. Данные о вещественном составе и минералого-геохимических особенностях лигнитов, а также вмещающих их терригенных образований использованы предприятием ООО «КАС» при проведении геологоразведочных работ на участках Анцифировский и Усть–Питский. Акт внедрения приведен в приложении А.

3. На основании полученных данных о минералого-геохимических и текстурно-структурных особенностях германиеносных лигнитов предложены рекомендации по улучшению схемы обогащения путем внедрения предобогажительной стадии, включающей классификацию обломков и отделение мелкой, обедненной германием, фракции.

Методология и методы исследований. В основу диссертационного исследования положены материалы, собранные автором в процессе полевых работ 2016 г. Объектом изучения и опробования явилась рудоносная толща Серчанского месторождения, сложенная терригенными породами симоновской свиты, в месте ее выхода на дневную поверхность в долине р. Кас. Кроме того, использовались фондовые материалы, а также данные геологоразведочных работ компании ООО «КАС» на Касовском участке и на Серчанском месторождении в 2011–2015 гг.

В период полевых работ на месторождении проведено геохимическое опробование терригенной толщи по сети горных выработок – канав. Отобрано 176 проб с интервалом 0,5 м, собрана коллекция образцов лигнитов для

минералого-петрографических исследований, а также для изучения механизмов сорбции германия и других химических элементов. Кроме того, для характеристики текстурно-структурных особенностей и химического состава лигнитов, а также золы после их сжигания использован рудный материал из большеобъемных технологических проб и эталонных коллекций ООО «КАС» и АО «Германий».

Химический состав проб вмещающих оруденение пород анализировался рентгенофлуоресцентным (MobiLAB X-50) и атомно-эмиссионным спектральным (МАЭС «Горный Поток») методами. На основании полученных аналитических данных составлены геохимические разрезы и диаграммы с использованием программного обеспечения Surfer 13 и ArcMap 10.2.2.

Вещественный состав образцов лигнита и золы исследовался комплексом аналитических методов, включающих рентгеновский фазовый и рентгеновский спектральный (дифрактометр Shimadzu XRD-6000 и спектрометр XRF1800 Shimadzu) и атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой (iCAP 6300 Duo Thermo Fisher Scientific).

Минералогический состав и текстурно-структурные особенности образцов лигнита изучались с использованием оптического (Axioscope 40 APol) и электронного (HitachiTM-3000 и Tescan Vega III SBH) микроскопов. Всего изучено 30 шлифов, 30 аншлифов, 17 приполированных шлифов.

Распределение химических элементов в образцах углефицированных древесных обломков исследовано с использованием сканирующего рентгенофлуоресцентного спектрометра Itrax Multi Scanner (лаборатория биогеохимии экосистем, СФУ). Всего проанализировано 6 образцов лигнитов, представляющих собой целостный фрагмент ствола углефицированного дерева, реже его часть.

Положения, выносимые на защиту.

1. Германиеносные лигниты Серчанского месторождения представляют собой углефицированные фрагменты ископаемой древесины, локализующиеся в слабо литифицированных песчаниках симоновской свиты апт-альбского яруса

мелового возраста. Породы рудовмещающего горизонта характеризуются значительными вариациями рудообразующих (Ba, Cu, Ge, Pb, Rb, Sr, Ti, Zn, Zr) и петрогенных элементов (Fe, Ca, K). На всем протяжении лигнитоносной пачки устойчиво проявлены ореолы серебра, маркирующие рудоносный горизонт.

2. Распределение новообразованных минералов, а также германия и других химических элементов внутри отдельных фрагментов углефицированных древесных остатков свидетельствует о сорбции металлов из низкотемпературных растворов, дренирующих лигнитоносные слабо литифицированные песчаники. Воздействие последующих гидротермально-метасоматических растворов на германиеносные лигниты привело к разубоживанию первичных концентраций германия и привнесу в краевые части обломков ряда элементов (Si, Ti, Fe, K, Ca), обусловивших повышение зольности.

3. Уровень содержания германия в лигнитах обратно пропорционален его зольности, которая, в свою очередь, зависит от крупности обломков – максимальная зольность и наименьшие концентрации германия свойственны мелким фракциям лигнитов.

Достоверность и обоснованность защищаемых положений определяется кондиционными аналитическими данными, полученными в аккредитованных лабораториях, а также обширной апробацией полученных результатов исследования на различных научно-технических конференциях и симпозиумах.

Апробация работы и публикации. Диссертационное исследование выполнено в рамках научного проекта РФФИ №16-43-240719.

Апробация работы проводилась на Международном горно-геологическом форуме МИНГЕО СИБИРЬ (Красноярск, 2014); на молодежном МИНГЕО ФОРУМЕ (Красноярск, 2014, 2016); на Международном конгрессе и выставке «Цветные металлы и минералы» (Красноярск, 2014, 2016 и 2018); на II Международной научной конференции «Сибирский плацдарм: проблемы и

задачи экономического развития Сибири и Красноярского края» (СФУ, Красноярск, 2016); на Международной конференции «Молодежь и наука: проспект Свободный» (СФУ, Красноярск, 2015, 2016 и 2017); на VIII Международной научно-практической конференции «Научно-методические основы прогноза, поисков, оценки месторождений алмазов, благородных и цветных металлов» (ФГУП ЦНИГРИ, Москва, 2018). По теме диссертации опубликовано 6 работ, в том числе две из них в реферируемых журналах.

Объем и структура работы. Диссертационное исследование состоит из введения, 6 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем работы – 130 страниц, в том числе 38 рисунков, 23 таблицы. Список литературы содержит 113 наименований, из них 102 опубликованных.

Благодарности. Работа выполнена под руководством д-ра геол.-минерал. наук В.А. Макарова, которому автор выражает глубокую признательность. За ценные советы, рекомендации, критические замечания и консультации, а также за помощь в проведении полевых работ автор благодарит канд. геол.-минерал. наук Д.Г. Козьмина. Поддержку и помощь автору оказывал доктор химических наук А.Ф. Шиманский, которого автор искренне благодарит. Успешному выполнению диссертационного исследования способствовала совместная работа и консультации сотрудников кафедры ГМиМР и ГМиП ИГДГГ СФУ – профессоров А.М. Сазонова, С.И. Леонтьева, В.Г. Михеева, доцентов И.Ю. Яковлева, П.Н. Самородского, С.М. Макеева, О.Ю. Перфиловой. За помощь в аналитических исследованиях и практические советы автор выражает благодарность сотрудникам ООО ЦГИ «Прогноз»: заведующему лабораторией А.И. Фертикову и ведущему геологу В.Г. Фисенко. Особая благодарность родным и близким, без чьей поддержки и помощи работа не смогла бы состояться.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

1.1 Геохимия германия

Кларк германия в земной коре составляет 1,5 г/т [Yudovich, Ketris, 2003]. Отличительной особенностью элемента является то, что в различных геологических обстановках он может проявлять *сидерофильные*, *литофильные*, *халькофильные* и *органофильные* свойства [Bernstein, 1985].

Сидерофильные свойства германия доказываются тем, что его концентрации в железной фазе метеоритов и теллурическом железе могут достигать 500 г/т [Hörmann, 1972].

Литофильная природа германия отражается в незначительном повышении количества характеризуемого элемента в континентальной коре относительно океанической коры и верхней мантии [Hörmann, 1972]. В магматических породах обычно находится от 0,5 до 6 г/т Ge. Вариация содержаний германия от основных до кислых пород отличается мало, однако, концентрации его максимальны в поздних магматических дифференциатах (мусковитовые граниты) и прочих породах, которые кристаллизуются в присутствии высоколетучих элементов, например, пегматитах, грейзенах и скарнах [Shcherba et al., 1966]. Содержание Ge в кремнистых осадочных породах и их метаморфических эквивалентах тесно согласуются с таковым в магматических породах. Некоторые сланцы слегка обогащены германием, особенно, те, которые содержат органическое вещество [El Wardani, 1957]. Карбонаты и карбонатные породы обеднены германием относительно среднего содержания в земной коре. Повышенные концентрации германия свойственны таким силикатным минералам, как топаз (до 700 г/т), гранат, слюда, сподумен, виллемит, лепидолит и поллуцит.

Халькофильные свойства германия проявляются в богатых серой гидротермальных системах, что, в свою очередь, благоприятно для формирования повышенной концентрации Ge в колчеданных месторождениях. При этом происходит образование тиокомплекса $[\text{GeS}_4]^{4-}$ и тиогерманатов, а

именно германита, рениерита, бриартита и аргиродита [Bernstein, 1985; Paar, Putz, 2005]. В низкосульфидизированных Zn–Pb–Ag месторождениях повышенные концентрации германия связаны с большим объемом серебра и накапливаются в аргиродите. При этом содержание германия в сфалерите низкое, преимущественно в диапазоне от 1 до 10 г/т [Paar, Putz, 2005]. В свинцово-цинковых месторождениях, где практически отсутствует серебро, а температуры формирования руд низкие, германий накапливается в сульфидах цинка – сфалерите и вюрците.

Органофильные свойства германия заключаются в обогащении им органического вещества в степени, сопоставимой с цинково-сульфидными рудами. Германий имеет одну из самых высоких степеней родства с органическим веществом по сравнению со всеми элементами, которые обычно встречаются в углеродистых отложениях [Gluskoter et al., 1977; Bernstein, 1985]. В работах [Spears, Zheng, 1999] проведены геохимические исследования углей 24 угольных месторождений Великобритании. Установлено, что в углях из 46 макро- и микроэлементов, на которые анализировались образцы, только германий демонстрирует постоянную взаимосвязь с органическим веществом.

На концентрацию германия влияют хемосорбционные процессы в относительно стабильных органокомплексах, например, лигнине и гуминовых кислотах, на которые металл может осаждаться в виде гуматов [Glockling, 1969; Manskaya et al., 1972]. В бурых углях и лигнитах германий абсорбируется, образуя хелаты с лигнин-производными. При дальнейшей углефикации образуются сильно сгущенные ароматические органо-германиевые составы. Последние более устойчивы в связи с высоким числом связей Ge–C. Самые высокие концентрации Ge в углях обычно обнаруживаются во фракции витрена. При прогрессирующем процессе углефикации и метаморфизма с образованием графита концентрации германия значительно снижаются. В графитах из метаморфизованных угольных месторождений и их золах обнаружены лишь следы германия. В таких месторождениях Ge переходит в

филлосиликаты в процессе формирования антрацитов [Janda, Schroll, 1960; Weninger, 1965].

1.2 Основные промышленные типы месторождений германия

Широкий спектр геохимических свойств позволяет германию формировать промышленные концентрации в различных геологических обстановках, а следовательно, накапливаться в месторождениях различных геолого-промышленных типов. Всего в мире насчитывается девять основных природных источников германия [Гамов и др., 2016; Frenzel et al., 2014; Höll et al., 2007; Li et al., 2011; Dai et al., 2015a, 2015b]:

- колчеданно-полиметаллические медные месторождения;
- порфировые и жильно-штокверковые медно-молибден-золоторудные;
- порфировые и жильно-штокверковые оловянно-серебряные;
- жильные серебряно-свинцово-цинковые (медные) месторождения;
- стратиформные медно-свинцово-цинковые в терригенных формациях;
- стратиформные месторождения цветных металлов в карбонатных формациях;
- несульфидные полиметаллические месторождения;
- месторождения железных оксидных руд;
- угольные месторождения и германиеносные лигниты.

Расположение месторождений основных геолого-промышленных типов германия в мире приведено на Рисунке 1.1.

Германий также извлекается из техногенного сырья – цинково-плавильных остатков (продуктов переработки руд полиметаллических месторождений).

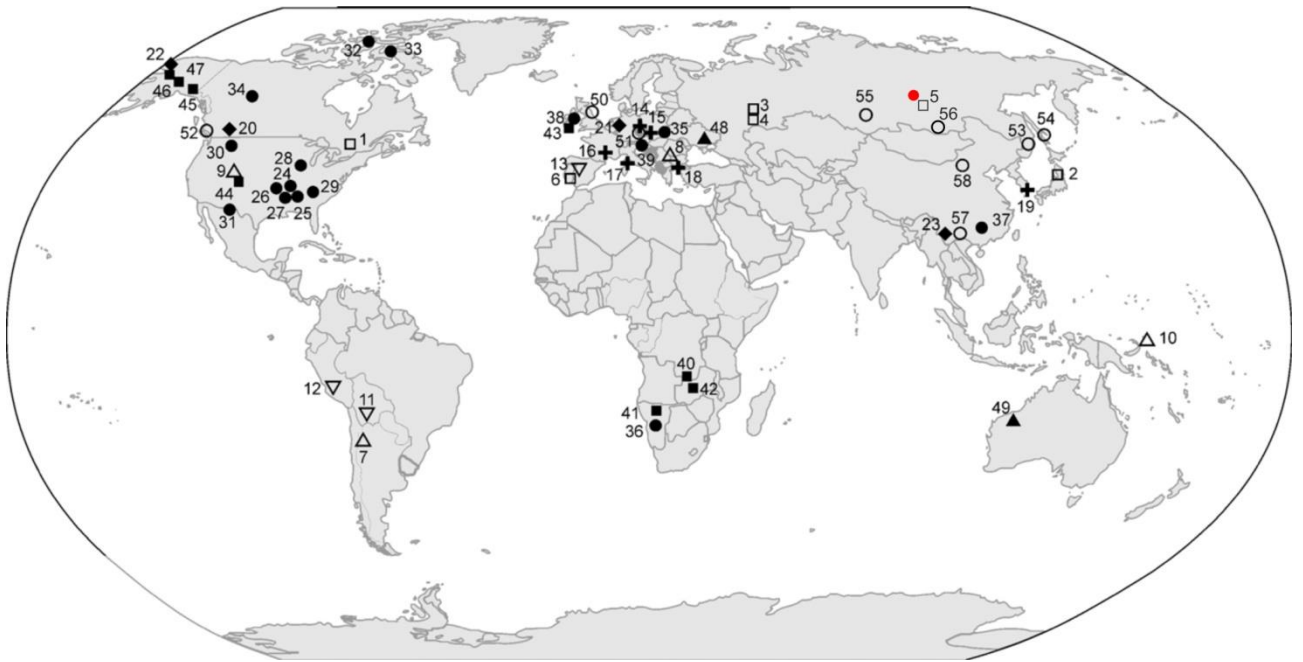


Рисунок 1.1 – Схема расположения месторождений основных геолого-промышленных типов германия в мире (по материалам [Höll et al., 2007]):

□ Колчеданно-полиметаллические медные месторождения: 1 – Пояс Абитибид-Кидд-Крик, Норанда, Боскет ту Майн; 2 – Куроко- и Бешши-тип; 3 – Гайской; 4 – Бакр Тау; 5 – Горевское; 6 – Иберийский пиритовый пояс: Невес Корво; Δ Порфириновые и жильно-штокверковые медно-молибден-золоторудные месторождения: 7 – Капиллитас; 8 – Бор и Челопеч; 9 – Бингхам; 10 – Остров Лихир; ∇ Порфириновые и жильно-штокверковые оловянно-серебряные месторождения: 11 – Потоси, Колкуечака и Порко; 12 – Саяпулло; 13 – Баркуилла; + Жильные серебряно-свинцово-цинковые (медные) месторождения: 14 – Фрайберг; 15 – Кутна Хора и Прибрам; 16 – Ноаилхак-Сайнт Селви; 17 – Сардиния; 18 – Кирки; 19 – Волуи; ◆ Стратиформные медно-свинцово-цинковые в терригенных формациях: 20 – Сулливан; 21 – Мегген; 22 – Ред дог; 23 – Джиндинг; ● Стратиформные месторождения цветных металлов в карбонатных формациях (Тип долины Миссисипи (MVT); Ирландский тип (IRT); Альпийский тип (АРТ)): 24 – Центральный Миссури; 25 – Южный Миссури (Старый свинцовый пояс, Вибурнум Тренд, Индиан Крик); 26 – Три штата; 27 – Северный Арканзас; 28 – Верховья долины Миссисипи (Иллинойс-Висконсин); 29 – Элмвуд-Гордонсвилле; 30 – Пенд Орейли; 31 –

рудник Трес Мариас; 32 – рудник Полярная звезда; 33 – Нанисивик; 34 – Пайн Поинт; 35 – Верхняя Селесия; 36 – Маунт Аукас; 37 – Фанкоу; 38 – Ирландский тип: Наван, Лишен, Силвермайнс, Галмой and Тинаг; 39 – Альпийский тип: Блейберг, Кайв де Предил, Мезика и Топла; ■ *Месторождения цветных металлов в карбонатных породах: полиметаллические германиевые месторождения типа Кипуши*: 40 – Кипуши; 41 – Цумеб, Западный Цумеб, Комбат и Тшуди; 42 – Кабве; 43 – Гортдрум; 44 – рудник Апекс; 45 – рудник Кеннекот; 46 – Рубиновый ручей; 47 – Омар ▲ *Месторождения железных оксидных руд*: 48 – Кременчук–Кривой Рог; 49 – Хамерслей Рандж; ○ *Угольные месторождения*: 50 – угольный бассейн Дурхам; 51 – Плзен; 52 – Ланг Бэй; 53 – Шкотовское и Спецугли; 54 – месторождения острова Сахалин; 55 – Кузбасский угольный бассейн; 56 – Читинский угольный бассейн; 57 – Линцанг; 58 – Ксилинхаоте; ● – Серчанское месторождение германиеносных лигнитов

На протяжении прошлого столетия германий добывали преимущественно из сфалерита (содержания элемента в нем достигают 1000 г/т Ge при средних 190 г/т) таких месторождений, как Цумеб, Кипуши, полиметаллических объектов штатов Миссури, Оклахома и т.д. [Bykhovsky, Potanin, 2009; Geier, Ottemann, 1970]. В настоящее время все больший интерес представляют германиеносные угли, которые традиционно использовались для получения германия в Китае и России [Frenzel et al., 2014]. Запасы и прогнозные ресурсы угольных месторождений характеризуемых стран весьма значительны. Суммарный потенциал угленосных впадин Приморья можно оценить примерно в 7000-8000 т Ge [Угольная база..., 2004; Yakushevich et al., 2013].

Помимо углей интерес, в последнее время, вызывают лигниты восточной окраины Западно-Сибирской плиты, содержания редких металлов в которых достигает 600 г/т.

1.2.1 Колчеданно-полиметаллические медные месторождения

Колчеданные месторождения широко распространены в мире и встречаются как в подводных вулканических образованиях, так и на континентах в различных тектонических обстановках и разновозрастных породах. Как правило, рудные тела месторождений характеризуемого геолого-промышленного типа имеют массивную лентовидную или линзовидную морфологию и локализуются над сильно измененными пиритизированными высокопроницаемыми зонами вулканических окраин и островных дуг [Sangster, 1980, 1990; Large et al., 2001].

Суммарные ресурсы свинца, меди и цинка колчеданных месторождений весьма значительны. Запасы только Zn оцениваются в 100 млн т. Кроме цинка, меди, свинца из них извлекают серебро и золото. Как правило, в рудах месторождений характеризуемого геолого-промышленного типа содержится малое и умеренное количество Ge, в среднем 100 г/т.

Колчеданные месторождения классифицируются по следующим основным критериям: состав руды (Zn, Cu, Pb, Ba), литология вмещающих пород и тектоническая обстановка [Franklin et al., 1981]. По приведенным критериям можно выделить три основных типа колчеданных месторождений [Höll et al., 2007]:

1. Кипрский тип (Cu-Zn), размещенный в офиолитах;
2. тип Абитиби, который подразделяется на (2а) тип Норанда (Cu-Zn), размещенный в мафически-фельзических вулканических породах и (2б), тип Маттаби, аналогичный типу Норанда, но со значительным содержанием Pb;
3. тип Куроко (Cu-Zn-Pb (-Ba)), месторождения которого встречаются в бимодальных вулканических формациях на островной дуге.

Впервые [Bischoff et al., 1983] выявили и охарактеризовали высокие концентрации Ge до 100 г/т в современных рудах, сформировавшихся в базальтах срединно-океанических хребтов в Восточно-Тихоокеанском регионе. Дальнейшими исследованиями [Mortlock, Froelich, 1986; Mortlock et al., 1993]

установлена гидротермальная природа поступления германия в породы океанической коры в Тихом океане.

[Henry et al., 1995] изучали распределение индия и германия в 180 образцах, отобранных из океанических пород различных территорий. Выявлено, что германий накапливается во всех образованиях исследуемых объектов, за исключением бассейна Гаймаса и Калифорнийского залива (Мексика). Установлено, что германий выступает индикатором низкотемпературных обстановок, в то время как повышенные концентрации индия указывают на высокую температуру формирования пород и руд. Индий осаждается вместе с медью, цинком и железом в зонах распространения активных гидротермальных источников (черных курильщиков) при температурах между 350 и 260 °С [Schwarz-Schampera, Herzig, 2002].

О германиеносности колчеданных месторождений 1-го (Кипрский) и 2-го (Абитибити) типов мало что известно. По современным данным германий в медно-цинковых рудах, как правило, содержится в незначительных количествах, а если и формирует промышленные концентрации, то только в обогащенных медью рудах. Это может быть обусловлено разделением на высокотемпературные медистые и низкотемпературные обогащенные цинком рудные залежи. В последних выявлены лишь следы германия [Walker, Mannard, 1974; Walker et al., 1975; Hannington et al., 1999]. Подтверждение этому – представленные [Tourigny et al., 1993] данные о содержании Ge до 85 г/т в отдельных образцах руды шахты Bousquet 2 Mine, обогащенной медью и содержащей рениерит и моусонит.

На месторождениях типа Курокко (3) промышленные концентрации германия в Cu-Zn-Pb-Ba рудах изучались многими зарубежными исследователями [Ando, 1964; Nishiyama, 1974; Shimazaki, 1974; Eldridge et al., 1983; Shikazono, 2003]. Установлено, что германий концентрируется в сфалерите в количестве до 370 г/т. Также для этих руд характерно наличие рениерита, германийсодержащего борнита и колусита [Komuro, Kajiwara, 2004].

Типичными примерами объектов типа Курроко являются месторождения Шаканай, Фурутоба, Камикита и т.д.

В Европе выявлен Иберийский пиритовый пояс (IPB) – уникальный объект, который включает в себя 85 известных рудных месторождений, относящихся к типу Курроко [Misra, 2000].

Залежи массивных сульфидных руд IPB локализуются в породах верхнего девонского – нижнего каменноугольного вулканогенно-осадочного комплекса, состоящего из известково-щелочных фельзитовых вулканитов, содержащих прослой толеито-щелочных мафических вулканитов и осадочных отложений [Leistel et al., 1998]. Повышенные концентрации германия (от 10 до 60 г/т) установлены в рудах уникального полиметаллического месторождения Невес-Корво в португальском секторе Иберийского пиритового пояса. Помимо германия в рудах этого месторождения содержатся повышенные концентрации серебра, селена и индия [Oliveira et al., 1997; Schwarz-Schampera, Herzig, 2002].

На территории России повышенные содержания германия выявлены в рудах месторождений Уральского горнорудного района (Гайское и Бакр-Тау), Енисейского кряжа (Горевское, Тенегинское), Забайкалья (Озерное). На данных объектах концентрации Ge варьируют от 25 до 200 г/т. Зачастую в рудах, богатых борнитом, содержится германий.

1.2.2 Стратиформные месторождения цветных металлов в карбонатных формациях

На протяжении XX века основным источником германия в мире являлись полиметаллические руды месторождений Цумеб в Намибии и Кипуши в Заире. В начале 1990-х годов добыча на данных объектах была остановлена в связи с истощением запасов [Vykhovsky, Potanin, 2009]. В настоящее время источником германия служат стратиформные месторождения свинцово-цинковых руд в карбонатных породах, на долю которых приходится значительная часть мировых запасов германия, свинца и цинка.

Месторождения данного геолого-промышленного типа приурочены к карбонатным формациям и формируются в верхних ярусах платформенных образований или на заключительном этапе становления складчатых структур – при переходе их к платформенному режиму. Оруденение данного типа зачастую распространено на обширной территории и образует крупные металлогенические провинции. Например, в США свинцово-цинковые месторождения локализованы на территории нескольких штатов – Миссури, Оклахома, Иллинойс, Канзас, Кентукки и др., на юго-западе Европы – в Бельгии, Польше, Швейцарии, на северо-западе Англии – в графстве Флинтшир, Дербишир [Vykhovsky, Potanin, 2009].

Минеральный состав руд месторождений указанных провинций простой. Среди рудных минералов преобладает галенит, сфалерит, реже встречаются вюрцит, пирит и марказит, миллерит и бравоит. Из нерудных – карбонаты (кальцит, доломит), иногда присутствуют барит, кварц и флюорит.

Германий концентрируется, как правило, в сфалерите (от 400 до 1000 г/т). Кларк Ge в сфалерите месторождений данного генетического типа составляет 190 г/т [Vykhovsky, Potanin, 2009]. Кроме германия руды нередко обогащены серебром, галлием, кадмием, стронцием.

Крупнейшие рудные районы распространения германийсодержащих стратиформных сульфидных месторождений мира выявлены на территории США: Три-Стэйт, Юго-Восточный Миссури, Иллинойс-Кентукки и т.д., [Vykhovsky, Potanin, 2009; Ридж, 1972], в пределах которых площадь распространения рудной минерализации может достигать 20080 км² [Hagni, Saadallah, 1965]. Рудные залежи локализуются в отдельных горизонтах карбонатных пород, которые переслаиваются с кварцитами и сланцами. Мощность пластовых залежей в среднем составляет 10 м. Помимо пластовой морфологии рудных тел известны также секущие и столбо-, трубообразные формы залежей, размеры которых могут достигать 40 м в поперечнике. Главными рудными минералами выступают галенит и сфалерит, значительно

распространены пирит, марказит, халькопирит. Среди нерудных минералов выделяют различные карбонаты и кварц.

Помимо полиметаллических месторождений рудных районов США стратиформные месторождения выявлены на территории юго-западной Европы (Миесс – 400 г/т, Кройт – 400 г/т, Райбль – 800 г/т Ge), высокие концентрации германия в которых установлены в цинковых обманках. Еще более высокие содержания редкого металла отмечены в сфалеритах Аахенского рудного поля – месторождения Изерлон, Брилон – 900 г/т, Аахен – 1950 г/т Ge.

На всех перечисленных рудных объектах США и Западной Европы присутствует характерная особенность – максимальные концентрации германия установлены в скорлуповатых, землистых и окисленных цинковых обманках и вюрцитах, в то время как ранние сфалериты с повышенной железистостью обеднены редкими элементами.

1.2.3 Германиеносные угли и лигниты

Германиеносные угли.

Ископаемые угли впервые были признаны потенциальным источником германия в 1930-х гг. Виктором Гольдшмидтом, в работах которого показано, что элемент может накапливаться в значительных концентрациях в угольной золе [Goldschmidt, 1930, 1935]. Дальнейшие исследования были направлены на изучение определенных аспектов формирования германиевого оруденения в углях, а именно механизмов накопления, формы нахождения, характера распределения редких металлов в пределах угольных толщ, а также потенциальных источников германия в углях и различных углеродистых образованиях (углеродистые сланцы, нефть, битум и т.д.).

В 1936 г. [Zilbermints et al., 1936] установили, что имеются существенные отличия в горизонтальном и вертикальном распределении германия в угольных пластах. Максимальные концентрации редких элементов выявлены в краевых частях толщи, в то время как внутренняя часть ими обеднена. Данный характер распределения наблюдался в угольных бассейнах по всему миру [Yudovich,

Ketris, 2003; Yudovich, 2003]. Таким образом, для угольных месторождений установлена закономерность – среднее содержание германия меньше в мощных пластах и больше в тонких прослоях. Угольные линзы и изолированные углефицированные реликты обычно содержат наиболее высокие его концентрации.

Показательной иллюстрацией такой закономерности распределения германия являются черные сланцы Чаттаноога (США), содержащие Ge в количестве 18 г/т, что в 40 раз ниже, чем в локализуемых в них тонких угольных линзах и прослоях, где концентрации Ge достигают 760 г/т [Breger, Schopf, 1955].

Установленные особенности распределения германия в угольных месторождениях свидетельствуют, преимущественно, о его эпигенетическом происхождении: как правило, на стадиях образования торфа и/или бурого угля в связи с миграцией германиеносных флюидов. Германий, содержащийся в растворах, скорее всего был привнесен из горных пород, обогащенных редкими и рассеянными элементами, например, из дифференцированных гранитоидов (мусковитовые граниты), грейзенов или скарнов. В частности, процесс каолинитизации гранитных интрузий, обогащенных германием, приводит к выносу его с образованием низкотемпературных германиеносных флюидов, мигрирующих в ближайшие угленосные бассейны, органическое вещество которых адсорбирует на себя германий. Подобная взаимосвязь установлена в угле графит-мазутного бассейна в Пльзене (Чешская республика). Уголь содержит повышенные концентрации германия (до 3000 г/т Ge в золе), источником которого явились соседние граниты, обогащенные этим элементом [Bouška, 1981].

Аналогичная связь между гранитами и германиеносными углями установлена в бассейне Линканг, Юннан (Китай), а также на месторождениях Шкотовское, Спецугли, Лузановское (Россия) [Li et al., 2011; Dai et al., 2015a, 2015b; Qi et al., 2002]. По результатам исследования петрографического состава, содержания неорганических минералов, микроэлементов и

отражательной способности гуминита в угле можно заключить, что источником германия является, в основном, мусковитовый гранит. Германий, выщелоченный из него, транспортировался в бассейн, где затем адсорбировался гуминовыми веществами [Qi et al., 2011]. Бурый уголь из бассейна Линканг сформировался в три этапа [Dai et al., 2015a, 2015b]: (I) торфообразование, (II) ранний диагенез, (III) гидротермальная трансформация. В процессе торфообразования (I) германий адсорбировался или соединялся с гуминовыми коллоидами. На стадии раннего диагенеза (II) элемент, связанный с гуминовыми кислотами, подвергался мобилизации или переносу, при этом большая часть полезного компонента включалась в структуру гуминита, и лишь небольшое количество фиксировалось остаточными гуминовыми кислотами в виде сложных составов или гуматов. В процессе гидротермальной трансформации (III) флюиды из гранитного фундамента мигрировали через уголь преимущественно вдоль разломов, трещин и линий отдельности. Сульфаты восстанавливались органическим веществом в угле, что приводило к образованию пирита и кальцита, а, следовательно, к повышению зольности. Гидротермальная трансформация привела к перераспределению германия в угольных пластах.

В угольных месторождениях германий крайне редко формирует собственные минеральные образования и концентрируется в виде металлоорганических соединений – комплексных гуматов. В бурых углях на ранних стадиях углефикации и метаморфизма германий образует хелаты с лигнин-производными. При повышении степени метаморфизма происходит трансформация органических соединений в сильно сгущенные ароматические органо-германиевые составы. При максимальной степени углефикации и метаморфизма (антрацит и графит) металлоорганические соединения германия преобразовываются в филлосиликаты, а следовательно, значительно снижается его концентрация.

Минеральными носителями германия в углях в некоторых случаях могут стать тонкокристаллический пирит и марказит (рудопроявления Лузановское,

Ванчинское, Приморский край), а также аутигенный каолинит и биотит [Finkelman, 1980].

Угольные месторождения служат основным источником германия в России, на территории которой выявлены такие месторождения, как Тарбагатайское (Забайкалье), Новиковское (о. Сахалин), Павловское, Шкотовское, Нижне-Бикинское и Раковское (Приморский край) [Угольная база...,2004]. Приморье считается самым богатым по запасам германия регионом в мире, а суммарный ресурсный потенциал оценивается в 7000–8000 т Ge [Угольная база..., 2004].

Угольные месторождения Приморья формировались, как правило, в небольших по размерам угленосных впадинах и мульдах в период континентального рифтогенеза, который сопровождался базальт-трахириолитовым, андезитобазальтовым и щелочно-базальтоидным вулканизмом. Все германий-угольные месторождения контролируются узлами пересечения крупных разрывных нарушений (Рисунок 1.2). Рудоконтролирующие дизъюнктивы прослеживаются из кристаллического фундамента в осадочный чехол впадин.

По морфологии рудные тела, как правило, изометричны либо вытянуты вдоль тектонических нарушений. В разрезе они имеют куполообразную, столбообразную и асимметричную плащеобразную форму [Угольная база...,2004]. Мощность отдельных металлоносных пластов может варьировать от первых десятков сантиметров до 20 метров. Самые тонкие прослои являются самыми богатыми. Тем не менее, на месторождениях «Павловское» и «Раковское» основная часть запасов германия сосредоточена в мощных пластах в основании угленосных мульд.

Химический состав углей различных месторождений и даже соседних рудных тел одного месторождения отличается как набором элементов-спутников, так и уровнем их концентрации. Как правило, значительные вариации микроэлементного состава наблюдаются в углях, слагающих центральные и периферические зоны единого рудного тела.

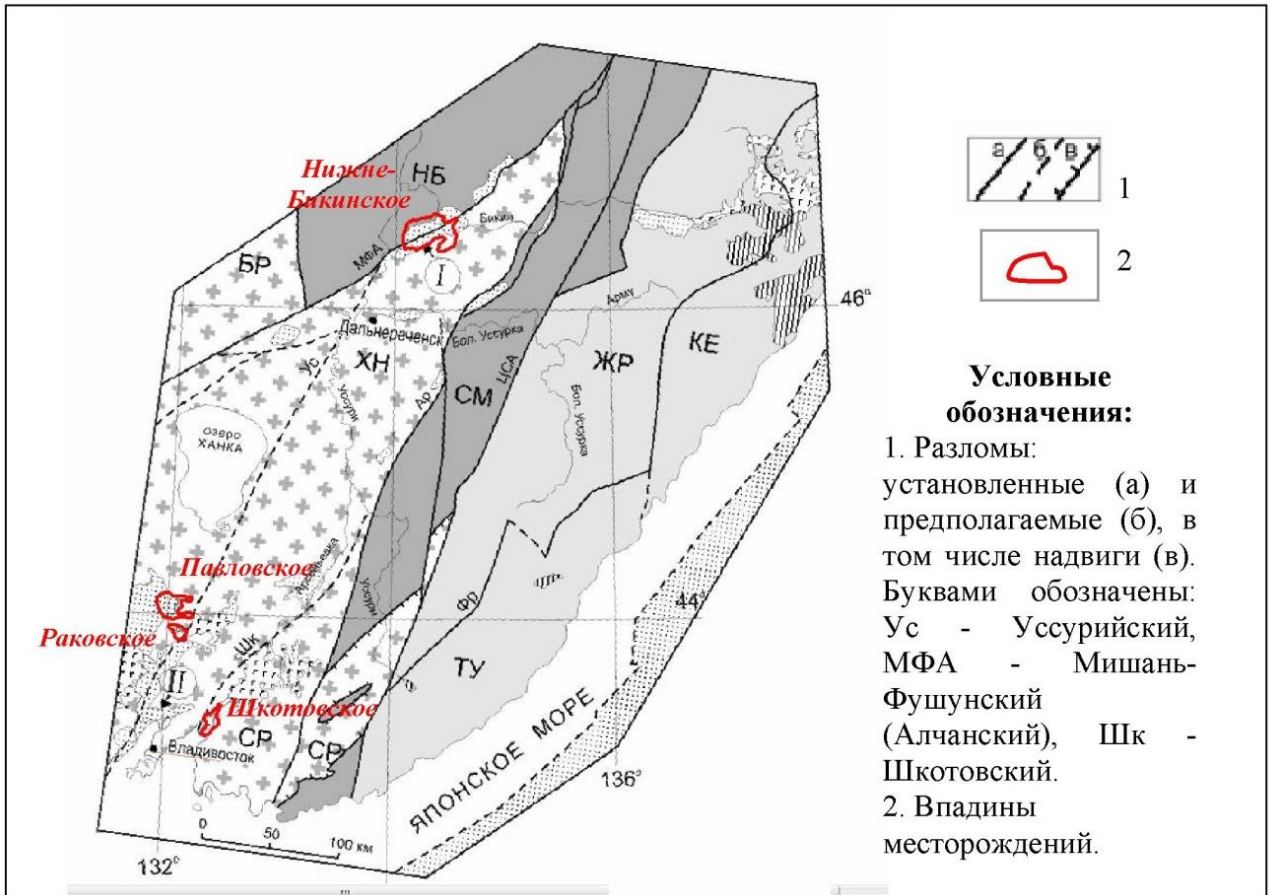


Рисунок 1.2 – Расположение германий-угольных месторождений и рудопроявлений в тектонических структурах Приморского края [Кузнецова, 2013]

Сравнительная характеристика месторождений и рудопроявлений германиеносных углей Приморского края приведена в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Содержание германия (в г/т) в германиеносных углях месторождений и рудопроявлений Приморья [Угольная база..., 2004]

Показатели	Месторождения и рудопроявления германия, а также отдельные участки месторождений угля							
	Лузановское		Спецугли			Раковское	Уч. Федосьевский	Уч. Черемшовый
Скважина	7	45	4	25-д	4+25-д	307+1003	5189	6038
Пласт	Ш ₂	Ш ₃	I	I	Ш _н	II	17	16
Мощность, м	1	2,5	1,05	2,6	0,5	1	0,6	10,35
Количество проб	5	3	3	10	2	3	2	25
Зольность A ^d , %	13,9	31,2	38,4	20,9	33,2	23,1	32,3	17,9
Ge	227,6	153,5	920,6	1122,6	2116,3	240,8	156,5	217,3

Германий в бурых углях Приморья концентрируется в виде комплексов гуматов (76–95 %) и германийорганических соединений (5–24 %) (Клер и др., 1988). Доля минеральных носителей германия в углях ничтожна и представлена тонкокристаллическим пиритом, содержащим (по данным электронной микроскопии) до 10 % Ge [Угольная база..., 2004]. Однако роль минеральных носителей возрастает в породных прослоях угольных пластов и во вмещающих осадках с низким содержанием органического вещества. Высокие концентрации Ge (240 г/т) зафиксированы в конгломератах, подстилающих угли Лузановского рудопроявления и содержащих всего от 3 до 5 % органики. Кроме того, в качестве концентратора редких и редкоземельных элементов можно рассматривать тонштейны – глинистые прослои угольных пластов [Crowley, 1989; Hower, 1999; Dai et al, 2003, 2010; 2012, 2016; Arbuzov, 2016].

Источником германия в угольных месторождениях Приморья являются металлоносные флюиды вулканического происхождения, мигрирующие от кристаллического фундамента в перекрывающую его осадочную толщу. Внедрение германиеносных растворов происходило на стадии диагенеза, а не на этапе торфонакопления, как это принято считать [Угольная база..., 2004]. Данное обстоятельство отчетливо прослеживается на Павловском месторождении и подтверждается следующими признаками [Середин, Магазина, 1999]:

- столбообразная форма рудных тел, пересекающих четыре расположенных друг над другом угольных пласта;
- влияние литологического состава вмещающих пород на распределение оруденения в угольных слоях;
- повышенная концентрация германия не только в углях, но и во вмещающих одновозрастных осадках и захороненной в них ископаемой древесине;
- отсутствие аномальных содержаний германия в перекрывающих угленосную толщу отложениях и заключенном в нем органическом веществе.

Все эти признаки указывают на проникновение восходящих металлоносных вод в уже сформированные, но еще не литифицированные осадки, в которых локализовались горизонты погребенных торфяников, не претерпевших углефикацию [Угольная база..., 2004].

Германиеносные лигниты.

Помимо углей промышленные концентрации германия были установлены в углефицированных древесных обломках – лигнитах, выявленных в 60-е годы XX века на восточной окраине Западно-Сибирской плиты (Касская, Баихская и Дубчесская впадины) в ходе проведения разноплановых геологоразведочных и опытно-методических работ [Горький, Сметанин, 1963; Горький, Базарнова, 1964; Железнова, 1964; Мейтов, Марфутов, 1968]. По результатам выполненных геологических исследований был выделен ряд пунктов минерализации и рудопроявлений германиеносных лигнитов, в которых содержания Ge достигали 3000 г/т золы. В дальнейшем, в период с 1999 по 2004 г, были выполнены детальные поисковые работы на территории Касской впадины [Еханин, 1997; Евдакимов и др., 2004 б; Озерский, Еханин, 2009], в ходе которых выделены участки – Нижне-Касовский, Усть-Питский и Анцифировский, перспективные для обнаружения промышленных скоплений германиеносных лигнитов. По каждому участку были апробированы прогнозные ресурсы категорий P_1 и P_2 .

В 2011–2015 гг. на ранее выделенном участке «Нижне-Касовский» (теперь называется «Касовский») проведены поисково-оценочные работы компанией ООО «КАС», в результате которых было выявлено месторождение германия «Серчанское», выполнена его геолого-экономическая оценка, а также подсчитаны запасы германия категорий C_1 и C_2 [Наидко и др., 2014; Козьмин, 2015, Наидко и др., 2019]. Запасы были апробированы в ГКЗ.

В некоторых случаях, в контурах подсчитанных запасов, содержания Ge достигают 600 г/т сухого лигнита и в среднем составляют 160 г/т [Наидко и др., 2014]. По результатам некоторых пилотных технологических исследований

[Подкопаев и др., 2016] в лигнитах установлены промышленные концентрации редкоземельных металлов – Ce, La, Nd, Sc, Y в количестве 0,02 мас. % (200 г/т).

1.3 Состояние проблемы и задачи диссертационного исследования

Исходя из приведенных выше данных (разделы 1.1 и 1.2) о геохимии германия и геолого-промышленных типах германиевых месторождений можно заключить, что лигниты среднего течения реки Енисей и Серчанского месторождения, в частности, являются уникальным сырьем, содержащим германий в промышленных концентрациях (до 600 г/т) и перспективным для его извлечения.

В настоящее время германиеносные углефицированные древесные остатки изучены недостаточно. Несмотря на то, что они были выявлены в 60-е годы XX века, изучение их ограничивалось поисково-ревизионными и опытно-методическими работами, выполняемыми с большими перерывами во времени. Исключением являются поисково-оценочные работы, выполненные ООО «КАС» в период 2011–2015 гг. на участке «Касовский». Тем не менее при проведении работ по геологическому изучению площади без внимания остались вопросы касающиеся:

- глубокого изучения вещественного состава лигнитов и геохимических особенностей вмещающих их пород;
- механизма формирования германиевого оруденения;
- эпигенетических преобразований углефицированных древесных остатков под действием низкотемпературных гидротермальных растворов;
- влияния особенностей вещественного состава на технологические свойства германиеносных лигнитов.

Для их решения необходимо проведение комплекса геохимических и минералого-петрографических исследований, включающих следующие задачи:

1. Изучение текстурно-структурных особенностей германиеносных лигнитов, их химического и минерального состава.

2. Установление закономерностей распределений элементов как в отдельных образцах углефицированной древесины, так и в рудовмещающей пачке.

3. Исследование вторичных низкотемпературных гидротермальных преобразований, протекающих на месторождении и приведшие к перераспределению химических элементов как в самих лигнитах, так и в рудоносной толще.

4. Изучение взаимосвязи между содержаниями германия в углефицированных древесных остатках их зольностью и гранулометрическим составом обломков.

5. Выявление геолого-геохимических критериев и признаков формирования промышленных концентраций германия в лигнитах для целей прогнозирования и поисков аналогичных месторождений на смежных и соседних территориях.

ГЛАВА 2. СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗУЧЕННОСТИ ГЕРМАНИЕНОСНЫХ ЛИГНИТОВ

2.1 Геологическая изученность германиеносных лигнитов восточной окраины Западно-Сибирской плиты

В изучении германиеносных лигнитов восточной окраины Западно-Сибирской плиты (ЗСП) можно выделить пять этапов: до 1961 г., 1961–1963 гг., 1964–1969 гг., 1999–2004 гг., 2011–2015 гг.

На первом этапе (до 1961 г.) опробование лигнитов производилось попутно при проведении геологической съемки и поисково-разведочных работ на углеводородное сырье. Исследования, выполненные в то время, характеризуются недостаточной полнотой, наличием ошибок методического характера, отсутствием необходимой обработки и обобщения полученных результатов.

В 1955 г. начаты работы по изучению германиеносности лигнитов и углей восточной окраины Западно-Сибирской плиты. Тогда Мотыгинская геологоразведочная партия (ГРП) произвела опробование керна двух скважин, вскрывших лигнитоносные угли Бельско-Мотыгинского месторождения. Из 14 отобранных проб, проанализированных полуколичественным спектральным методом, германий обнаружен лишь в одной с содержанием менее 0,001 % (или 10 г/т).

В 1956–1959 гг. Казачинской поисково-разведочной партией, проводившей изучение бокситоносности мезо-кайнозойских отложений юго-восточной части Западно-Сибирской низменности, выполнено опробование лигнитов и лигнитоносных углей бассейна р. Кеми и Зырянской котловины по керну 16 скважин. Из 60 отобранных образцов германий полуколичественным спектральным анализом обнаружен в 30 пробах с содержанием от 0,001 до 0,01 % (или от 10 до 100 г/т).

В этот же период в юго-восточной части Западно-Сибирской низменности проводились геолого-съёмочные работы, в ходе которых попутно опробовались лигнитоносные угли и лигниты.

Бирилюсской геолого-съёмочной партией (ГСП) в пределах листа О-46-В было отобрано 35 проб углей и лигнитов. Полуколичественным спектральным анализом повышенные концентрации германия выявлены в 20 образцах с содержанием от 0,001 до 0,003 % (или от 10 до 30 г/т). Предивинской ГСП при геолого-съёмочных работах масштаба 1:200 000 в пределах листа О-46-XXVIII опробование лигнитоносных углей и лигнитов произведено по керну семи скважин. Всего отобрано 27 образцов. Германий выявлен в 14 пробах с содержанием от 0,001 до 0,01 % (или от 10 до 100 г/т). Усть-Питской ГСП на территории листа О-46-IX по керну двух скважин произведено опробование лигнитоносных углей северной части Зырянской котловины. Из 12 отобранных проб полуколичественным спектральным методом германий обнаружен в трех образцах с содержанием, не превышающим 0,001 % (или 10 г/т).

Выполненные в течение первого этапа геологоразведочные работы по изучению германиеносных углей и лигнитов содержали много ошибок методического характера, что вместе с несовершенной методикой озоления и определения содержания германия в зольных остатках негативно отразилось на перспективах выявления промышленно-значимых залежей металлоносных лигнитов.

На протяжении второго этапа (с 1961 по 1963 гг.), проводились целенаправленные специальные исследования, выполняемые Центральной ревизионно-оценочной партией Комплексной тематической экспедиции. Основной задачей проводимых работ стало опробование лигнитоносных углей и лигнитов восточной окраины ЗСП как по сохранившемуся керну колонковых скважин, так и по естественным их выходам в береговых обнажениях ряда рек Приенисейской части характеризуемого региона. Целью данных исследований было выявление участков, пластов и горизонтов углей и лигнитов с

повышенными содержаниями германия и установление общих закономерностей их распространения.

В 1961 г. ревизионно-опробовательские работы проводились в Приенисейско-Ангарском лигнитоносном районе в бассейнах рек Кеми, Ягодкиной, Большой и Малой Сполошной. Были опробованы лигнитоносные угли и лигниты юрского и палеогенового периодов по сохранившемуся керну 45 скважин главным образом Казачинской поисково-разведочной партии (ПРП), а также Абалаковской ПРП, Бахтинской ПРП, Бирилюсской ГСП, Галанинской ГСП, Мотыгинской ГРП, Пировской ГСП и Ярцевской ГСП. Всего отобрано 602 образца (Горький, Сметанин, 1963). Германий установлен в 378 пробах, что составляет 63 % от общего числа проанализированных образцов. При этом в 70 пробах содержание германия превышало 0,006 % (60 г/т). Лигниты изученного района характеризуются более высокой германиеносностью по сравнению с бурыми углями. Максимальные содержания в них германия, по данным химического анализа, достигают 0,13 % (или 1300 г/т) на тонну золы лигнита. Наиболее высокие концентрации германия установлены в малозольных блестящих и полублестящих разностях. По стратиграфическому разрезу более высокие содержания германия выявлены в лигнитах юрского возраста. В них среднее число редких элементов в 4 раза выше по сравнению с лигнитами палеогенового периода.

В полевой сезон 1962 г. Центральной ревизионно-оценочной партией Комплексной тематической экспедиции опробованы лигнитоносные угли и лигниты Приенисейской части Западно-Сибирской низменности от устья р. Подкаменной Тунгуски до нижнего течения р. Тасеевой. Кроме того, по сохранившемуся керну единичных скважин опробованию были подвергнуты лигниты и более северных районов, в частности бассейна нижнего течения р. Бахты. Помимо обломков углефицированных деревьев из керна буровых скважин, опробованию подверглись лигниты из естественных обнажений в долинах р. Сым, р. Енисея и р. Тасеевой. Отбирались образцы лигнитов как юрского (Зырянская котловина), так и мелового (бассейн р. Сым) и

палеогенового (бассейн нижнего течения р. Тасеевой) возраста. Всего было отобрано и подвергнуто анализу 304 пробы. Установлено, что древесные углефицированные образования, локализующиеся в терригенных породах Приенисейской части ЗСП, в значительно большей мере обогащены германием по сравнению с лигнитами Приенисейско-Ангарского лигнитоносного района. Так, по данным химического анализа отдельных пластов ископаемой древесины северной части Зырянской котловины среднее содержание германия составляет 0,0112–0,027 % (или 112–270 г/т) на тонну золы. В лигнитах района д. Анциферово максимальное содержание германия достигает 0,17 % (или 1700 г/т) на тонну золы, а среднее по одному из трех горизонтов, вскрытых в обнажении – 0,12 % (или 1200 г г/т) на тонну золы. Из опробованных лигнитов мелового возраста наиболее высокие концентрации германия обнаружены в горизонтах, встреченных в береговых обнажениях р. Сым, где среднее содержание редкого элемента по данным химического анализа составляет 0,038 % (или 380 г/т) на тонну золы. Лигниты палеогенового возраста (бассейн нижнего течения р. Тасеевой) характеризуются пониженной германиеносностью (не более 0,01 %, или 100 г/т золы). Низкими содержаниями германия характеризуются и юрские угли Приенисейской части ЗСП, в которых содержание элемента не превышают 0,01 % (или 100 г/т) золы (Горький, Базарнова, 1964, Горький и др., 1965).

В полевой сезон 1963 г. в нижнем течении р. Бахты, в 45 км от ее устья партией проведены опробовательские работы пласта Бахтинский, обнажающегося в русловой части реки. Установлена повышенная германиеносность лигнитов (0,341 %, или 3410 г/т золы) при относительно невысоких содержаниях германия в углях.

В течение третьего этапа, длившегося с 1964 по 1969 гг., выполнены детальные ревизионные работы на территории бассейнов нижнего течения р. Бахты и среднего течения р. Сым. Проведен отбор укрупненных проб для выполнения исследований по выяснению технологической схемы комплексной переработки лигнитов.

В 1968 г. Е.С. Мейтовым и Л.А. Марфутовым подтверждены данные Красноярского геологического управления о наличии богатых германием лигнитов (100–8000 г/т золы, в среднем 3170) в аллювиальных отложениях среднего и нижнего течения р. Касовской и р. Кас.

Уровень содержаний германия в лигнитах составил: на Нижне-Касском участке 35–543 г/т лигнита (среднее значение 198 г/т лигнита) при зольности 1,7–49,7 % (среднее – 12,3 %) и на Средне-Сымском – 4–314 г/т лигнита (среднее 38 г/т лигнита) при зольности 3,2–84,8 % (среднее 17,0 %).

В 1969 г. вследствие обнаружения германиеносных углей на Дальнем Востоке приказом Министерства геологии СССР геолого-поисковые работы на германий в других регионах страны, в том числе в среднем течении р. Енисей, были остановлены.

Спустя 30 лет, в 1999–2004 гг., работы по оценке германиеносности лигнитов и углей восточной окраины ЗСП были возобновлены. Это было обусловлено острой нехваткой германиевого сырья в Красноярском крае. Геологоразведочные исследования проведены ОАО «Красноярскгеология» (четвертый этап). В этот период работы по оценке германиеносности мезокайнозойских лигнитов были сконцентрированы в юго-восточном обрамлении Западно-Сибирской плиты, на территории Касской впадины (бассейны рек Кас и Сым). Выполнен комплекс полевых работ (геологические маршруты, проходка канав и шурфов, бурение скважин), а также лабораторные и камеральные работы. Выявлены богатые германиевые руды с содержанием Ge 100 – 200 г/т и более в сухом лигните. Оценены прогнозные ресурсы германия Нижнекасовской площади по двум вскрытым лигнитоносным горизонтам в количестве 218 т Ge по категории P_2 и прогнозные ресурсы германия категории P_3 в количестве 18727 т по трем площадям – Усть-Питской, Анциферовской и Нижнекасовской, выделенным в результате выполнения «Программы поисков месторождения германиевых руд в пределах Касской впадины» [Евдокимов, 2004 б].

В 2011–2015 гг. компанией ООО «КАС» проведены поисково-оценочные работы на территории участка Касовский, в результате которых выявлено месторождение германия «Серчанское» [Козьмин, 2015, Козьмин и др., 2016]. На месторождении подсчитаны запасы категорий C_1 и C_2 , определены прогнозные ресурсы категории P_1 . Общий ресурсный потенциал германиеносного участка категории P_2 составляет 1112 т Ge [Макаров и др., 2014].

2.2 Генетическая классификация и типизация лигнитов восточной окраины Западно-Сибирской плиты

Предшественниками [Железнова, 1964; Мейтов, Марфут, 1968], на основании результатов геологоразведочных и опытно-методических работ, проведенных в 1960-е годы прошлого столетия (периоды 1961–1963 гг. и 1964–1969 гг.), предпринята попытка *генетической* классификации и *типизации* германиеносных лигнитов восточной окраины Западно-Сибирской плиты (ЗСП).

Генетическая классификация лигнитов основывается на трех основных параметрах:

- степень гелификации и изменения первичной древесины;
- степень углефикации лигнитов;
- минерализация лигнитов.

По *степени гелификации* и *изменения исходной древесины* лигниты можно разделить на три группы. В первую входят лигниты с самым высоким показателем гелификации – свыше 60 %, по свойствам они соответствуют бурым углям марок Б2 и Б3. Ко второй группе относятся лигниты с показателем гелификации от 30 до 60 %, к третьей – менее 30 %. Лигниты последней группы мало чем отличаются от современной древесины. Германиеносные обломки углефицированных деревьев Касской впадины по степени измененности первоначальной древесины относятся ко второй и третьей группам.

Степень углефикации. Качественная характеристика лигнитов изменяется в зависимости от степени углефикации, которая определяется при петрографическом изучении и устанавливается по величине отражательной способности и степени бокового сжатия. Лигниты подразделяют на четыре группы, соответствующие торфяной стадии (I) и стадиям углефикации бурых углей марок Б1, Б2 и Б3 – II, III, и IV соответственно. Германиеносные лигниты Касской впадины относятся к III и IV группам, которые соответствуют углям марок Б2 и Б3.

Минерализация лигнитов характеризуется зольностью, определяющей общее количество минеральных компонентов, содержащихся в органическом веществе. По минерализации лигниты восточной окраины ЗСП классифицируются на четыре группы:

- слабо минерализованные лигниты с зольностью до 3 % (происхождение золы обусловлено составом исходной древесины и образованием металлоорганических соединений);
- минерализованные лигниты с зольностью от 3 до 10 % (зольные компоненты находятся в виде органических соединений или в минеральных формах, но в тонкодисперсном состоянии);
- сильноминерализованные лигниты с зольностью 10-20 % (минерализация обусловлена наличием тонкодисперсного терригенного материала; минеральные новообразования заполняют полости клеток);
- сильноминерализованные лигниты, являющиеся переходной формой к окаменелостям, с зольностью более 20 % (наблюдается замещение органического вещества минеральными компонентами).

Первые две группы характеризуются специфическим составом золы, состоящей преимущественно из оксидов кальция, магния, железа и других металлов при сравнительно незначительном количестве глинозема и кремнезема. В них отмечаются наиболее высокие концентрации германия и других редких и редкоземельных элементов.

На основании приведенных генетических параметров Железновой Н.Г. выделено девять типов лигнитов. Германиеносные лигниты Касской впадины, согласно представленной классификации, относятся ко II группе, характеризуемой высокой степенью гелификации, средней степенью углефикации и низким содержанием (3–10 %) минеральных компонентов.

Помимо генетической классификации углефицированных обломков деревьев предшественниками проведена **типизация** выявленных рудопроявлений и пунктов минерализации лигнитов по ряду признаков [Железнова, 1964; Мейтов, Марфутов, 1968], а именно:

- характер и условия залегания лигнитов в угленосных отложениях;
- концентрация германия и других полезных компонентов в лигните;
- морфология, мощность и выдержанность лигнитоносных залежей, лигнитосодержащих пластов и горизонтов, а также содержание в них лигнитов;
- глубина залегания лигнитоносных отложений и возможная система их отработки;
- особенности тектонического строения рудопроявлений.

По *характеру и условиям залегания лигнитов в угленосных отложениях* выделено три типа объектов:

- тип I – пластообразные залежи лигнитовых углей;
- тип II – лигниты, залегающие в виде включений и линз в угольных пластах;
- тип III – лигниты, залегающие в виде отдельных включений (стволы, пни, обломки древесины и т.д.) в породах угленосной толщи. Лигниты данного типа, по мнению [Евдокимова, 2004б], могут являться перспективным источником для получения германия.

По *концентрации германия и других полезных компонентов* лигниты могут быть подразделены на:

- лигниты, представляющие промышленный интерес как топливо, из которых германий и другие элементы могут извлекаться попутно;

- лигниты, являющиеся германиево-топливным (двухкомпонентным) сырьем;

- собственно германиевые лигниты, которые как топливо не имеют практической ценности (ввиду незначительности их запасов), но характеризуются весьма высокими содержаниями редких металлов.

Лигниты Серчанского месторождения относятся к третьему типу. В них выявлены содержания Ge до 600 г/т.

По морфологии, мощности и выдержанности лигнитоносных залежей, лигнитосодержащих пластов и горизонтов, а также содержанию в них лигнитов выявленные потенциальные рудные объекты разделены на:

- лигнитовые пласты и скопления лигнитов, представляющие собой изолированные единичные образования протяженностью не более 100 м. Такие рудопроявления могут иметь промышленное значение только при концентрации германия не менее килограмма на тонну золы и содержании лигнитов (лигнитоносность) не менее 10–15 % от всей массы пород;

- многочисленные небольшие изолированные залежи и скопления лигнитов с суммарными промышленными запасами сырья, превышающими 1 млн. т лигнита;

- лигнитовые пласты и лигнитосодержащие горизонты с промышленной лигнитоносностью протяженностью в несколько километров.

По глубине залегания лигнитоносных отложений и возможной системе их отработки рудопроявления подразделяются на:

- пригодные для отработки открытым способом;
- пригодные для отработки подземным способом.

По особенностям тектонического строения рудопроявлений лигнитов выделяется две группы:

- объекты, приуроченные к горизонтальным и полого залегающим толщам;

- рудопроявления, приуроченные к смятым в складки и в различной степени нарушенным угленосным отложениям.

Лигниты, по *условиям залегания* относящиеся к I и II типам, обычно рассматриваются совместно с углями, методика изучения и оценки которых на редкие элементы детально разработана [Миронов, 1963, 1982; Сапрыкина, Богданова, 1967] и давно используется.

В настоящий момент промышленный интерес могут представлять рудопроявления лигнитов III типа (по *условиям залегания*), к которому относятся германиеносные лигниты Касской впадины и Серчанского месторождения. Промышленные скопления углефицированных древесных обломков данного типа могут формироваться в двух парагенетических рядах континентальных отложений [Шанцер, 1966] – в 1 и 3 (Таблица 2.1).

В первом (элювиальном) парагенетическом ряду образование скоплений лигнитов возможно лишь в группе почв (генетический тип – автохтонные торфяники). Сохранение лигнитизированной древесины в отложениях группы коры выветривания, ввиду хрупкости первой, невозможно. В третьем парагенетическом ряду (водном) образование залежей лигнитов возможно как в группе отложений русловых водных потоков, так и в группе озерных образований. Причем в группе озерных отложений (типично лимнических), не связанных своим образованием с деятельностью рек, нахождение скольких-нибудь значительных скоплений углефицированной древесины предшественниками не установлено. В условиях аллювиальных аккумулятивных равнин, неременным элементом ландшафта которых являются различные озера, образование залежей лигнитов может происходить как в озерах, так и в старицах рек.

В заключение необходимо отметить, что образование значительных скоплений лигнитов в виде отдельных включений в песчано-глинистых породах угленосной толщи, относимой Н.Г. Железновой (1964) к III типу, возможно исключительно в элювиальных и озерных группах фаций. Причем, наибольшее распространение лигниты имеют в озерных и аллювиальных отложениях.

Таблица 2.1 – Классификация генетических типов осадочных образований по [Шанцеру, 1966] с дополнениями [Евдокимова, 2004 б]

Парагенетический ряд	Парагенетическая группа и подгруппа		Генетический тип
1. Элювиальный (ряд коры выветривания)	А. Группа почв		Почвы (с подтипами автоморфных и гидроморфных почв). Автохтонные торфяники в т.ч. верховые и низинные. (Образование лигнитов и пластов угля)
	Б. Группа собственно коры выветривания (Сохранение залежей лигнитов невозможно)		Элювий (с подтипами термофракционного, криогенного и хемоморфного элювия)
2. Склоновый (коллювиальный). Захоронения, отложения лигнитов сохраняются крайне редко	А. Гравитационная группа	а) подгруппа коллювия обрушения	Обвальные накопления (дерупции). Осыпные накопления (дисперсии)
		б) подгруппа коллювия сползания	Оползневые накопления (деляпсии). Солифлюкционные накопления (дефлюкции, солифлюкции)
	Б. Делювиальная группа (коллювий смывания)		Делювий
3. Водный (экваальный). Захоронение	А. Группа отложений русловых водных потоков (флювиальная)		Аллювий, пролювий. - Образование лигнитов в озерах, старицах (максимальные скопления)
	Б. Группа озерных отложений (лимническая)		Озерные отложения - Образование лигнитов
4. Подземно-водный (субтерральный)	А. Группа отложений пещер (субтерральная)		Пещерные отложения
	Б. Группа отложений источников (фонтанальная)		Туфы и травертины
5. Ледниковый (гляциальный). Скопления лигнитов на территории России неизвестны	А. Группа собственно ледниковых отложений (гляциальная)		Основные морены. Краевые морены
	Б. Группа водно-ледниковых отложений (аквогляциальная)	а) Подгруппа ледниково-речная (флювиогляциальная)	Внутриледниковый тип (интрагляциальный). Приледниковый тип (перигляциальный)
		б) Подгруппа ледниково-озерная (лимногляциальная).	Озерно-ледниковые (лимногляциальные) отложения
6. Эоловый	А. Группа эоловых песков		Эоловые пески
	Б. Группа эоловых лессов		Эоловые лессы

2.3 Геолого-генетическая типизация месторождений германиеносных лигнитов Касской впадины

На основании результатов геологоразведочных работ предшественников, проводивших исследования рудопроявлений и пунктов минерализации германиеносных лигнитов на территории Касской впадины, а также генетической классификации и типизации лигнитов восточной окраины ЗСП [Железнова, 1964; Мейтов, Марфутов, 1968] А.П. Евдокимовым (2004 б) были выделены базовые критерии, при которых могли образоваться залежи углефицированных древесных обломков с повышенными концентрациями редких элементов:

- образование всех известных рудопроявлений германиеносных лигнитов происходило в мезозойско-кайнозойское (юра-неоген) время;
- климат эпох лигнитонакопления был благоприятным для произрастания древесной растительности на значительной площади, т.е. гумидным;
- тектонический режим области лигнитонакопления должен способствовать образованию аккумулятивных равнин;
- образование значительных скоплений лигнитов происходит исключительно в аллювиальных и озерных отложениях.

Вполне очевидно, что любая типизация рудопроявлений и месторождений должна формироваться, прежде всего, из признаков различия в условиях их образования. При изучении материалов по ряду проявлений германиеносных лигнитов установлено, что наиболее значительно они различаются по уровню содержания германия (от 20–30 г/т до 1000–2000 г/т лигнита), а также по морфологии и строению лигнитоносных залежей.

Поэтому в основу предлагаемой геолого-генетической типизации рудопроявлений германиеносных лигнитов, предложенной Е.С. Мейтовым и Л.А. Марфутовым (1968) и дополненной Евдокимовым (2004 б), положены следующие признаки:

- условия формирования лигнитовых залежей;
- источники поступления германийсодержащих растворов и их местоположение относительно области лигнитонакопления.

Условия формирования лигнитовых залежей

Как уже было сказано, образование значительных скоплений лигнитизированной древесины происходит в основном в песчано-глинистых породах озерно-аллювиальной обстановки. Отдельными исследователями установлены большие скопления древесных остатков плавника в отложениях современных рек, таких как Лена, Енисей, Обь, Волга, Амазонка и др. Вполне вероятно, что часть ископаемой лигнитизированной древесины могла быть образована за счет плавника.

Однако при обобщении материалов различных исследователей германиеносных лигнитов установлено, что большинство обломков в той или иной степени окатано (отдельные лигниты имеют форму гальки), на их поверхности присутствуют многочисленные царапины и выщербины, заметна сортировка материала в залежах и т.п. Все эти факты свидетельствуют о переносе уже сформировавшихся лигнитов, а не древесины.

Таким образом, можно сделать предположение о том, что основная часть лигнитов была сформирована в лесных торфяниках, а уже затем, в результате размыва и денудации, переотложена. Причем процесс перемыва в какой-то степени можно сравнить с обогащением, при этом мелкий растительный детрит и лигниты локализуются в различных частях разреза аллювиальных отложений. Как правило, аллювиальные отложения характеризуются невыдержанным составом пород как в разрезе, так и на площади своего распространения. Однако работами многих исследователей [Шанцер, 1951; Наливкин, 1955; Рухин и др., 1959] выявлены определенные закономерности в их строении.

Поскольку для образования залежей лигнитов (ввиду их хрупкости) наибольшее значение имеет дальность переноса, а также состав вмещающих их отложений и, следовательно, морфология лигнитовых залежей, целесообразно

выделить следующие группы осадков, в которых могут накапливаться углефицированные древесные остатки в значительных концентрациях:

- аллювиальные отложения верхнего и среднего течения реки;
- аллювиально-озерные отложения аккумулятивных равнин.

Ниже приведена краткая характеристика выделенных групп.

Аллювиальные отложения верхнего и среднего течения реки характеризуются незначительной мощностью – первые десятки метров. Областям сноса обычно свойственны однорусловые реки с четко выраженной долиной, поэтому отложения в основном представлены русловыми, реже пойменными, песчано-глинистыми осадками.

Русловые отложения содержат крупнозернистый и плохо отсортированный материал. Песчаные разности характеризуются неправильной косой слоистостью, что обусловлено поступательным движением текущих вод. Русловые отложения распространены в виде длинных и извилистых полос, зачастую врезанных в подстилающие породы. Им присуща быстрая и значительная изменчивость как по простиранию, так и по мощности. Вверх по разрезу русловые отложения замещаются более мелкозернистыми осадками прирусловой отмели, а затем и поймы.

Пойменные осадки, в противоположность русловым, характеризуются более тонкозернистым материалом. Их строение гораздо сложнее русловых, так как в них, кроме осадков половодий, встречаются осадки стариц, мелких протоков и т.п. Все пойменные фации, накапливаясь периодически (от половодья к половодью), обладают хорошо выраженной ленточной слоистостью, что обусловлено переслаиванием мелкозернистых песков с алевритовым и глинистым материалом. По мере удаления от русла реки мощность осадков резко снижается.

По приведенной информации о пойменных и русловых осадках можно заключить, что крупные обломки лигнитизированной древесины и отдельные стволы деревьев встречаются преимущественно в русловых отложениях, а для поймы характерны более мелкие обломки лигнитов и растительный детрит.

Чем тонкозернистее породы, тем в лучшей сохранности находятся мелкие части углефицированных растений.

Аллювиально-озерным отложениям аккумулятивных равнин свойственны значительные мощности отложений – сотни метров. [Крашенинников, 1957] описывает даже комплексы аллювиально-озерных фаций мощностью свыше 1 км. Сложены они многократно повторяющимися в разрезе русловыми и пойменными фациями, причем преимущественное распространение имеют русловые отложения.

Формирование и накопление аллювиальных осадков в данной обстановке происходило следующим образом. В условиях активных отрицательных движений земной коры (или поднятий в областях сноса) резко возрастает активность текущих вод. Это приводит к значительному выносу грубообломочного материала на аллювиальную равнину. Образующиеся аллювиальные пачки непрерывно перекрываются новыми, которые накапливаются поверх них. Обязательным элементом ландшафта таких равнин выступали озера. Размеры их были различны, а границы непостоянны.

В результате постепенного выполаживания профиля рек и образования наносов аллювия в их пойменной и береговой части рельеф равнины становится все более пологим, в результате чего дельты водотоков быстро достигают очень больших размеров. Как следствие, уменьшается скорость течения вод, и в долину начинает выноситься все более мелкозернистый материал. У реки появляется несколько русел, широкое развитие получают поймы, старицы и озера. Дальнейшее обмеление бассейнов, заполняемых осадками, ведет к образованию обширных болотистых равнин, покрытых древесной хвойной растительностью. В результате последующего захоронения торфяников образуются, как правило, пласты бурых углей, что является весьма характерной чертой комплекса.

Пласты угля и лигнитовых залежей, формирующиеся в аллювиально-озерной обстановке, характеризуются линзовидным, кулисообразным

залеганием и общей тенденцией к полосовому распространению в плане, что в целом зависит от конфигурации речных долин.

Источники поступления германийсодержащих растворов и их местоположение относительно области лигнитонакопления

По мнению предшественников [Мейтов, Марфутов, 1968; Евдокимов, 2004 б] германий накапливался в углях и лигнитах путем привноса его водными растворами в процессе торфонакопления. Возможные источники поступления редких элементов в торфяники можно разделить на две группы [Мейтов, Марфутов, 1968]:

- первичные (эндогенные);
- вторичные (экзогенные);

Под *первичным источником* предполагается комплекс процессов, связанных с деятельностью магматического очага и поступлением германия в термальные воды. В настоящее время установлено, что: германий легко соединяется со всеми летучими галоидными соединениями; двуокись германия обладает исключительно высокой растворимостью в перегретом паре при высоких температурах и давлении. Следовательно, основная часть германия выносится из магмы в виде газо-водных магматогенных растворов. При миграции флюидов часть редкометалльной минерализации переходит в окружающие породы или в ряд минералов, образующих свинцово-цинковые руды.

Германий, оставшийся в гидротермальных флюидах, поступает в торфяники (верховые или переходные), где при благоприятных условиях рН среды происходят процессы химического взаимодействия органического вещества с растворенным в воде германием. При этом чем ближе расположен торфяник к магматическому массиву (очагу), тем выше температура растворов, а следовательно, больше германия в них содержится.

Вторичный источник – это комплекс экзогенных процессов, под воздействием которых германий выщелачивается из вмещающих осадочных горных пород и переходит в водные растворы.

По мнению [Ратынского, 1943] разрушение кристаллических структур силикатных минералов происходит только при достаточной глубине выветривания. Однако, как считает А.П. Евдокимов (2004 б), при разрушении осадочных пород, содержащих рассеянные растительные остатки или угли, процессы выщелачивания германия могут происходить уже на самых ранних стадиях. Образовавшиеся продукты физического и химического выветривания горных пород переносятся как в виде растворов, так и в виде кластического материала. Установлено, что основная часть германия переносится поверхностными водами и лишь весьма незначительная – с обломочным материалом.

Следовательно, для образования высокогерманийеносных лигнитов необходимо, чтобы торфяная стадия следовала после образования поверхности пенеппенизации и совпадала во времени с процессами денудации коры выветривания. Это положение подтверждается наблюдениями отдельных исследователей [Боголепов, 1959], которые отмечали повышенные содержания редких элементов в тех районах, где угленосные отложения замещались в направлении к области сноса пестроцветными отложениями коры выветривания.

Приведенные выше утверждения апробируются наблюдениями Евдокимова (2004 б) в Красноярском крае, где при удалении от Енисейского кряжа пестроцветные отложения кийской свиты апт-альбского возраста замещаются сероцветными угленосными осадками пировской свиты. Палеографические условия этого времени, по данным К.В. Боголепова (1959) характеризовались тектоническими движениями, сопровождаемыми расчленением нижнемелового пенеппена и последующей денудацией коры выветривания.

В заключение необходимо добавить, что, несмотря на выделение двух различных источников германийсодержащих растворов, металлоносность лигнитов отдельных рудопроявлений будет отличаться в зависимости от влияния следующих факторов:

- вида источника (первичный или вторичный);
- характеристики пород области сноса (кора выветривания магматических пород более богата германием, чем кора выветривания осадочных пород);
- удаления торфяника от области сноса;
- степени химического разрушения пород в области сноса (в период, непосредственно предшествующий торфообразованию);
- продолжительности совпадения времени поступления германийсодержащих растворов в торфяник и длительности пребывания лигнитов на торфяной стадии.

На основании изложенного и с учетом большой разницы в уровне германиеносности углефицированных древесных остатков рудопроявления лигнитов по концентрации германия в растворах классифицируются следующим образом [Евдокимов, 2004 б]:

- рудопроявления, образованные в результате миграции германийсодержащих растворов в торфяник в виде термальных вод магматического происхождения (материнская интрузия расположена в непосредственной близости от области торфонакопления; содержания Ge – первые сотни г/т лигнита и выше – участок Касовский, месторождение Серчанское);
- рудопроявления, образованные в результате поступления германийсодержащих растворов в торфяники в виде агрессивных вод, обогащенных редкими элементами за счет выщелачивания их из осадочных пород (содержание германия не превышает нескольких десятков г/т лигнита – участок Сымский [Евдокимов, 2004 б]).

Обобщая приведенную информацию о генезисе, источниках германия и основных особенностях формирования германиеносных углефицированных деревьев, предшественниками [Мейтов, Марфутов, 1968; Евдокимов, 2004 б] была сформирована следующая геолого-промышленная типизация месторождений металлоносных лигнитов, которая приведена в Таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Геолого-промышленная типизация рудопроявлений металлоносных лигнитов Касской впадины [Мейтов, Марфутов, 1968; Евдокимов, 2004 б]

Характер и источник германиеносных растворов. Расстояние до материнского торфяника	Аллювиальные отложения мезо-кайнозойского возраста (юра-неоген), сформировавшиеся в условиях гумидного климата в областях отрицательных движений земной коры	
	Фациально-литогенетические группы осадков	
	верхних и средних течений рек	аккумулятивных равнин
Первичный (эндогенный) источник. Термальные или агрессивные поверхностные воды. Расстояние незначительно (первые километры)	<p>I. Преимущественно вытянутые залежи, ориентированные в одном направлении. Характерна плохая сортировка терригенного материала, преобладание крупных обломков лигнитов. Мощность отложений незначительна (десятки метров). Содержания германия в лигнитах очень велики (первые сотни г/т лигнита и выше)</p>	<p>II. Преимущественно линзообразные и пластообразные залежи. В плане тенденция к полосовому распространению. Отложения относительно отсортированы. Преобладают мелкие обломки лигнитизированной древесины. Мощность отложений значительна (сотни метров). Содержания металла в лигнитах – первые сотни г/т</p>
<p>Вторичный (экзогенный) источник. Агрессивные воды. Значительное расстояние (десятки километров). Возможно попутное выщелачивание металла из осадочных пород</p>	<p>III. Преимущественно вытянутые залежи, ориентированные в одном направлении. Характерна плохая сортировка терригенного материала, преобладание крупных обломков лигнитов. Мощность отложений незначительна (десятки метров). Содержания германия до 100г/т лигнита</p>	<p>IV. Преимущественно линзообразные и пластообразные залежи. В плане тенденция к полосовому распространению. Отложения относительно отсортированы. Преобладают мелкие обломки лигнитизированной древесины. Мощность отложений значительна (сотни метров). Содержания металла до 100г/т лигнита. Характерно очень выдержанное и равномерное оруденение</p>

ГЛАВА 3. ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение германиеносности лигнитов представляет собой комплексную проблему, требующую решения множества задач. Сред них: достоверность определения содержания германия во фрагментах углефицированных деревьев, характер распределения макро- и микроэлементов как в отдельном куске лигнита, так и во вмещающих его породах, изучение форм нахождения германия в углях и, как следствие, выявление механизма формирования германиевого оруденения и установление предполагаемых источников металлоносности лигнитов.

В основу диссертации положены наблюдения автора и фактический материал, собранный им в процессе полевых исследований на участке детализации Серчанского месторождения в 2016 г. (Рисунок 3.1), а также результаты геологоразведочных работ, выполненных на территории Касской впадины в различные годы [Евдокимов и др., 2004 б; Козьмин, 2015].

Опробование лигнита и вмещающих пород выполнено в пределах вскрытого горными выработками изучаемого разреза терригенных пород. По канавам из коренных обнажений отобрано 176 проб с интервалом 0,5 м для геохимических и минералого-петрографических исследований. Вес исходной геохимической пробы составлял 0,5–1,5 кг. С целью изучения минералов тяжелой фракции отмыто несколько шлихов из пород рудоносного горизонта.

Подготовка проб вмещающих пород для аналитических исследований во всех случаях осуществлялась по стандартной методике [Ткачев, Шеин, 1987], предполагающей сушку в естественных условиях, дробление, квартование и истирание до 200 меш (74 мкм) с максимальным соблюдением мер, исключающих техногенное загрязнение образцов.

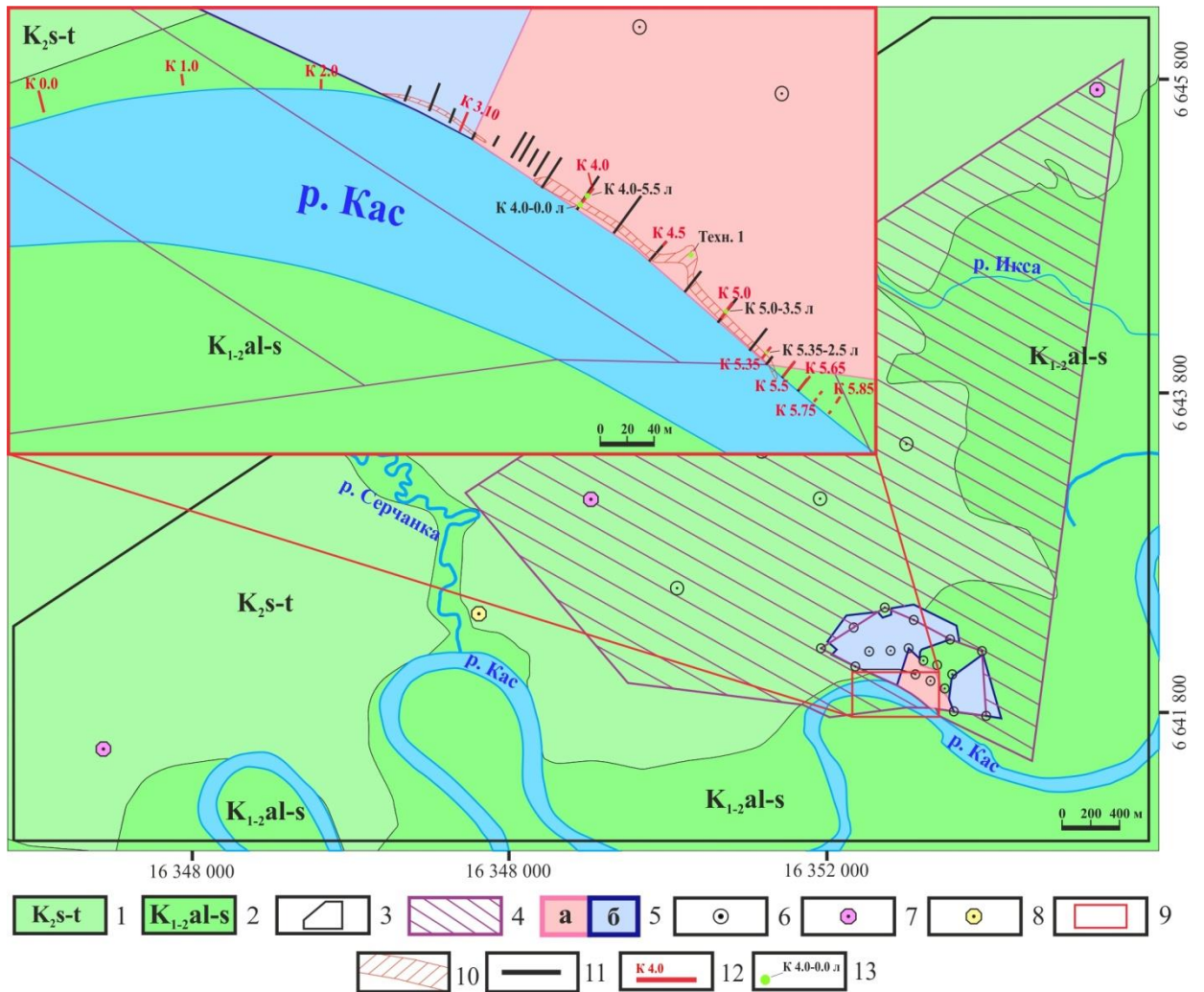


Рисунок 3.1 – Схема геологического строения Серчанского месторождения (составлена с использованием фондовых материалов [Козьмин, 2015], с дополнениями автора): 1 – верхний мел. Сенomanский – туронский ярусы. Симоновская свита. Верхняя пачка. Озерно-аллювиальные отложения. Пески кварцевые с прослоями слабо литифицированных песчаников; 2 – нижний-верхний мел. Альбский – сенomanский ярусы. Симоновская свита. Средняя пачка. Пески сероцветные слабо литифицированные, с прослоями глин, алевролитов и аргиллитов; 3 – контур Серчанского месторождения; 4 – контур площади с ресурсами германия, оцененными по категории P_1 ; 5 – границы блоков с подсчитанными запасами германия: а – категории C_1 , б – категории C_2 ; 6 — скважины, пройденные при поисково-оценочных работах 2011–2014 гг.; 7 – скважины, пройденные в 2003 г; 8 – скважины, пройденные при нефтегазоразведке (1960 г., Касский профиль); 9 – контур исследуемого участка; 10 – выход лигнитоносного пласта на дневную поверхность; 11 – горные выработки,

пройденные в 2011–2014 гг.; 12 – горные выработки зачищенные и опробованные в ходе проведения полевых исследований автора в 2016 г. и их номера; 13 – точки отбора образцов лигнита

В качестве основного метода изучения химического состава образцов лигнитов применялась масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. ICP-MS изучение лигнитов выполнено на приборе iCAP 6300 Duo Thermo Fisher Scientific на предприятии АО «Германий», имеющем международный сертификат качества ISO 9001:2015. Помимо метода ICP-MS химический состав углефицированных древесных остатков исследовался с применением рентгеновского спектрального анализа в ЦКП СФУ на спектрометре XRF1800 Shimadzu. Пределы обнаружения данного метода приведены в Таблице 3.1. Всего выполнено 126 определений химического состава образцов лигнитов.

Таблица 3.1 – Пределы обнаружения элементов при рентгеновском спектральном анализе на установке XRF1800 Shimadzu

Элементы	Пределы обнаружения	Элементы	Пределы обнаружения	Элементы	Пределы обнаружения
Ba	0,001 %	Mn	0,005 %	Pb	0,0001 %
Be	0,0001 %	Cu	0,003 %	Ag	0,0001 %
B	0,0001 %	Mo	0,0001 %	Sr	0,001 %
V	0,0005 %	As	0,005 %	Sb	0,001 %
Bi	0,0001 %	Ni	0,0001 %	Ti	0,001 %
W	0,001 %	Nb	0,005 %	Cr	0,001 %
Fe	0,01 %	Sn	0,0001 %	Zn	0,001 %
Co	0,0001 %	Hg	0,001 %	Zr	0,001 %

Минералогический состав и текстурно-структурные особенности образцов лигнитов исследовались с помощью оптического (Axioscope 40 APol) и электронного микроскопов (HitachiTM-3000 и Tescan Vega III SBH). Всего изучено 30 шлифов, 30 аншлифов и 17 приполированных шлифов.

Изготовление препаратов для микроскопических исследований, учитывая хрупкость и низкую твердость лигнитов, а также повышенные требования к

качеству, осуществлялось в специализированной лаборатории ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург).

Для электронно-микроскопического изучения лигнитов приполированные шлифы были изготовлены в минералого-геохимическом центре ООО «Коралайна Инжиниринг» (г. Москва).

Впервые для данного вида сырья, с целью выяснения закономерностей генезиса рудной минерализации лигнитов и реконструкции процессов последующих преобразований германиеносных углефицированных древесных остатков, использован метод сканирующей рентгенофлуоресцентной спектроскопии, позволяющий с высоким разрешением (до 50 мкм) определять распределение элементов в образцах лигнита (Fors и др., 2015). Исследование выполнено на базе лаборатории биогеохимии экосистем Сибирского федерального университета (СФУ, г. Красноярск) на приборе Itrax Multi Scanner. Всего проанализировано 6 образцов лигнитов, представляющих собой цельный фрагмент углефицированного дерева или его часть.

Пробоподготовка образцов для данного метода исследования представляет собой технологию изготовления штучной полированной пробы, толщина которой не должна превышать 5 мм. Обработка фрагментов лигнитов абразивами производилась в глицерине с целью предотвращения растрескивания и деформации подготавливаемого образца. Полировка выполнялась на перфокартах с помощью алмазной пасты.

Изучение химического и минерального состава золы выполнено в 63 образцах. Озоление образцов лигнита, в отличие от стандартного метода (ГОСТ..., 2006), проведено в двухступенчатом режиме при температуре 350 и 550 °С с изотермической выдержкой в течение двух часов на каждой стадии для предотвращения активного горения лигнита на начальной стадии и уноса летучих компонентов.

Химический и вещественный состав золы от сжигания лигнита исследовался рентгеновским спектральным (спектрометр XRF1800 Shimadzu) и

рентгеновским фазовым (дифрактометр Shimadzu XRD-6000) методами в центре коллективного пользования (ЦКП) СФУ.

Микроскопическое исследование золы выполнено на электронном микроскопе JEOLJSM 7001F в ЦКП СФУ. Изучение порошкового препарата на электронном микроскопе производилось в режиме высокого вакуума с использованием детектора обратно-рассеянных электронов. Порошковые пробы золы разжиженно наносились на углеродную ленту с целью снижения образования больших скоплений частиц и уменьшения заряжаемости препарата.

Химический состав проб вмещающих оруденение пород анализировался рентгенофлуоресцентным (MobiLAB X-50) и атомно-эмиссионным спектральным (МАЭС «Горный Поток») методами в сертифицированной лаборатории ООО ЦГИ «Прогноз» (аттестат аккредитации №ААС.А.00067). Всего проведено 352 анализа. Пределы обнаружения характеризуемых методов приведены в Таблицах 3.2 и 3.3.

Таблица 3.2 – Пределы обнаружения элементов при рентгенофлуоресцентном анализе на анализаторе MobiLAB X-50

Анализируемые элементы	Предел обнаружения элемента	Анализируемые элементы	Предел обнаружения элемента	Анализируемые элементы	Предел обнаружения элемента
Барий	0,01%	Кобальт	0,001%	Рубидий	0,0015%
Ванадий	0,0015%	Железо	0,5%	Свинец	0,001%
Висмут	0,001%	Медь	0,001%	Стронций	0,001%
Вольфрам	0,001%	Мышьяк	0,0003%	Титан	0,05%
Иттрий	0,001%	Марганец	0,001%	Хром	0,0015%
Калий	0,05%	Никель	0,001%	Цинк	0,001%
Кальций	0,015%	Ниобий	0,0008%	Цирконий	0,001%

Применяемые аналитические методы полностью удовлетворяют минимальным требованиям к пределам обнаружения элементов при изучении геохимических проб [Григорян и др., 1983] и могут быть использованы для оценки содержаний химических элементов во вмещающих породах.

Полученные результаты сводились в единую базу данных, на основании которой составлены геохимические разрезы, диаграммы и корреляционные

матрицы по ряду элементов, включающему серебро, барий, кальций, медь, железо, германий, калий, свинец, рубидий, стронций, титан, цинк и цирконий. Построение геохимических разрезов и диаграмм осуществлено с использованием программного обеспечения Surfer 13 и ArcMap 10.2.2.

Таблица 3.3 – Пределы обнаружения элементов при спектральном атомно-эмиссионном анализе на установке МАЭС «Горный поток»

Элементы	Пределы обнаружения	Элементы	Пределы обнаружения	Элементы	Пределы обнаружения	Элементы	Пределы обнаружения
Ba	0,01%	Cd	0,0001 %	Nb	0,005 %	Sb	0,001 %
Be	0,0005%	Co	0,0001%	Sn	0,0001 %	Ti	0,001 %
B	0,0001%	Mn	0,005%	Ce	0,005 %	U	0,03 %
V	0,0005 %	Cu	0,003 %	Hg	0,001 %	P	0,01 %
Bi	0,0001 %	Mo	0,0001 %	Pb	0,0001 %	Cr	0,001 %
W	0,001 %	As	0,005 %	Ag	0,00001%	Zn	0,002 %
Fe	0,01%	Ni	0,0001 %	Sr	0,01 %	Zr	0,001 %

При расчетах средних содержаний значения анализов ниже предела обнаружения заменялись половиной чувствительности анализа, что позволяет избежать завышения средних значений.

Ввиду того, что материал вмещающих пород в основном представлен сыпучими разностями – песок и слабо литифицированный песчаник, за исключением углистого аргиллита, невозможно было изготовить шлифы для микроскопических исследований их вещественного состава. Вследствие этого изучение минеральных образований выполнено рентгенофазовым методом в ЦКП СФУ с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000. Всего было исследовано 28 образцов.

Шлиховое опробование слабо литифицированных песчаников проводилось с целью изучения минералов тяжелой фракции и выявления пиритовых стяжений, наличие которых было установлено в аналогичных терригенных образованиях соседнего участка – Анцифировского [Наидко, Козьмин, 2016]. Шлиховой материал исследовался с использованием

бинокля в лаборатории Института горного дела, геологии и геотехнологии СФУ. Наиболее представительные шлихи были использованы для изготовления искусственных полированных шлифов, которые изучались с использованием оптического и электронного микроскопов (Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск).

ГЛАВА 4. КРАТКИЙ ОЧЕРК ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ КАССКОЙ ВПАДИНЫ И СЕРЧАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГЕРМАНИЕНОСНЫХ ЛИГНИТОВ

4.1 Сведения о геологическом строении Касской впадины

В данном разделе освещено геологическое строение Касской впадины – района распространения характеризуемых германиеносных лигнитов, а также наиболее изученного участка – Касовского, на территории которого выявлено месторождение германия Серчанское.

Для написания раздела использованы материалы поисково-оценочных работ, выполненных компанией ООО «КАС» в 2011–2015 гг. [Козьмин, 2015], а также материалы автора, собранные при проведении полевых работ.

4.1.1 Стратиграфия

Касская впадина, в строении которой принимают участие протерозойские, палеозойские, мезозойские и кайнозойские образования, имеет трехъярусное строение.

Нижний структурный этаж сформирован слабо дислоцированными породами от рифея до верхнего палеозоя включительно.

Средний структурный этаж представляет собой типичный платформенный чехол, сложенный слабо и совершенно не литифицированными песчано-глинистыми отложениями мезо-кайнозойского возраста (Накаряков и др., 1964).

К образованиям верхнего структурного этажа относятся ледниковые и аллювиально-пролювиальные отложения четвертичного возраста.

Непосредственно на площади проведенных работ (участок Касовский) распространены образования среднего и верхнего структурных ярусов, описание которых приведено далее.

Средний структурный ярус. Мезозойская группа

Мезозойские отложения слагают осадочный чехол Западно-Сибирской плиты и представлены юрской и меловой системами. Мощность их колеблется от первых десятков метров на северо-востоке до 2150 м на юге (Белогорская опорная скважина). Отложения залегают на размытой поверхности протерозоя и палеозоя, перекрыты (на небольших участках) палеогеновыми, неогеновыми и на всей площади четвертичными отложениями.

Мощные толщи мезозойских отложений характеризуются частой сменой морских и континентальных осадков как в плане, так и в разрезе. Перерывы в осадконакоплении, как правило, не имеют регионального характера.

Юрская система (J).

Верхний отдел (J₃).

Итатская и тяжинская свиты.

Нерасчлененные средние и верхнеюрские отложения в пределах района установлены в восточной его части и вскрыты рядом структурно-колонковых скважин ООО «Ярцевская нефтеразведка» и Касской опорной скважиной. Залегают они на размытой поверхности девонских отложений и совместно с перекрывающими их меловыми образованиями полого погружаются в западном направлении. По литологическому составу и угленосности отложения разделены на две толщи: песчаную и песчано-глинистую.

Песчаная (нижняя) толща сложена преимущественно песчаниками и алевролитами с прослоями аргиллитов, известняков, пластов бурых углей и лигнитов.

В строении верхней (песчано-глинистой) толщи главная роль принадлежит аргиллитам, переслаивающимся с мелкозернистыми песчаниками и алевролитами. Глины (глинистые аргиллиты) имеют в разрезе подчиненное значение и залегают в виде небольших по мощности (2–3 м, реже – 10 м и более) линз и прослоев. Местами они постепенно переходят в алевролиты, которые по своему распространению занимают промежуточное положение между песчаниками и глинистыми породами. Редко среди песчано-глинистых

отложений наблюдаются небольшие прослои известняков темно-серого цвета с углефицированными фрагментами ископаемой флоры (лигнитами). Встречаются небольшие прослои (мощностью до 1,0 м) крепко сцементированных песчаников: известковистых, кремнистых или сидеритизированных. Все породы, как правило, имеют включения мелких и крупных углефицированных растительных остатков (лигнитов), образующих иногда отдельные горизонты с высокой степенью лигнитоносности. Средне-верхнеюрские отложения являются наиболее лигнитонасыщенными из всех продуктивных толщ Касской впадины.

Мощность юрских отложений района, вскрытых Касской и Белогорской опорными скважинами, составляет 498 и 1092 м соответственно. Средняя мощность юрских отложений в разрезе Касской впадины – 791 м.

Возраст осадков определен по споро-пыльцевым комплексам и многочисленными остатками флоры, характерным для келловейского, оксфордского и киммериджского ярусов [Бедин, Пекарь, 1959; Булынникова, 1960].

Меловая система (К)

Отложения этой системы на площади района наиболее развиты и представлены верхним и нижним отделами. Они вскрыты практически всеми скважинами, пробуренными на территории, а также выходят на поверхность по долинам рек. Максимальная мощность меловых отложений Касской впадины, определенная по скважинам, составляет 1200 м.

Сложены меловые образования толщей серых и пестроцветных лагунных осадков (нижняя часть разреза), сменяющихся вверх по разрезу исключительно континентальными отложениями, в которых по направлению к северу и западу постепенно появляются прибрежно-морские и морские осадки.

Нижний отдел (К₁)

Илекская свита.

Нижнемеловые отложения вскрыты скважинами в бассейне р. Кас и в приустьевой части р. Сым, по разрезам которых расчленены на валанжинский,

готеривский и барремский ярусы. Отложения с разрывом залегают на древних породах нижнего структурного яруса и на юрских толщах, с перерывом перекрыты сероцветными осадками альб-туронского возраста.

В разрезе свиты преобладают пестроцветные глины и глинистые пески с прослоями алевролитов, аргиллитов, песчаников грязно-зеленого, синего цвета с пятнами кирпично-вишневого, бурого цветов. Содержат многочисленные включения углефицированных растительных остатков с крайне неравномерным распределением последних (в основном в алевритовых разностях пород).

Возраст отложений илекской свиты определяли по споро-пыльцевым комплексам. Максимальная мощность толщи – 462 м по Касской скважине и 812 м по Колпашинской опорной скважине. Максимальная мощность отложений готерив – баррема, определенная по Касской скважине, составляет 462 м.

Нижний-верхний отдел (K_{1-2})

Осадки нижнего и верхнего отделов широко распространены в районе работ. Они вскрыты в долинах рек Кас, Касовской и по южному берегу р. Кеть. Контуры толщ выделены частично по дешифрированию с учетом мощностей средне-, верхнечетвертичных полигенетических образований. Отложения представлены в основном кварцевыми песками, слабо каолинизированными, реже встречаются прослой конгломератов, гравелитов, глин, алевролитов.

Симоновская свита.

Симоновская свита была выделена в 1936 г. Л.А. Рагозиным на реке Чулым у деревни Симонова. Возраст по собранной флоре был определен как альб-туронский.

Отложения характеризуемой свиты на площади района представлены сероцветными песками, песчаниками, алевролитами, глинами, аргиллитами, песчано-галечными образованиями и плохо отсортированными песчано-алевритисто-глинистыми породами.

Песчаные и алевритовые разности пород в разрезе толщи преобладают, глинистые имеют резко подчиненное значение.

Породы содержат многочисленные включения углефицированных растительных остатков (лигнитов). Свита является основным рудоносным стратиграфическим подразделением.

По данным палинологии и литологическому составу симоновская свита подразделена в районе Серчанского месторождения на три толщи: нижнюю, потенциально рудоносную; среднюю, вмещающую основной объем германиевого оруденения; верхнюю – безрудную. Мощность симоновской свиты колеблется от 20 м (вблизи обрамления впадины) до 160 м по Касской опорной скважине.

Верхний отдел (K_2)

Сымская свита.

Сымская свита впервые была выделена в 1950 году С.Б. Шацким на р. Сым, одновременно с Ю.П. Казанским, который выделил ее по р. Дубчес. Позднемеловой возраст отложений установлен по находкам флористических остатков: *Platanus cuneiformis* Krasser, *primaeva* Lesg., *Sassefras subintegrifolium* Lesg. и *Populus* sp. Сымская свита была выделена И.В. Лебедевым в бассейне р. Кас и ее возраст установлен как сенонский по находкам листовой флоры. В серийной легенде для Минусинской серии листов возраст принят коньяк-маастрихтский.

Характеризуемые образования мезозойской эры, объединенные в сымскую свиту, широко распространены на площади района.

Залегают они преимущественно на размытой поверхности симоновской свиты и нередко на более древних отложениях мезозоя. По споро-пыльцевым комплексам сымская свита разделяется на две подсвиты – нижнюю, соответствующую по возрасту коньяк-сенону, и верхнюю – кампан-маастрихту.

Нижнесымская подсвита представлена в основном светло-серыми, глинистыми и каолинистыми разномерными песками и слабо литифицированными песчаниками с прослоями серых глин, алевролитов и линзами песчаников на кремнистом цементе. Очень часто в породах наблюдаются намывы растительного детрита и скопления обломков лигнитов.

Мощность отложений нижнесымской подсвиты изменяется от 10 до 20 м, достигая 120 м в Касской опорной скважине.

Верхнесымская подсвита кампан-маастрихтского возраста на площади района распространена лишь в верховьях бассейнов рр. Сым и Кас. В ее составе преобладают песчаные разновидности пород, глинистые образования представлены значительно реже. Пески преимущественно рыхлые голубовато-белого и светло-серого цвета, разномеристые со значительной примесью глинистого материала и слюд. Часто наблюдается микроскладчатость в виде антиклинально-синклинальных перегибов. Как и в подстилающих ее породах, в отложениях верхнесымской подсвиты в песчаниках и аргиллитах темно-серого цвета встречаются скопления растительного детрита и обломков лигнитов, образующие иногда лигнитоносные горизонты мощностью до 3 м. Мощность отложений верхней сымской подсвиты достигает 160 м.

Верхний структурный ярус. Кайнозойская группа

Кайнозойские отложения в районе работ представлены чехлом четвертичных отложений. Образования некрасовской серии не выявлены.

Четвертичная система (Q)

Отложения четвертичного возраста, повсеместно развитые в пределах территории, представлены комплексом ледниковых, аллювиальных, болотных, аллювиально-делювиальных и покровных образований. Отложения характеризуемых комплексов сформированы желто-серыми, светло-серыми и серыми разномеристыми песками с прослоями ожелезненных песков, галечников и суглинков, охристо-желтых и желто-серых глин. Зачастую в песках присутствуют включения и линзы растительного детрита, торфа, галечника и, реже, валунов метаморфических пород.

Мощность четвертичных отложений района в среднем составляет 10–20 метров.

4.1.2 Тектоника

В тектоническом отношении район работ (участок Касовский и Серчанское месторождение) приурочен к Приенисейскому прогибу, входящему в состав внешнего пояса Западно-Сибирской плиты.

Фундамент Приенисейской части Западно-Сибирской плиты (ЗСП) имеет сложное блоковое строение, а его рельеф характеризуется резкой контрастностью структурных форм и большими изменениями диапазона глубин залегания. Вдоль восточной окраины ЗСП прослеживается региональная тектоническая структура – Приенисейский прогиб, который разделяется поперечными поднятиями на отдельные впадины: Касскую, Дубчесскую, Баихскую. Средняя ширина депрессий – 50–100 км. Максимальная глубина залегания поверхности фундамента во впадинах – 8–9 км, на поднятиях – 2–3 км.

Осадочные образования чехла, перекрывающие фундамент, в районе исследований представлены комплексом полого залегающих, погружающихся рыхлых терригенных отложений юрско-четвертичного возраста. Основными опорными горизонтами внутри этой толщи, по которым построен ряд структурных карт, являются подошвы баженовской и покурской свит.

Неотектоника

Неотектоническое развитие Приенисейской части ЗСП имеет унаследованные черты структур фундамента, но в отдельных случаях обладает самостоятельным характером. Это, вероятно, вызвано гляциоизостатическими движениями, связанными с воздействием на северную часть плиты веса покровных плейстоценовых ледников [Козьмин, 2015].

В период формирования меловых отложений платформенного комплекса Западно-Сибирской плиты проявления вулканизма по периферии Касской впадины установлены не были. Кроме того, сама Касская впадина не является небольшой изолированной приразломной депрессией. Это – обширная по

размерам отрицательная структура, раскрытая в сторону центра Западно-Сибирской плиты [Озерский, Еханин, 2009].

4.2 Геологическая характеристика Серчанского месторождения германиеносных лигнитов

Месторождение выявлено в процессе поисково-оценочных работ [Козьмин, 2015; Макаров и др., 2014] на участке Касовский, выделенном в пределах Касской впадины. Оно расположено на левом (северном) берегу долины р. Кас в 21 км выше устья и южным своим флангом примыкает непосредственно к руслу реки. Горными и буровыми работами германиевое оруденение прослежено на площади 8,7 км². Геолого-поисковый план и геологический разрез Серчанского месторождения германия отражены на Рисунках 4.1 и 4.2 соответственно.

По сложности геологического строения на основании результатов геологоразведочных работ и рекомендаций экспертов ФГУП «ИМГРЭ» [Козьмин, 2015], месторождение условно отнесено ко второй группе сложности: «...месторождения (участки) с относительно простыми горно-геологическими условиями разработки, средней мощности, относительно выдержанными и невыдержанными пластами с пологим ненарушенным или слабонарушенным залеганием...» [Методические рекомендации..., 2007] – с возможностью дальнейшего уточнения.

В данный момент на месторождении германия Серчанском подсчитаны запасы категорий C_1 – 13155 кг и C_2 – 395 кг, а также оценены прогнозные ресурсы категории P_1 – 180 т. Общий ресурсный потенциал (ресурсы категории P_2) участка Касовский составляет 1112 т Ge [Макаров и др., 2014; Наидко и др., 2014].

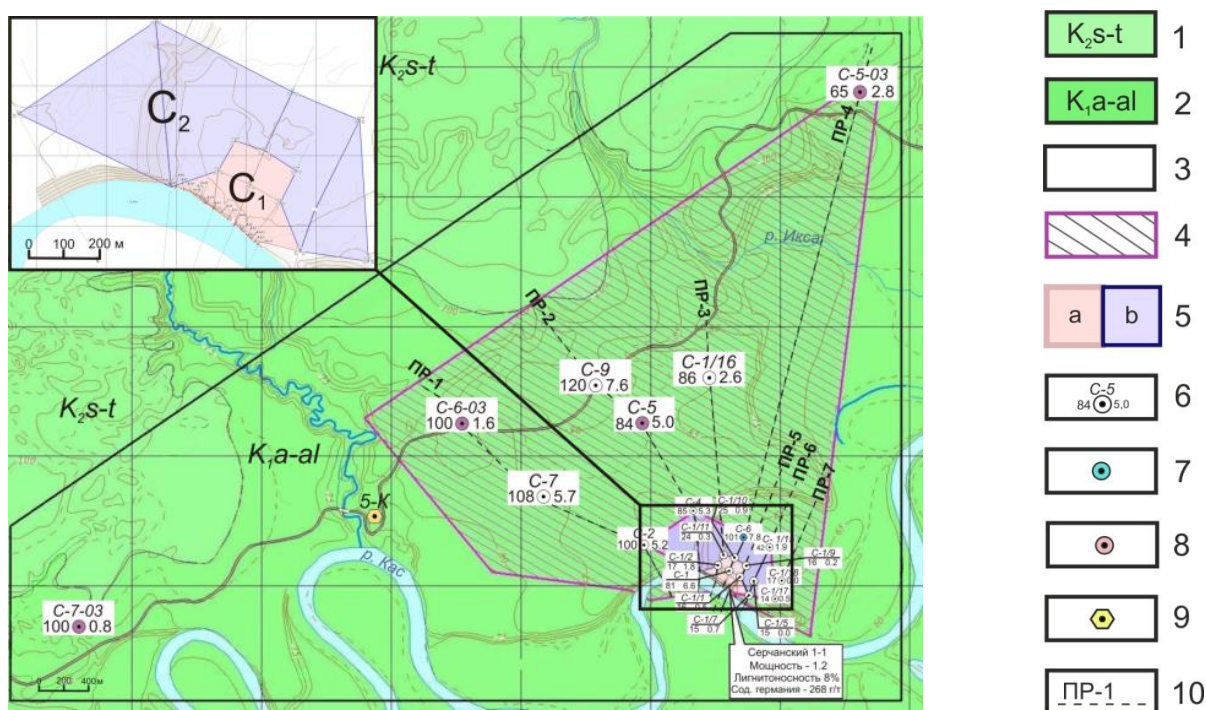


Рисунок 4.1 – Геолого-поисковый план Серчанского германий-лигнитового месторождения [Макаров и др., 2014]. Условные обозначения: 1 – верхний мел. Сенomanский - туронский ярусы. Озерно-аллювиальные отложения. Пески кварцевые с прослоями глин и слаболитифицированных песчаников, лигниты; 2 – нижний мел. Аптский - альбский ярусы. Кийская свита. Пески сероцветные, с прослоями глин и слаболитифицированных песчаников, лигниты; 3 – контур Серчанского месторождения германиеносных лигнитов; 4 – контуры площади с оцененными ресурсами германия по категории P_1 ; 5 – границы блоков запасов германия: а – по категории C_1 , б – по категории C_2 ; 6 – скважины, пройденные в 2011-2013 гг. (сверху их номера, слева – глубина, справа – суммарная мощность вскрытых лигнитоносных пластов); 7 – скважина гидрогеологическая, пройденная в 2013 г.; 8 – скважины, пройденные в 2003 г (Евдокимов, 2004 б); 9 – скважины, пройденные при нефтегазоразведке; 10 – поисково-оценочные профили горных выработок и их номера

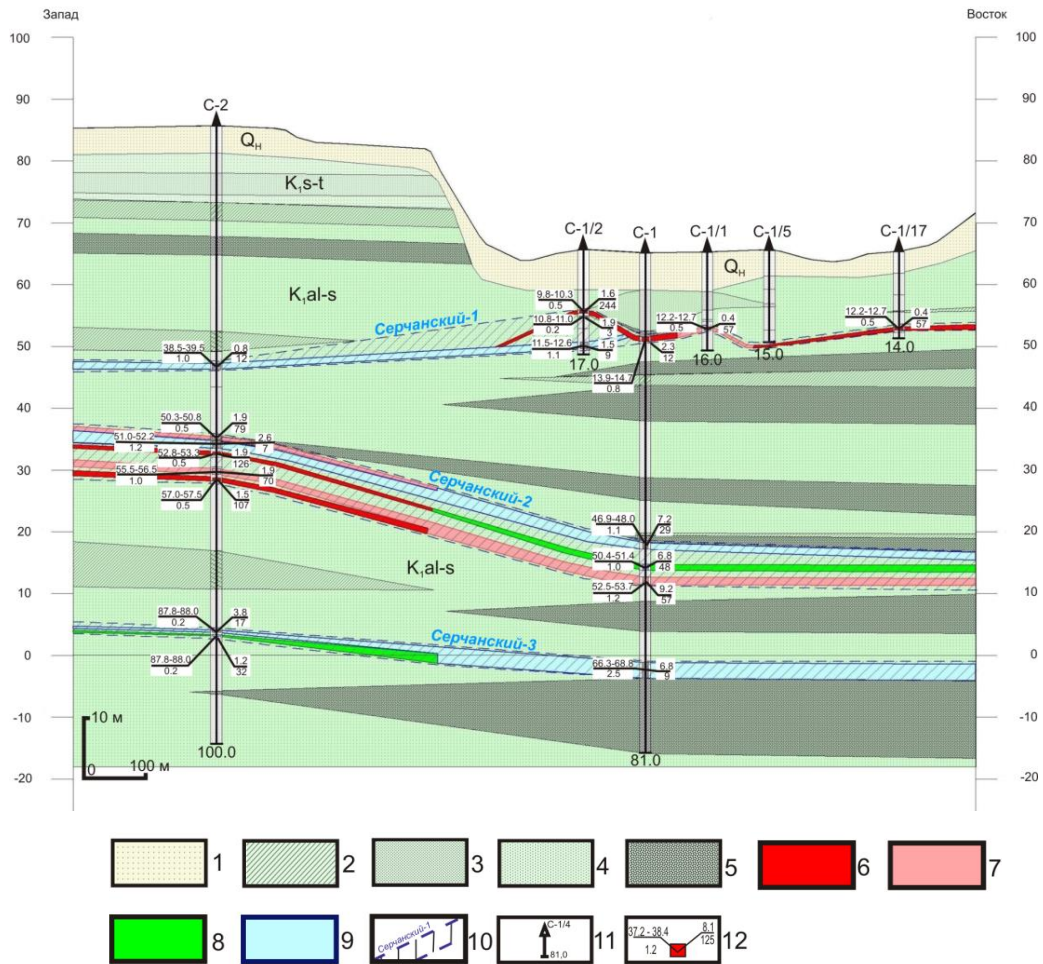


Рисунок 4.2 – Геологический разрез Серчанского месторождения по линии скважин 2 - 1/17 [Макаров и др., 2014]. Условные обозначения: 1 – четвертичные отложения. Пески пылеватые, суглинки, супеси, прослой торфов; 2-5 – меловые отложения: 2 – переслаивание слабо литифицированных песчаников и алевролитов; 3 – слабо литифицированные, преимущественно, мелкозернистые песчаники, 4 – слабо литифицированные, преимущественно, среднезернистые песчаники, 5 – слабо литифицированные конгломераты, переслаивающиеся с грубозернистыми песчаниками; 6-9 – германиевые руды в лигнитоносных горизонтах: 6 – богатые руды ($Ge > 100$ г/т), 7 – бедные руды ($Ge 50-100$ г/т), 8 – забалансовые руды ($Ge 30-50$ г/т), 9 – лигниты с непромышленными содержаниями ($Ge < 30$ г/т); 10 – лигнитоносные горизонты и их названия; 11 – поисковые и оценочные скважины, их номера и глубина; 12 – рудные интервалы (слева в числителе – границы интервала, в знаменателе – длина интервала; справа в числителе – лигнитоносность (%), в знаменателе – содержание Ge, г/т)

Стратиграфия

Важнейшим фактором рудолокализации германиеносных лигнитов является стратиграфический. На основании проведенного ранее комплекса поисково-оценочных работ можно, с достаточной долей объективности, определить стратиграфическое положение германиевого оруденения.

В геологическом строении месторождения принимают участие отложения симоновской свиты нижнего-верхнего мела, перекрытые с угловым и стратиграфическим несогласием породами четвертичного возраста.

Симоновская свита ($K_{1-2}smn$).

Германиевое оруденение локализовано в симоновской свите. По литологическим особенностям, с учетом данных палинологических исследований, на Серчанском месторождении свита разделена на три толщи: нижнюю, потенциально рудоносную; среднюю, вмещающую основной объем германиевого оруденения, и верхнюю – безрудную.

Нижнесимоновская (потенциально рудоносная) толща вскрыта поисковыми скважинами на северном фланге Серчанского месторождения, в его нижних горизонтах. Подсвита представлена преимущественно грубообломочными, относительно выдержанной мощности отложениями – переслаивающимися песчаниками, гравелитами, конгломератами. Прослойки алевролитов и алевропесчаников единичны. Песчаники большей частью пестроцветные (оранжево-серые), крупно- и среднезернистые. Реже встречаются темно-серые песчаники с зеленоватым оттенком (лигнитоносный горизонт).

В отличие от слабосвязанных пород вышележащих толщ, отложения нижнесимоновской подсвиты достаточно литифицированные и плотные. Мощность толщи на Серчанском месторождении составляет 40-80 м.

Среднесимоновская (рудоносная) толща наиболее распространена на исследуемой территории. Отложения подсвиты вскрыты всеми поисковыми скважинами и обнажаются в долине реки Кас. Разрез толщи характеризуется крайней фациальной неоднородностью, линзовидно-пластовым строением.

Ритмичность слоев проявлена весьма неравномерно и не выдержана по простиранию. Мощность толщи варьирует от 40 до 140 м.

Отложения подбиты в равных соотношениях представлены конгломератами, разнозернистыми песчаниками, алевролитами и алевропесчаниками. Обломочные породы характеризуемого подразделения слабо литифицированы.

Рудоносными в основном являются пласты песчаников. Данные породы плохо сортированные, разнозернистые, преимущественно тонкие и очень тонкие (модуль крупности от 0,5 до 1,7), с редкими включениями гальки. Встречаются прослойки каолинизированных песчаников с редкими линзами глин (алевролитов) малой мощности. Породы имеют светло-серый, серый, серовато-желтый, желтый, коричневатый цвет, косую слоистость. Состав песчаников преимущественно кварцевый, полевошпатово-кварцевый, реже кварцево-полевошпатовый.

Алевролиты средней симоновской толщи представлены, как правило, маломощными невыдержанными пластами либо крупными (до 30-60 см) линзами в массе песчаников. Цвет алевролитов темно-бурый, темно-серый, коричневато-серый, серый. Породы плотные, комковатые, местами с примесью песка. Отмечаются линзы темно-серых глин с редкими включениями мелкой гальки.

В разрезе толщи установлено четыре рудоносные пачки – сближенные пласты песчаников, которые насыщены лигнитами. Мощность пачек колеблется от 0,8 до 7,3 м, количество пластов в них варьирует от 1 до 6.

Отложения *верхнесимоновской (безрудной) толщи* вскрыты в северной части Серчанского месторождения поисковыми и оценочными скважинами в верхних горизонтах высоких террас. Характеризуемый стратиграфический горизонт подразделяется на две части: нижнюю и верхнюю.

На исследуемом месторождении верхнесимоновская толща представлена нижней частью и сложена преимущественно тонкозернистыми песчаниками на

глинистом цементе, алевролитами и глинами серого, желтоватого и зеленоватого цветов.

Возраст толщи, залегающей выше распространения альб-сеноманских палинокомплексов, принят как сеноман-туронский.

Мощность нижней части верхнесимоновской толщи определена по Касской опорной скважине и варьирует от 20 до 160 м.

Четвертичная система (Q).

Отложения четвертичного возраста, повсеместно развитые на территории месторождения, представлены комплексом ледниковых, аллювиальных, болотных, аллювиально-делювиальных и покровных образований. Мощность четвертичных образований района месторождения варьирует от 3 до 22,5 м, в среднем составляет 7,7 м.

Структурная позиция месторождения

Месторождение Серчанское локализовано в восточном крыле Касской впадины, которая является составной частью Приенисейского прогиба, примыкая с запада к структурам Енисейского кряжа.

В структурном плане месторождение представляет собой моноклираль, сложенную ранне-, позднемеловыми осадками симоновской свиты. Толщи не дислоцированы, положение их сформировано унаследованным режимом осадконакопления. Породы залегают пологоволнисто, под малыми углами ($1^{\circ}40' - 3^{\circ}50'$) погружаясь на северо-запад.

Изменчивость морфологии рудоносных пластов и волнистое залегание обусловлены не тектоническими дислокациями, а невыдержанностью разреза ввиду особенности фациального развития континентального (озерно-болотного) режима формирования осадочных толщ. Разрывных нарушений на площади месторождения не обнаружено.

Характеристика лигнитоносных горизонтов, рудных тел и германиеносных лигнитов

Рудные тела выделяются на месторождении визуально и представляют собой участки пласта разнозернистых слабо литифицированных песчаников, максимально насыщенных обломками германиеносных лигнитов (Рисунок 4.3).

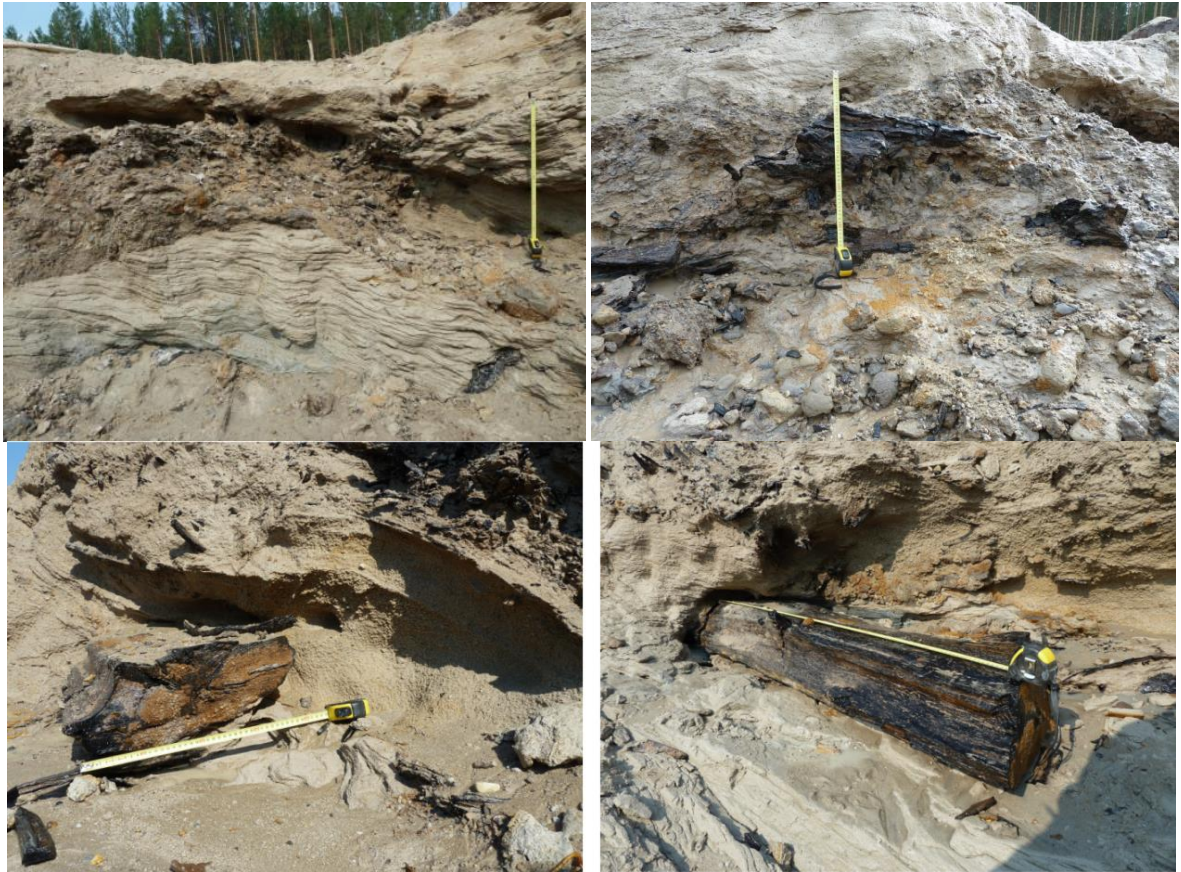


Рисунок 4.3 – Обломки германиеносных лигнитов рудного тела 1-1 Серчанского месторождения, локализирующиеся в слабо литифицированных песчаниках симоновской свиты [Козьмин, 2015]

Оруденение по разрезу локализовано неравномерно и формирует серии сближенных пластов – лигнитоносные горизонты. В пределах рудоносной толщи установлено 5 горизонтов, породы которых насыщены лигнитами: Серчанский-1, Серчанский-2, Серчанский-3, Серчанский-4 и Серчанский-5. Первые четыре горизонта залегают в пределах среднесимоновской толщи, пятый выявлен в кровле нижнесимоновской.

Мощность рудоносных горизонтов варьирует от 0,8 до 19 м, количество рудных тел в них от 1 до 6. Мощность рудных тел изменяется от 0,3 до 2,6 м, в

среднем 0,8 м. Общая мощность лигнитоносной толщи колеблется от 50 до 67 м, в среднем 57 м.

В пределах Серчанского месторождения лигнитоносные пачки вскрыты всеми скважинами и прослежены на площади 14227 тыс. м².

Строение лигнитоносных горизонтов сложное. Рудные тела разделены прослоями и линзами песчаников, гравелитов и аргиллитов. Мощность пластов пустых пород может достигать 16 м.

Границы кровли и почвы рудных тел неровные и субпараллельны друг другу. Контакты с вмещающими породами четкие, определяются визуально по цвету, текстурным особенностям и включениям лигнитов. На фоне общего погружения лигнитоносных горизонтов на С-СЗ на изученной площади выделяются незначительные изменения угла падения горизонтов.

Лигнитоносные горизонты и рудные тела характеризуются относительно выдержанными параметрами мощности – коэффициент вариации в среднем по Серчанскому месторождению составляет 57 %, а в контуре подсчета запасов – 33 % [Козьмин, 2015].

Пласты, вмещающие германиеносные лигниты, представлены разнозернистыми, косослоистыми слабо литифицированными песчаниками кварц-полевошпатового состава с незначительным количеством глинистых стяжений и часто с примесью гальки и гравия. Как правило, лигнитоносные песчаники сопряжены с линзами лигнитоносных конгломератов.

Песчаники в контурах рудных тел характеризуются крайне неравномерной насыщенностью фрагментами лигнита. Лигнитоносность по разрезу и по простиранию изменяется от 1 до 60,1 %, в среднем составляет 9,6 %. Обломки лигнитов в рудных телах располагаются хаотично, без какой-либо ориентировки. Установлена слабая сортировка обломков в разрезе рудных тел и вмещающих их слабо литифицированных песчаников – более мелкие разности сосредоточены в основном в их кровельной части [Наидко и др., 2019].

Содержания германия в лигнитах варьируют от 9 до 640 г/т, в контуре подсчета запасов среднее содержание составило 210 г/т. Характерно, что в пределах одного пластопересечения содержание германия в различных обломках лигнита может значительно изменяться.

Германиеносные лигниты представляют собой фрагменты углефицированной ископаемой древесины (стволы, пни, ветки и т.д.), размеры которой варьируют от нескольких сантиметров до полутора метров (см. рисунок 4.3). Обломки лигнитов, как правило, имеют вытянутую форму. Соотношение длины обломков к их толщине приблизительно 1:10. Макроскопически древесная текстура органического материала четко выражена. Лигниты хрупкие, имеют раковистый, иногда занозистый излом в поперечном сечении. На поверхности отдельных фрагментов встречаются пленки гидроокислов железа. В трещинах усыхания установлено наличие сульфидной минерализации, представленной агрегатами пирита.

Германиеносные углефицированные древесные остатки имеют четко выраженную древесно-клеточную структуру и красный цвет различной контрастности в проходящем свете (Рисунок 4.4 а, б), а также светло-серую окраску в отраженном свете (Рисунок 4.4 в).

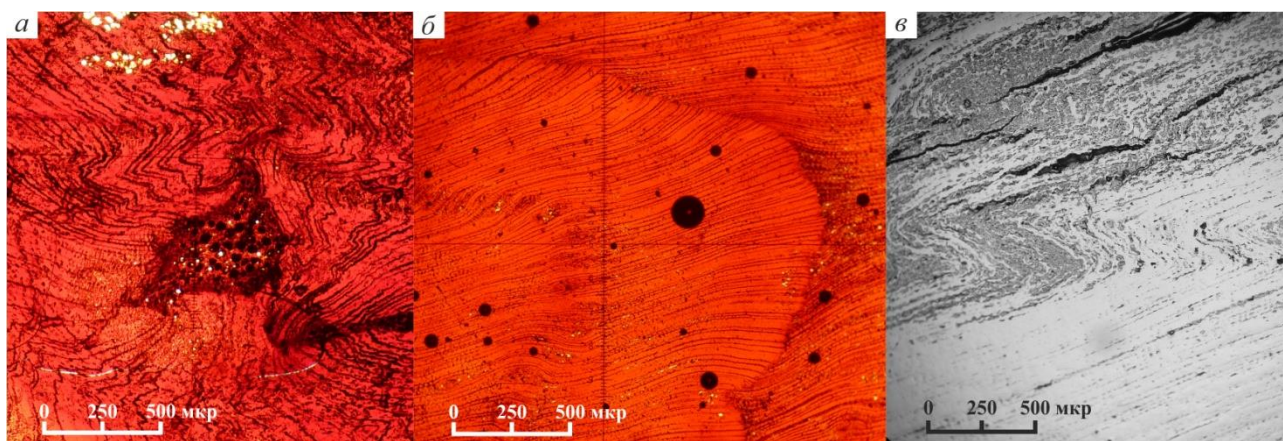


Рисунок 4.4 – Поперечный (а, б) и продольный (в) срезы цельного фрагмента лигнита; а и б – в проходящем свете; в – в отраженном свете

На приведенных (см. Рисунок 4.4) изображениях четко видна зональная структура и годичные кольца, которые характерны для деревьев, произрастающих в ежегодно изменяющихся климатических условиях.

По совокупности данных о геологическом строении характеризуемого объекта, геолого-генетической типизации рудопроявлений металлоносных лигнитов Касской впадины, а также опираясь на материалы предшественников [Озерский, Еханин, 2009] можно заключить, что лигниты Серчанского месторождения относятся к принципиально новому потенциальному геолого-промышленному типу – германий-лигнитовому [Евдокимов и др., 2004 а; Озерский, Еханин, 2009; Наидко и др., 2019].

ГЛАВА 5. ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РУДОВМЕЩАЮЩИХ ТЕРРИГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ СЕРЧАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

5.1 Геологическая характеристика рудовмещающего разреза Серчанского месторождения

Рудовмещающий разрез Серчанского месторождения изучен в пределах участка детализации по линиям горных выработок (канав), вскрывающих лигнитоносный горизонт на склоне долины р. Кас.

На основании полевых наблюдений и результатов минералого-петрографических исследований установлено, что терригенные рудовмещающие образования на детально исследованном участке Серчанского месторождения (см. Рисунок 3.1) снизу вверх представлены углистыми аргиллитами, слабо литифицированными песчаниками и песками (Рисунок 5.1) [Наидко и др., 2019].

Углистые аргиллиты слагают нижнюю часть литологического разреза, имеют темно-серый цвет и характеризуются интенсивной трещиноватостью. Видимая мощность углистых аргиллитов составляет в среднем 1,0 м.

Среднюю часть разреза слагают слабо литифицированные песчаники, вмещающие лигнитоносный горизонт и, соответственно, рудные тела. Песчаники состоят преимущественно из кварца и полевого шпата и характеризуются повышенным содержанием глинистых минералов (каолинит и монтмориллонит). Из минералов тяжелой фракции присутствуют псевдорутил (Рисунок 5.2), монацит (Рисунок 5.3), ильменит, циркон и гранат. Все они, как правило, характеризуются средней и слабой окатанностью. Псевдорутил в тяжелой фракции имеет преобладающее значение – до 70 %. Песчаники имеют светло-серый цвет, мелко-, среднезернистую структуру, косую слоистость. В пласте слабо литифицированных песчаников присутствуют редкие включения темно-серых глин изометричной и уплощенной формы, обломки аргиллитов размером от 2 до 10 см, тонкие прослои растительного детрита толщиной до 2

мм, а также отдельные фрагменты лигнитов. Мощность песчаников на исследуемом участке варьирует от 3,0 до 5,5 м.

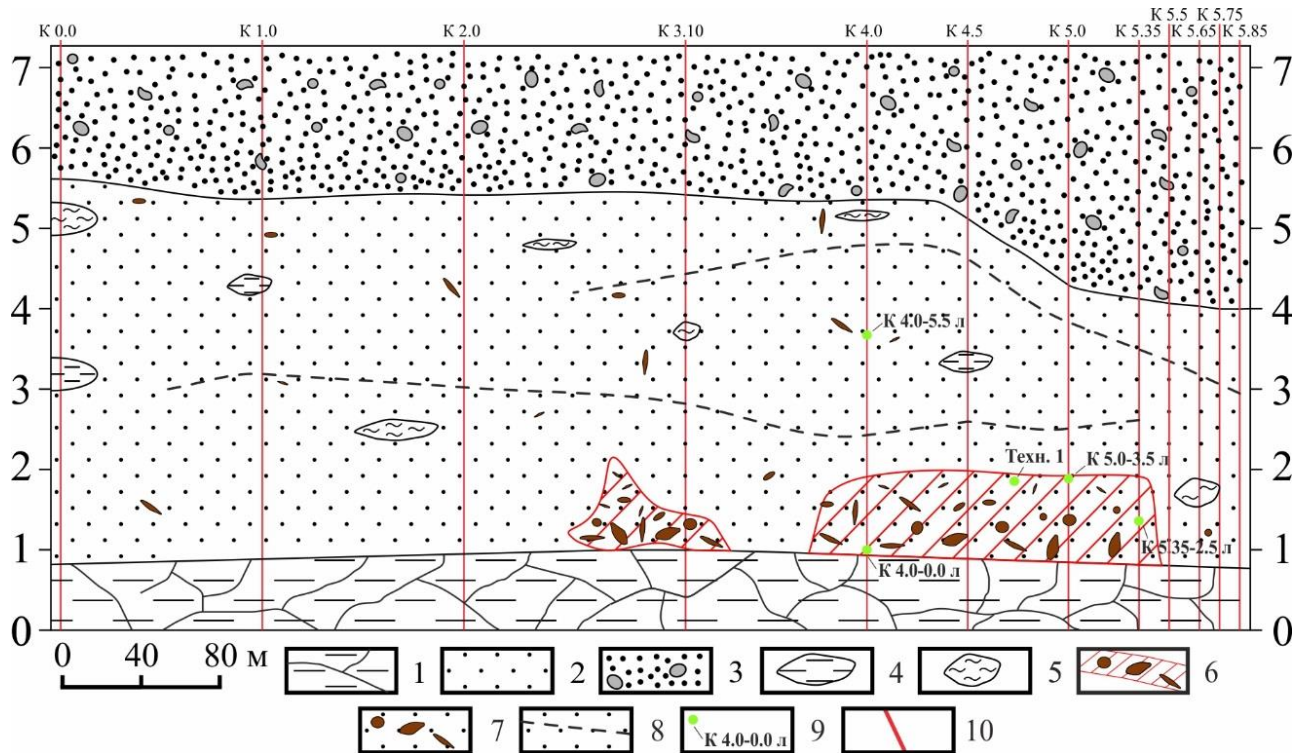
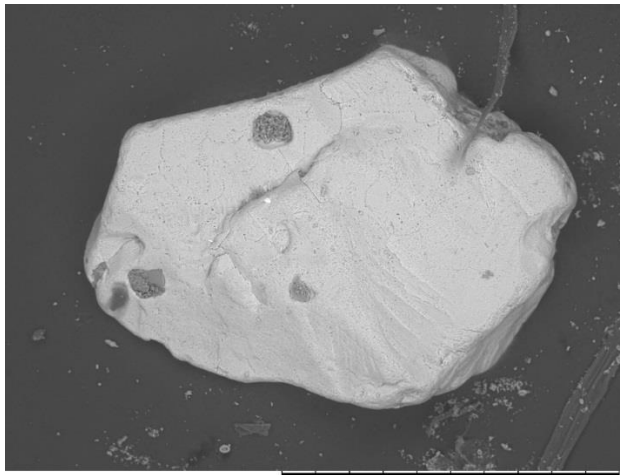
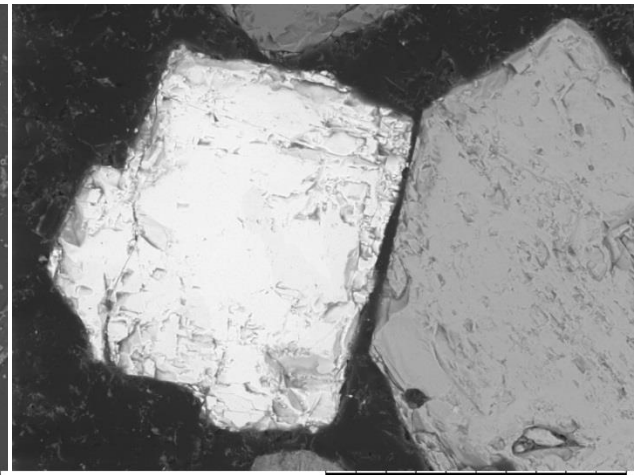


Рисунок 5.1 – Схематический геологический разрез, вскрытый канавами на участке детализации Серчанского месторождения (см. Рисунок 3.1): 1 – углистые аргиллиты; 2 – слабо литифицированные песчаники; 3 – пески с включениями гальки; 4 – обломки аргиллитов; 5 – изометричные и уплощенные включения глин; 6 – контуры рудных тел по данным поисково-оценочных работ 2011–2015 гг.; 7 – единичные включения обломков лигнитов в слабо литифицированных песчаниках; 8 – прослой растительного детрита; 9 – точки отбора образцов лигнита; 10 – линии горных выработок, пройденных при проведении полевых исследований автором в 2016 г

Слой песчаников перекрывают светло-серые или светло-желтые пески, характеризующиеся слабой сортированностью. Состав песков – кварцево-полевошпатовый с примесью слюд и глинистого материала. В пласте песков присутствуют включения окатанной гальки размерами от 1 до 3 см, представленные комплексом метаморфических и изверженных пород. Видимая мощность песков составляет в среднем 2 м.



TM3000_2368
2016-11-10 AL x300 300 um
obtained by KSC SB of RAS



TM3000_2378
2016-11-10 AL x800 100 um
obtained by KSC SB of RAS

Рисунок 5.2 – Зерно псевдорутила
под электронным микроскопом

Рисунок 5.3 – Электронный
снимок зерна монацита

В осадочных породах зачастую присутствуют гидроокислы железа, проявляющиеся в виде тонких пленок в углистых аргиллитах, а также в виде прослоев и включений изометрической формы в лигнитоносных песчаниках и перекрывающих их песках [Наидко и др., 2019].

Вещественный состав терригенных образований исследуемого участка изучен с использованием рентгеновского фазового анализа, результаты которого приведены в Таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Вещественный состав терригенных образований по данным рентгеновского фазового анализа

Минерал	Номер пробы							
	К5,0-1,0	К4,0-5,5	К5,0-5,0	К5,35-2,5	К0,0-12,5	К2,0-2,0	К2,0-7,0	К5,7-5-1,0
	Углистый аргиллит	Слабо литифицированный песчаник (лигнитоносный горизонт)			Горизонт песков			
Содержание минерала в пробе, %								
Кварц	38,8	62,9	62	59,8	89,9	84,3	80,7	67,5
Альбит	0,59	0,0	0,0	0,0	1,38	3,89	3,87	5,19
Микроклин	10,7	24,5	25,3	28	8,72	9,98	13,4	21
Мусковит	17,4	7,14	7,14	6,78	0,0	1,47	1,41	3,72
Рихтерит	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,36	0,62	0,78
Каолинит	6,21	5,46	5,56	5,4	0,0	0,0	0,0	1,81

Продолжение таблицы 5.1

Минерал	Номер пробы							
	К5,0-1,0	К4,0-5,5	К5,0-5,0	К5,35-2,5	К0,0-12,5	К2,0-2,0	К2,0-7,0	К5,75-1,0
	Углистый аргиллит	Слабо литифицированный песчаник (лигнитоносный горизонт)			Горизонт песков			
Содержание минерала в пробе, %								
Монтмориллонит	15,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Клинохлор	11,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Из таблицы 5.1 видно, что наиболее распространенный минерал во вмещающих породах – кварц. Содержание его варьирует в значительных пределах от 38,8 до 89,9 %. Минимальные концентрации кварца установлены в углистых аргиллитах, в которых также присутствуют клинохлор (11,1 %) и монтмориллонит (15,2 %), слагающие в сумме около 25 % всей породы. Максимальные содержания кварца характерны для песков, перекрывающих лигнитоносный горизонт, в которых также содержится альбит в количестве 1,38 – 5,19 %. Помимо песков плагиоклаз установлен в углистых аргиллитах, но содержание его незначительно, менее 1 %.

В терригенных отложениях присутствует микроклин, максимальные концентрации которого установлены в слабо литифицированных песчаниках (26 %) и минимальные – в песках (8,72 %).

В ряде образцов обнаружен рихтерит – минерал из группы щелочных амфиболов – с содержаниями до 1 %.

В образцах углистых аргиллитов и слабо литифицированных песчаников (продуктивный пласт) содержится каолинит – индикатор вторичных гипергенных преобразований. Присутствие данного минерала свидетельствует о низкотемпературных гидротермальных процессах, преобразовавших вмещающие породы, и, скорее всего, германиеносные лигниты. Преобразование породообразующих алюмосиликатных минералов происходило под действием кислых вод, содержащих CO₂ [Бетехтин, 2008].

5.2 Геохимическая характеристика терригенной толщи, вмещающей германиеносные лигниты

Для выявления особенностей распределения химических элементов во вмещающих породах участка детализации Серчанского месторождения проведено исследование их макро- и микроэлементного состава (Таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Макро и микроэлементный состав терригенных образований детально изученного участка Серчанского месторождения [Наидко и др., 2019]

Элемент	Горизонт песков (74 пробы)	Слабо литифицированные песчаники – рудоносный горизонт (82 пробы)	Углистые аргиллиты (20 проб)
	Среднее содержание элемента, г/т ± доверительный интервал его определения		
Ge	1,9±0,1	2,1±0,1	4,2±0,5
Pb	14,0±0,2	15,0±0,2	20,0±1,8
Zn	30,0±1,0	33,0±1,3	60,0±8,9
Fe	10940±526,6	11210±524,5	19830±2095,2
Cu	50,0±0,3	50,0±0,4	60,0±4,5
K	11720±447,6	15320±626,1	13490±579,1
Ca	4490±246,4	3700±248,5	4890±525,5
Rb	50,0±1,9	70,0±2,2	60,0±4,5
Sr	150,0±7,0	130,0±5,5	150,0±15,7
Zr	170,0±9,3	170,0±8,8	210,0±20,1
Ba	460,0±13,9	570,0±17,7	500,0±15,7
Ag	0,7±0,1	0,7±0,1	0,7±0,1
Ti	2160±113,9	2320±107,1	3790±400,3

Выявлено, что максимальные концентрации германия и других химических элементов, таких как свинец, цинк, железо, медь, цирконий и титан, приурочены к углистым аргиллитам. Выше по разрезу содержание этих элементов уменьшается с минимумом концентраций в песках, перекрывающих лигнитоносные песчаники.

Для того, чтобы оценить различие между содержаниями элементов в исследуемом разрезе осадочных пород и кларками в земной коре были рассчитаны коэффициенты концентрации (Таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Коэффициенты концентраций, по отношению к кларкам содержаний химических элементов в земной коре

Элемент	Горизонт песков	Слабо литифицированные песчаники – рудоносный горизонт	Углистые аргиллиты
Ge	1,36	1,50	3,00
Pb	0,88	0,94	1,25
Zn	0,36	0,40	0,72
Fe	0,24	0,24	0,43
Cu	1,06	1,06	1,28
K	0,47	0,61	0,54
Ca	0,15	0,13	0,17
Rb	0,33	0,47	0,40
Sr	0,44	0,38	0,44
Zr	1,00	1,00	1,24
Ba	0,71	0,88	0,77
Ag	10,00	10,00	10,00
Ti	0,48	0,52	0,84

Примечание: кларки элементов в земной коре взяты по А.П. Виноградову (1962 г).

Установлено, что большинство коэффициентов концентрации химических элементов исследуемой толщи по отношению к кларкам в земной коре характеризуется низкими значениями, как правило, ниже единицы. Это может свидетельствовать о рассеянии химических элементов в терригенных породах Серчанского месторождения. Исключением являются германий, медь, цирконий и серебро, кларки концентраций которых равны или больше единицы, что указывает на их относительную геохимическую стабильность. Единственными элементами, характеризующимся относительно высоким

коэффициентом концентрации являются серебро и, отчасти, германий (в углистых аргиллитах). Это свидетельствует о их привносе и накоплении во вмещающих породах.

Также необходимо отметить, что по некоторым рудообразующим элементам (Pb, Zn, Cu, Fe и Ti) показатель коэффициента концентрации возрастает в углистых аргиллитах, что может быть обусловлено присутствием в них органического вещества, обуславливающего их повышенную сорбционную способность.

Помимо сравнения концентраций химических элементов по отношению к содержаниям их в земной коре были рассчитаны коэффициенты концентраций геохимических элементов по отношению к кларкам в осадочных породах (Таблица 5.4).

Таблица 5.4 – Коэффициенты концентраций, рассчитанные по отношению к кларкам содержания химических элементов в осадочных породах

Элемент	Горизонт песков	Слабо литифицированные песчаники – рудоносный горизонт	Углистые аргиллиты
Ge	2,38	2,63	2,63
Pb	2,00	2,14	1,00
Zn	1,88	2,06	0,06
Fe	1,12	1,14	0,42
Cu	1,06	1,06	1,33
K	1,10	1,43	0,51
Ca	0,11	0,09	0,22
Rb	0,83	1,17	0,43
Sr	7,50	6,50	0,50
Zr	0,77	0,77	1,31
Ba	0,74	0,92	0,86
Ag	10,00	10,00	100,00
Ti	1,44	1,55	0,82

Примечание: кларки элементов в земной коре взяты из краткого справочника по геохимии [Войткевич и др.,1977].

Исходя из сравнения данных таблиц 5.3 и 5.4 можно заключить, что значения коэффициентов концентрации, немного возрастают и во многих случаях превышают единицу, что может свидетельствовать о стабильности данных химических элементов и о незначительном их накоплении в терригенных отложениях исследуемого месторождения относительно кларков в осадочных породах. Увеличение рассчитанных коэффициентов наблюдается, в основном, по двум литологическим горизонтам – пескам и слабо литифицированным песчаникам, в то время как в углистых аргиллитах фиксируются снижения коэффициентов концентраций по таким элементам, как цинк, свинец, германий и барий.

Необходимо также отметить, что по некоторым элементам кларк концентрации возрос в значительной степени, например, по стронцию и серебру (в углистых аргиллитах).

Распределение германия и других химических элементов по разрезу и по простиранию рудоносного горизонта и вмещающих его пород приведено на Рисунках 5.4 и 5.5.

На приведенных диаграммах показаны значительные вариации в распределении химических элементов по разрезу и по простиранию рудоносного горизонта. Это может быть связано с низкотемпературным гидротермальным преобразованием осадочных пород Серчанского месторождения [Наидко и др., 2019].

Для подтверждения пространственных взаимосвязей химических элементов и выявления геохимических ассоциаций во вмещающих породах построена корреляционная матрица (Таблица 5.5) по все породной выборке ($n = 176$).

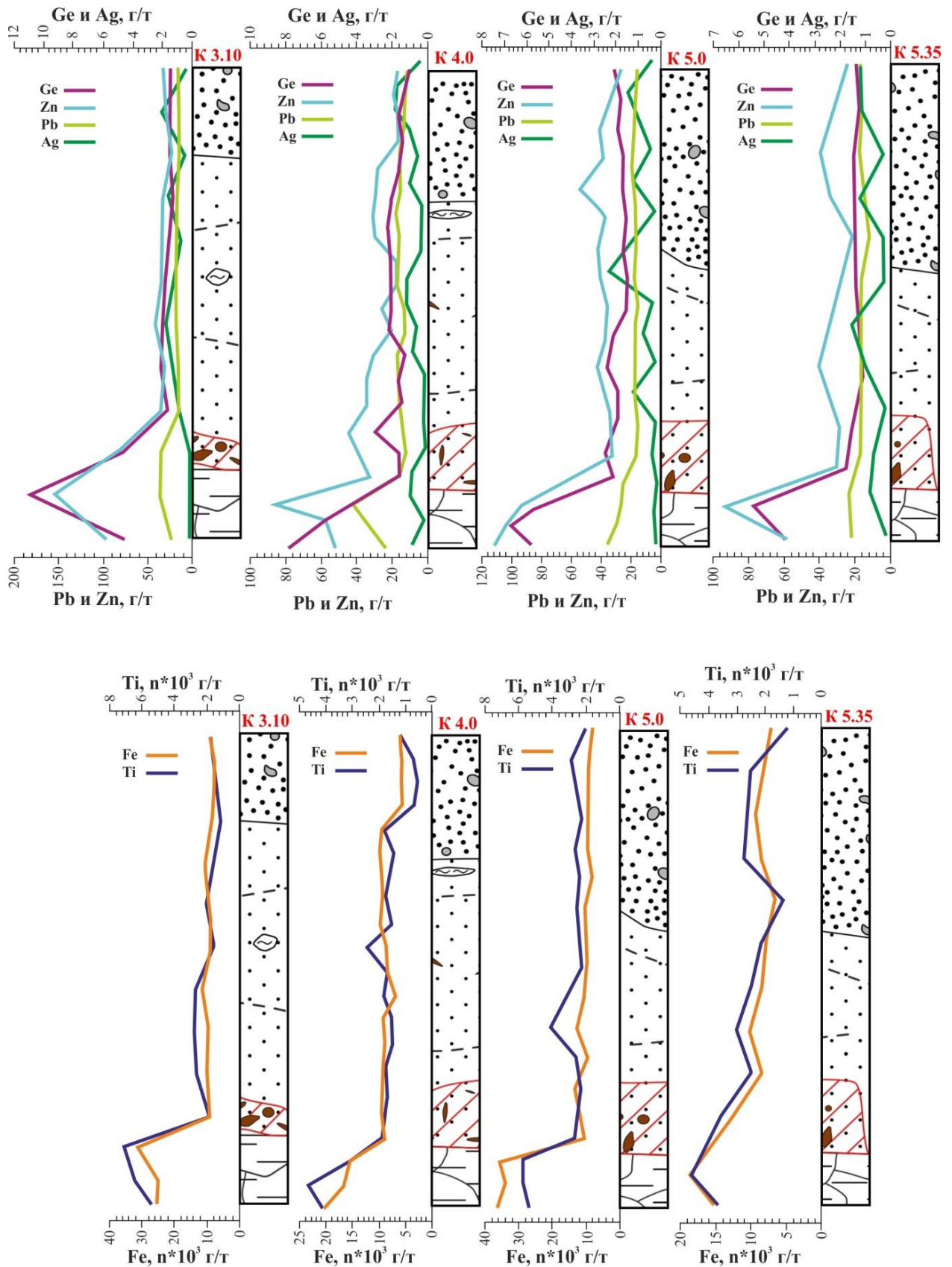


Рисунок 5.4 – Диаграммы распределения германия, свинца, цинка, серебра, железа и титана в разрезе рудоносного горизонта и вмещающих его пород. Условные обозначения к колонкам и номера канав см. на рисунке 5.1 [Наидко и др., 2019]

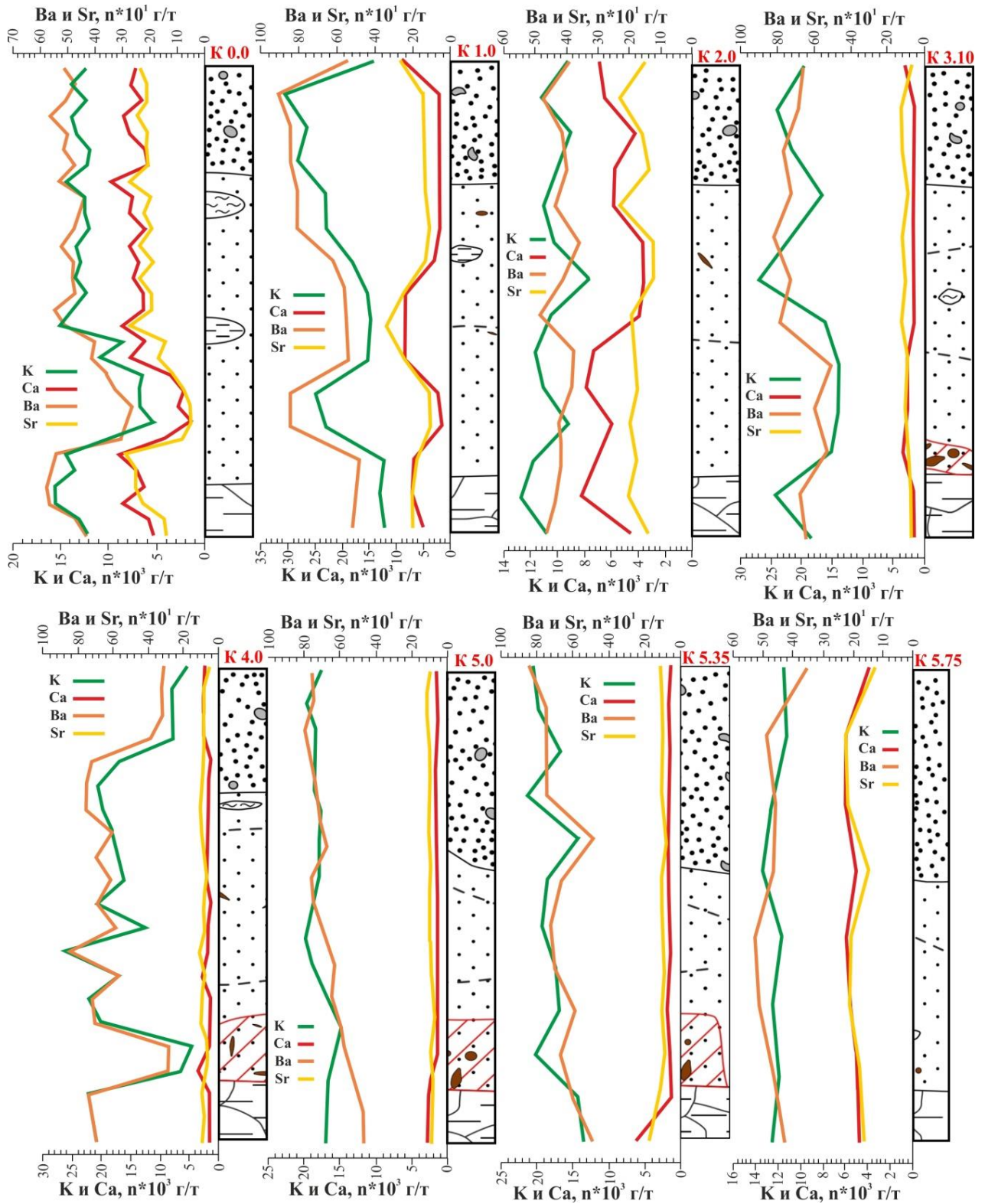


Рисунок 5.5 – Диаграммы распределения калия, кальция, бария и стронция в разрезе рудоносного горизонта и вмещающих его пород. Условные обозначения к колонкам и номера канав см. на рисунке 5.1 [Наидко и др., 2019]

Таблица 5.5 – Корреляционные связи химических элементов во вмещающих породах Серчанского месторождения

	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>Zr</i>	<i>Ag</i>	<i>Pb</i>	<i>Ba</i>	<i>Ge</i>
<i>K</i>	1,00												
<i>Ca</i>	-0,37	1,00											
<i>Ti</i>	0,21	0,31	1,00										
<i>Fe</i>	0,03	0,50	0,78	1,00									
<i>Cu</i>	-0,25	0,16	0,51	0,65	1,00								
<i>Zn</i>	0,25	0,07	0,85	0,72	0,55	1,00							
<i>Rb</i>	0,89	-0,38	0,46	0,24	-0,05	0,54	1,00						
<i>Sr</i>	-0,08	0,87	0,32	0,42	-0,03	0,12	-0,08	1,00					
<i>Zr</i>	0,13	0,21	0,71	0,44	0,17	0,58	0,31	0,33	1,00				
<i>Ag</i>	-0,05	0,10	-0,06	-0,02	-0,06	-0,08	-0,05	0,16	-0,03	1,00			
<i>Pb</i>	0,43	-0,15	0,72	0,59	0,54	0,85	0,65	-0,07	0,43	-0,06	1,00		
<i>Ba</i>	0,92	-0,42	0,18	-0,05	-0,33	0,24	0,90	-0,08	0,15	0,01	0,39	1,00	
<i>Ge</i>	0,04	0,02	0,62	0,51	0,63	0,58	0,25	-0,01	0,31	-0,06	0,60	0,00	1,00

Во вмещающих породах выделено две устойчивые геохимические ассоциации элементов с высокими корреляционными связями (0,5-0,9), которые представлены в виде формул 5.1 и 5.2:

$$Ge - Ti - Fe - Zn - Zr - Pb - Cu, \quad (5.1)$$

$$\frac{K-Rb-Ba}{Ca-Sr}. \quad (5.2)$$

Германий образует устойчивые связи с элементами-примесями первой ассоциации (Формула 5.1). С элементами второй группы (Формула 5.2) корреляция отсутствует, за исключением Rb, с которым германий обнаруживает слабую взаимосвязь ($R = 0,25$).

Характерной особенностью является то, что серебро не коррелирует с другими химическими элементами, а формирует обособленное геохимическое поле.

Приведенная на рисунке 5.5 диаграмма распределения элементов второй геохимической ассоциации (Формула 5.2) подтверждается результатами

корреляционного анализа, согласно которому выявленные группы элементов (K-Rb-Ba и Ca-Sr) имеют отрицательную взаимосвязь (-0,37 ÷ -0,42) между собой.

В отдельных случаях химические элементы первой ассоциации формируют значимую положительную или отрицательную связь с некоторыми элементами второй группы. Например, кальций-железо ($R = 0,5$), титан-рубидий ($R = 0,46$), железо-стронций ($R = 0,42$), калий-свинец ($R = 0,43$), медь-барий ($R = -0,33$), рубидий-свинец ($R = 0,65$). Приведенные пары химических элементов также характеризуются пространственной корреляцией геохимических ореолов.

Помимо изучения корреляционных связей между элементами по всей толще терригенных образований проведены расчеты коэффициентов корреляции по каждой литологической разности отдельно, результаты которых приведены в Таблицах 5.6-5.8.

Таблица 5.6 – Корреляционные связи химических элементов в углистых аргиллитах

	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>Zr</i>	<i>Ag</i>	<i>Pb</i>	<i>Ba</i>	<i>Ge</i>
<i>K</i>	1,00												
<i>Ca</i>	-0,25	1,00											
<i>Ti</i>	0,65	-0,45	1,00										
<i>Fe</i>	0,75	-0,37	0,85	1,00									
<i>Cu</i>	0,61	-0,62	0,85	0,91	1,00								
<i>Zn</i>	0,67	-0,53	0,91	0,75	0,72	1,00							
<i>Rb</i>	0,90	-0,50	0,85	0,86	0,79	0,85	1,00						
<i>Sr</i>	-0,16	0,92	-0,44	-0,38	-0,65	-0,47	-0,39	1,00					
<i>Zr</i>	0,50	-0,17	0,78	0,49	0,38	0,83	0,62	-0,07	1,00				
<i>Ag</i>	-0,12	0,52	-0,12	-0,14	-0,23	-0,20	-0,18	0,56	-0,01	1,00			
<i>Pb</i>	0,63	-0,54	0,94	0,85	0,87	0,93	0,83	-0,52	0,72	-0,18	1,00		
<i>Ba</i>	0,58	-0,02	0,36	0,20	0,08	0,38	0,51	0,25	0,60	0,18	0,27	1,00	
<i>Ge</i>	0,53	-0,62	0,79	0,73	0,87	0,61	0,72	-0,61	0,35	-0,13	0,76	0,21	1,00

Таблица 5.7 – Корреляционные связи химических элементов в слабо литифицированных песчаниках

	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>Zr</i>	<i>Ag</i>	<i>Pb</i>	<i>Ba</i>	<i>Ge</i>
<i>K</i>	1,00												
<i>Ca</i>	-0,48	1,00											
<i>Ti</i>	-0,04	0,45	1,00										
<i>Fe</i>	-0,15	0,77	0,72	1,00									
<i>Cu</i>	-0,53	0,52	0,22	0,38	1,00								
<i>Zn</i>	0,10	0,29	0,80	0,69	0,12	1,00							
<i>Rb</i>	0,86	-0,45	0,23	0,01	-0,52	0,42	1,00						
<i>Sr</i>	-0,17	0,88	0,48	0,75	0,27	0,39	-0,10	1,00					
<i>Zr</i>	-0,01	0,22	0,73	0,41	0,06	0,54	0,13	0,30	1,00				
<i>Ag</i>	-0,06	0,03	-0,02	0,04	0,07	-0,05	-0,04	0,01	-0,10	1,00			
<i>Pb</i>	0,60	-0,21	0,43	0,26	-0,25	0,58	0,77	0,02	0,27	-0,04	1,00		
<i>Ba</i>	0,89	-0,54	0,01	-0,19	-0,60	0,19	0,94	-0,19	0,00	-0,03	0,65	1,00	
<i>Ge</i>	-0,19	0,22	0,37	0,22	0,20	0,19	-0,10	0,19	0,25	0,09	0,01	-0,18	1,00

Таблица 5.8 – Корреляционные связи химических элементов в горизонте песков

	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>Zr</i>	<i>Ag</i>	<i>Pb</i>	<i>Ba</i>	<i>Ge</i>
<i>K</i>	1,00												
<i>Ca</i>	0,14	1,00											
<i>Ti</i>	0,66	0,57	1,00										
<i>Fe</i>	0,39	0,68	0,76	1,00									
<i>Cu</i>	-0,40	0,25	-0,03	0,25	1,00								
<i>Zn</i>	0,64	0,47	0,88	0,74	0,00	1,00							
<i>Rb</i>	0,93	0,01	0,67	0,39	-0,38	0,73	1,00						
<i>Sr</i>	0,36	0,86	0,60	0,60	0,04	0,60	0,30	1,00					
<i>Zr</i>	0,43	0,26	0,71	0,40	-0,09	0,72	0,58	0,46	1,00				
<i>Ag</i>	0,00	0,01	-0,07	-0,02	-0,02	0,01	0,02	0,14	0,03	1,00			
<i>Pb</i>	0,69	0,12	0,61	0,41	-0,18	0,67	0,77	0,32	0,52	0,09	1,00		
<i>Ba</i>	0,93	-0,03	0,52	0,27	-0,42	0,59	0,94	0,27	0,43	0,07	0,68	1,00	
<i>Ge</i>	0,29	0,11	0,39	0,12	-0,14	0,40	0,33	0,23	0,36	-0,20	0,36	0,26	1,00

При рассмотрении результатов изучения корреляционных связей между химическими элементами по каждой литологической разности необходимо отметить, что максимальное число геохимических ассоциаций элементов, а также сила связей между ними, выявлено в углистых аргиллитах. Выше по разрезу количество корреляционных групп заметно снижается, как и взаимосвязь между элементами в них.

Подтверждается вывод о том, что серебро формирует обособленное геохимическое поле, как в пределах всей толщи терригенных пород, так и по каждой литологической разности отдельно. Исключением является то, что в углистых аргиллитах присутствует корреляция между серебром и кальцием/стронцием ($R = 0,52/0,56$).

Установлено, что максимальные корреляционные связи между германием и другими химическими элементами присутствует в углистых аргиллитах, в то время как в песках и в лигнитоносном горизонте – слабо литифицированных песчанках, корреляция минимальна или варьирует на очень низком уровне.

Необходимо отметить, что для второй группы элементов (K-Rb-Ba и Ca-Sr) характерна сильная корреляционная связь во всех слоях изучаемого разреза, а в углистых аргиллитах и рудоносных песчаниках присутствует отрицательная корреляция между характеризуемыми элементами.

Для графического иллюстрирования табличных данных, содержащих результаты расчета коэффициентов корреляции по всем характеризуемым элементам, построены дендрограммы, как в целом по всему месторождению, так и по каждой литологической разности отдельно. Дендрограммы приведены на Рисунках 5.6-5.9. Построения дендрограмм выполнены в программе Statistica методом средневзвешенного значения пары элементов в группе.

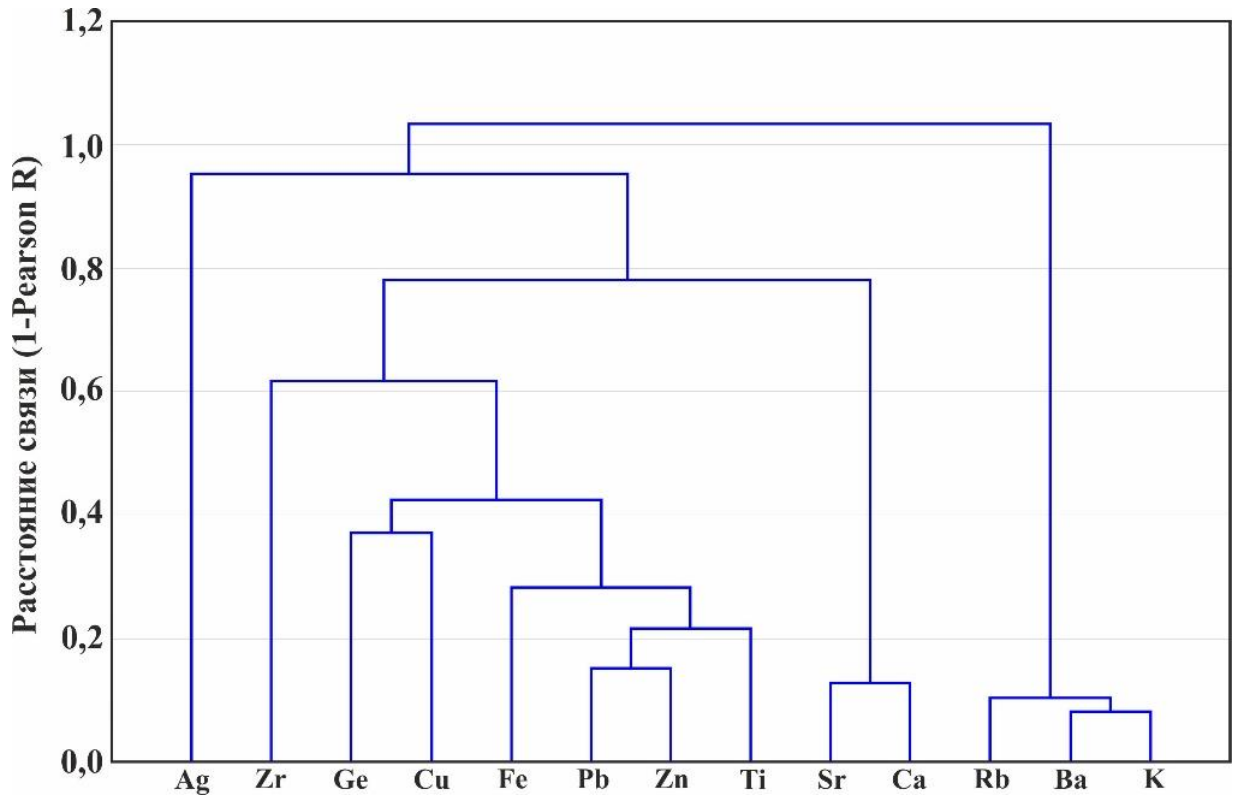


Рисунок 5.6 – Дендрограмма взаимосвязи химических элементов в пределах всей толщи терригенных образований Серчанского месторождения

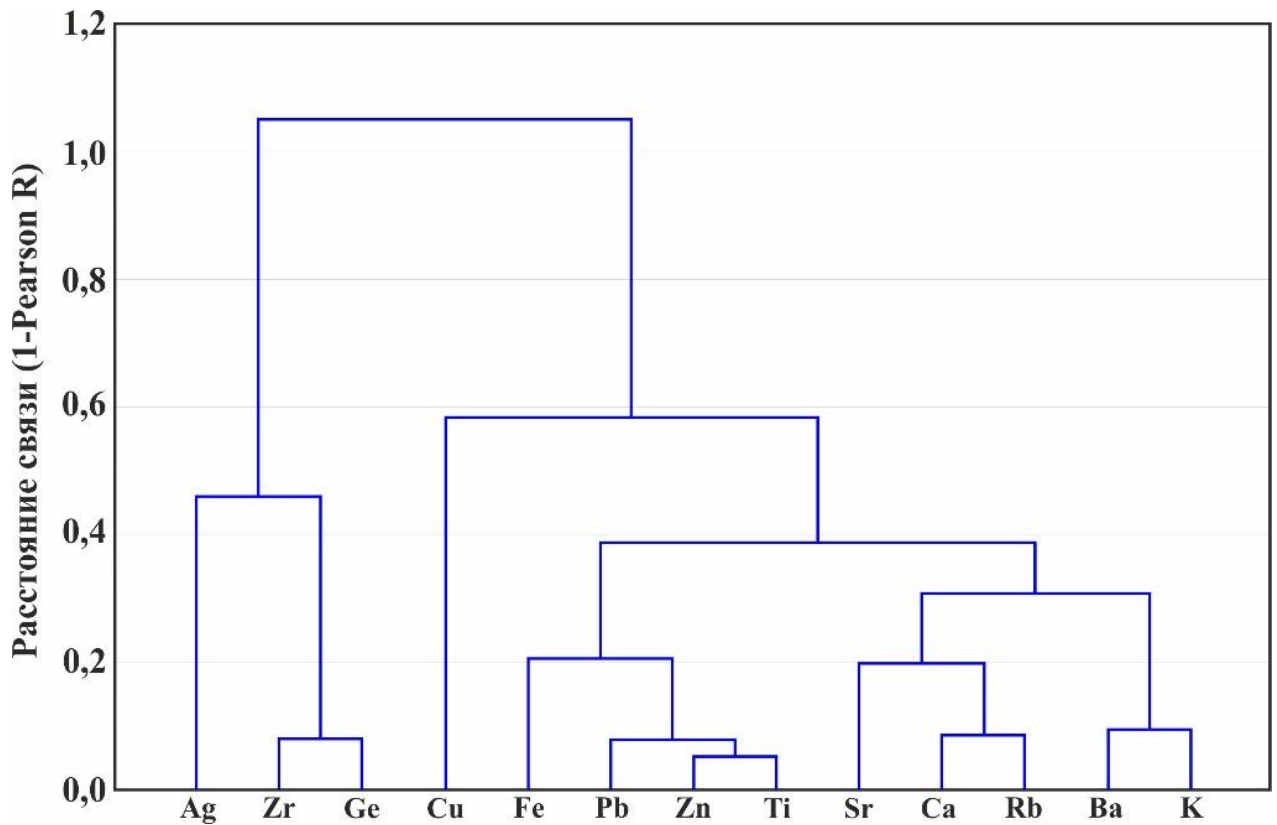


Рисунок 5.7 – Дендрограмма взаимосвязи химических элементов в пределах углистых аргиллитов

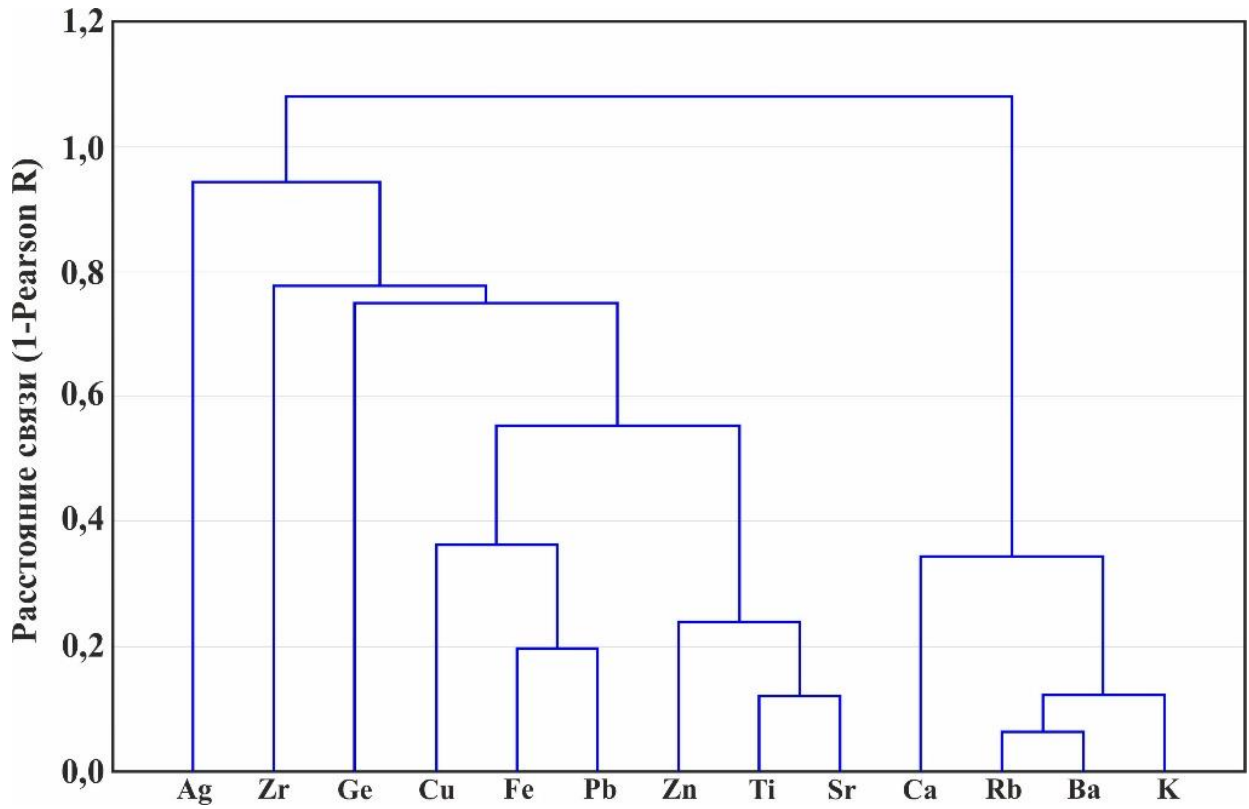


Рисунок 5.8 – Дендрограмма взаимосвязи химических элементов в пределах слабо литифицированных песчаников

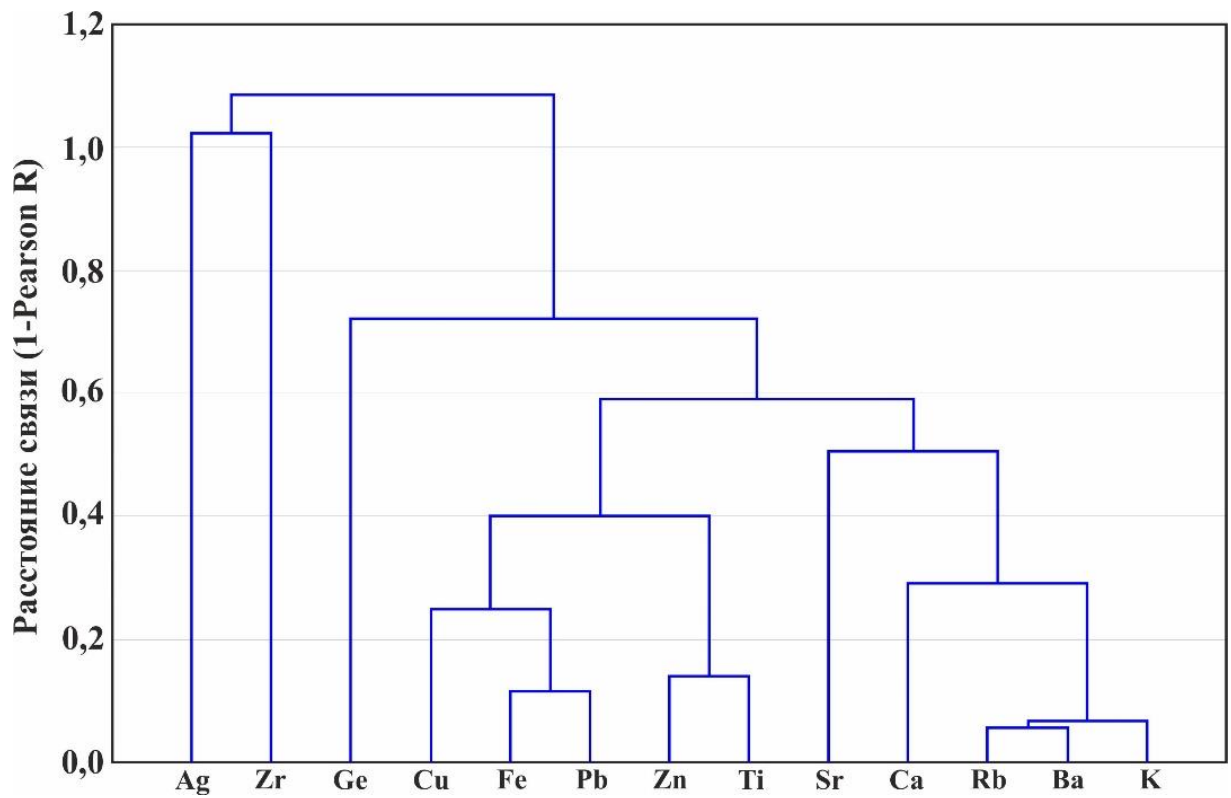


Рисунок 5.9 – Дендрограмма взаимосвязи химических элементов в пределах горизонта песков

Приведенные данные о распределении элементов по разрезу и по простиранию рудовмещающих отложений (см. Рисунки 5.4. и 5.5), а также результаты исследований их корреляционных связей могут указывать на вторичные гидротермальные преобразования в разрезе осадочных пород исследуемого участка Серчанского месторождения, приведшие к перераспределению в них элементов.

Установлено, что распределение германия и рудообразующих элементов – Pb, Zn, Fe, Cu и Ti – не однородно (см. Рисунок 5.4). Максимальные их концентрации приурочены к углистым аргиллитам, подстилающим лигнитоносные песчаники. Вверх по разрезу содержание большинства элементов уменьшается. Исключение составляют свинец и цинк, геохимические поля которых также проявлены в слабо литифицированных песчаниках в центральной части исследуемого участка.

Германий в контурах рудных тел и вмещающих их слабо литифицированных песчаниках распределен относительно равномерно. Небольшое его увеличение отмечено в подошве пласта, в контуре рудного тела, где присутствует максимальное скопление обломков углефицированных деревьев.

Помимо германия в разрезе рудоносного горизонта существенно различаются содержания железа и титана.

Максимальные концентрации химических элементов в углистых аргиллитах, очевидно, обусловлены присутствием органического вещества, определяющего повышенную сорбционную способность данного горизонта терригенных образований.

Из особенностей распределения элементов по простиранию рудоносного горизонта следует отметить следующие. Геохимические поля с повышенными концентрациями серебра устойчиво проявлены на всем протяжении слоя слабо литифицированных песчаников (см. Рисунок 5.4). К песчаникам также приурочены повышенные содержания циркония (преимущественно в приподошвенной части пласта).

Распределение K, Ba, Rb, Ca и Sr в разрезе и по простиранию терригенных образований характеризуются крайней неоднородностью (см. Рисунок 5.5). Установлено, что геохимические поля с повышенными концентрациями калия, бария и рубидия распространены преимущественно в центральной и, частично, западной области изученного участка. Геохимические поля кальция и стронция имеют обратную с ними пространственную корреляцию – максимумы их концентраций выявлены на флангах участка.

На основании приведенных ранее данных о геологическом строении исследуемого месторождения, а также геохимических особенностей распределения элементов в его терригенных образованиях можно заключить, **что германиеносные лигниты Серчанского месторождения представляют собой углефицированные фрагменты ископаемой древесины, локализующиеся в слабо литифицированных песчаниках симоновской свиты апт-альбского яруса мелового возраста. Породы рудовмещающего горизонта характеризуются значительными вариациями рудообразующих (Ba, Cu, Ge, Pb, Rb, Sr, Ti, Zn, Zr) и петрогенных элементов (Fe, Ca, K). На всем протяжении лигнитоносной пачки устойчиво проявлены ореолы серебра, маркирующие рудоносный горизонт.**

ГЛАВА 6. МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИГНИТА И ЕГО ЗОЛЬНОГО ОСТАТКА

6.1 Вещественный состав и текстурно-структурные особенности лигнитов

6.1.1 Химический состав и энергетические свойства лигнита

Концентрации основных химических элементов, а также энергетические характеристики германиеносных лигнитов определены в 63 пробах [Шиманский и др., 2018; Наидко и др., 2014], согласно действующим государственным стандартам (Таблица 6.1). В исследованиях участвовала выборка углефицированных обломков деревьев с зольностью от 3 до 7 %.

Таблица 6.1 – Средние значения содержаний основных химических элементов (мас. %) и энергетические характеристики лигнитов, n = 63 [Шиманский и др., 2018; Наидко и др., 2019]

Химический состав			
Химический элемент	Среднее содержание	Химический элемент	Среднее содержание
Ge	0,020±0,001	K	0,10±0,05
C	68,0±1,0	Ti	0,1±0,05
O	25,0±0,5	Na	<0,02
H	5,3±0,5	Cr	<0,02
S	0,61±0,05	Mg	<0,02
Si	1,00±0,05	V	<0,01
N	0,70±0,05	Co	<0,01
Al	0,50±0,05	Ce, La, Nd, Sc, Y	≤0,02
Fe	0,4±0,1		
Ca	0,10±0,05		
Энергетические характеристики			
Влага общая, мас. %			28,05 ÷ 47,60
Зольность в сухом состоянии (A ^d), мас. %			3,60 ÷ 6,30
Выход летучих веществ, сухое беззольное состояние (V ^d), мас. %			52,50
Теплота сгорания, сухое состояние, кДж/кг (ккал/кг)			26192 (6260,00)

Установлено, что концентрация германия в обломках лигнита изменяется от 40 до 600 г/т. Содержание углерода составляет (мас. %) ~68,4, водорода ~5,3, азота ~0,7, серы ~0,6, кислорода ~25,0. Из числа металлических элементов преобладают (мас. %) кремний (~1,0), алюминий (~0,5) и железо (~0,4). Суммарное содержание Ce, La, Nd, Sc, Y в лигните достигает 0,02 мас. % (200 г/т).

По энергетическим характеристикам, согласно ГОСТ 25543-2013 – Угли бурые, каменные и антрациты исследуемые, лигниты по теплоте сгорания (26,2 МДж) можно отнести к категории каменных углей, а по выходу летучих компонентов (52,5 мас. %) – к бурым углям.

6.1.2 Характеристика текстурно-структурных особенностей и новообразованной минерализации в лигните

В ходе оптических исследований лигнитов установлено волнообразное строение клеточной структуры (Рисунок 6.1 а), а также пилообразная форма отдельных клеточных волокон ископаемых древесных остатков (Рисунок 6.1 б). Повсеместно наблюдается деформация годичных колец, выраженная микроскладчатостью (Рисунок 6.1 в), зонами сжатия и сдвига (Рисунок 6.1 г). В отдельных образцах лигнита присутствуют трещины катаклаза и усыхания. Наблюдаемые текстурно-структурные особенности свидетельствуют о постседиментационном преобразовании лигнитов, их деформации, в процессе диагенеза вмещающих слабо литифицированных песчаников.

Новообразованная минерализация в лигнитах представлена **пиритом** и **баритом**.

Пирит в лигнитах встречается в виде отдельных фрамбоидальных включений, формирующих обособленные скопления (Рисунок 6.2 а) либо вытянутые вдоль клеточной структуры агрегаты (Рисунок 6.2 б). Размеры фрамбоидов достигают 10-30 мкм в диаметре. Пирит локализуется на границах клеточных волокон (см. Рисунок 6.2 б), и приурочен к границам годичных колец (Рисунок 6.2 в и 6.2 г), а также к трещинам усыхания (см. Рисунок 6.2 а).

При увеличениях $\times 5000$ установлен октаэдрический и пентагондодэкаэдрический облик кристаллов пирита, слагающего отдельные фрамбоиды (Рисунок 6.3).

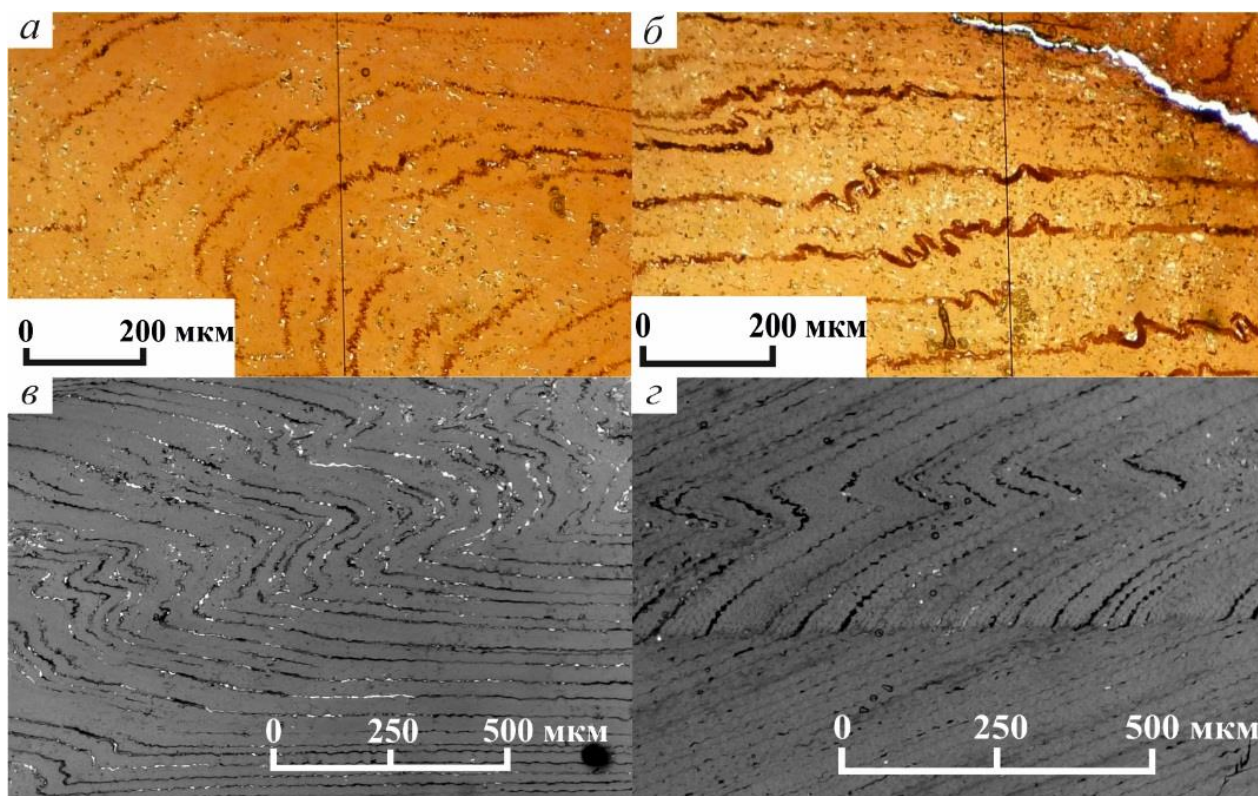


Рисунок 6.1 – Микрофотографии образцов лигнита в проходящем свете. а – волнообразные формы строения клеточного полотна; б – пилообразное строение отдельных клеточных волокон; в – микроскладчатость; г – зона сжатия клеточной структуры с дальнейшим ее сдвигом относительно границы годовичных колец

Пиритовая минерализация, сформировавшаяся в пустотах и зонах разуплотнения лигнитов, имеет аутигенное происхождение. Она образовалась в результате вторичных гидротермальных преобразований, протекавших в слабо литифицированных песчаниках при температурах 100–150 °С [Кизильштейн, 1969; Кизильштейн, Минаева, 1972].

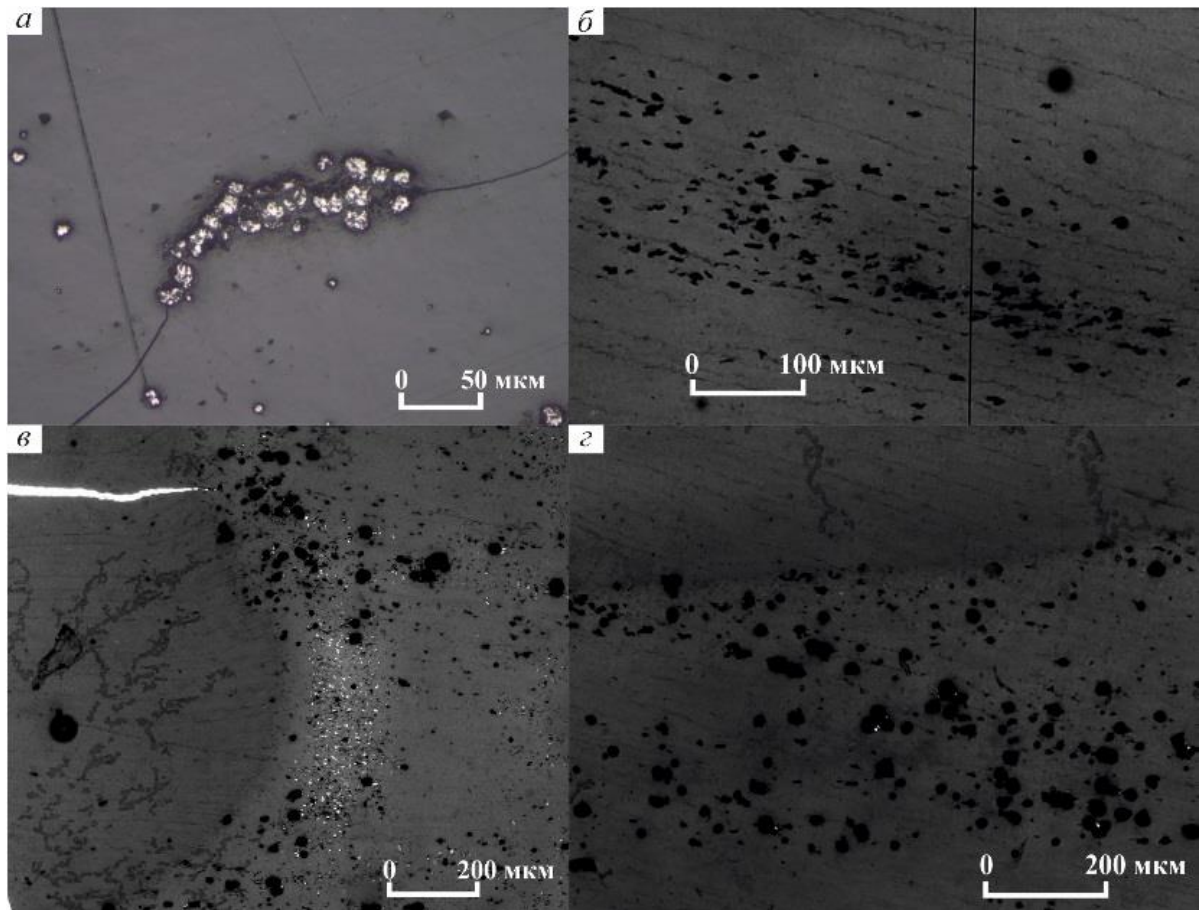


Рисунок 6.2 – Фрамбоидальный пирит в образцах лигнита в отраженном (а) и проходящем свете (б–г). а – отдельные включения фрамбоидального пирита (белый) и его агрегаты; б – пиритовая минерализация в клеточной структуре лигнита; в и г – рудная минерализация на границе годовичных колец

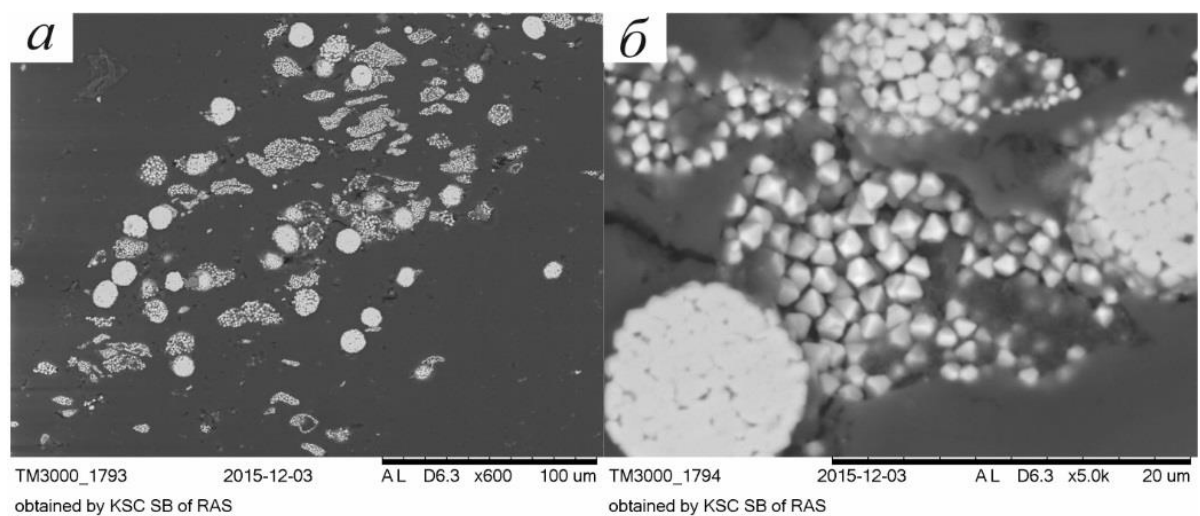


Рисунок 6.3 – Электронные снимки рудной минерализации в образцах лигнита. а – агрегаты фрамбоидального пирита; б – кристаллы пирита, слагающие включения фрамбоидального пирита

Барит выявлен в ходе микроскопического изучения отдельных фрамбоидов пирита (Рисунок 6.4).

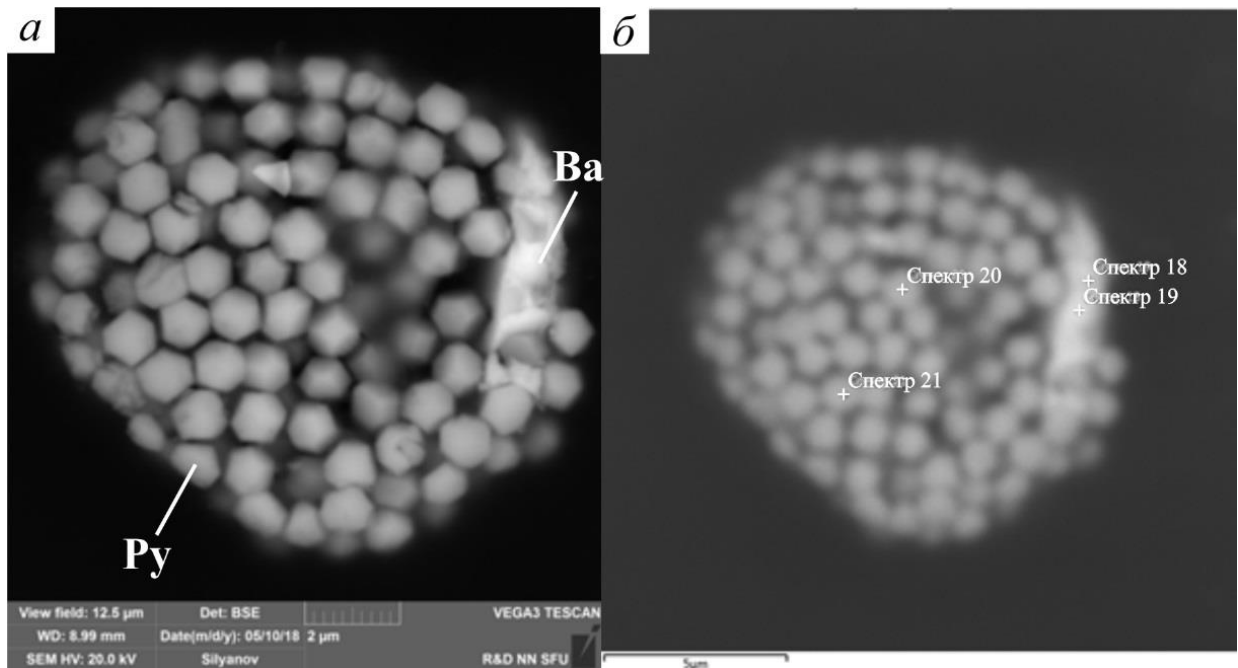


Рисунок 6.4 – Частица барита (белое) в зерне фрамбоидального пирита: а – электронный снимок без спектров; б – электронный снимок с маркерами спектров измерения химического состава

В составе барита выявлены примеси таких элементов, как железо, стронций, калий и кальций (Таблица 6.2).

Таблица 6.2 – Химический состав зерна барита (см. рисунок 6.4 б)

Точка наблюдения	Химический элемент, мас. %								Сумма
	O	Na	S	K	Ca	Fe	Sr	Ba	
Спектр 18	32,39	0,19	21,95	0	0,55	7,6	0,34	36,98	100
Спектр 19	32,59	0	21,79	0,14	0,51	8,73	0,36	35,88	100

Размер наблюдаемой частицы – первые микроны. Она имеет вытянутую, сплюснутую морфологию и локализуется на краю сферического пиритового агрегата.

Барит в природе чаще всего образуется в условиях низких температур, при значительном парциальном давлении кислорода [Бетехтин, 2008].

Следовательно, находки данного минерала могут (так же, как и включения фрамбоидального пирита) свидетельствовать о гидротермальных, преимущественно низкотемпературных, изменениях, протекавших в рудовмещающей толще.

Отсутствие минеральных форм германия при его высоких концентрациях в лигните может указывать на сложную металлоорганическую форму (комплексные гуматы) нахождения элемента в углефицированных древесных остатках. Вместе с тем электронно-микроскопическими исследованиями в древесной структуре лигнитов выявлены обособленные серно-железистые включения светло-серого цвета изометричной, реже уплощенной, оолитоподобной формы (Рисунки 6.5 и 6.6) с повышенными содержаниями германия. Размеры частиц различны и могут достигать 20 мкм.

В составе частиц выявлено повышенное содержание серы, железа, натрия хрома и германия. Химический состав частиц приведен в Таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Химический состав серно-железистых включений (см. рисунок 6.6) и вмещающей их древесной ткани лигнитов

Точка наблюдения	Химический элемент, мас. %												
	O	Na	Al	Si	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Fe	Ge	Zr
Спектр 18	5,67	0,19	0,33	-	1,22	0,29	0,2	0,56	0,18	0,14	2,09	0,26	-
Спектр 19	5,8	0,19	0,29	-	1,91	0,34	0,17	0,53	0,19	0,14	1,84	0,32	-
Спектр 20	7,19	0,27	0,32	-	1,92	0,38	0,2	0,58	0,18	0,13	1,83	0,25	0,13
Спектр 21	6,85	0,23	0,37	-	2,05	0,35	0,22	0,48	0,21	0,14	1,83	0,24	-
Спектр 22	7,9	0,18	0,28	-	1,53	0,35	0,17	0,41	0,14	0,14	1,52	0,19	-
Спектр 23	7,02	0,11	0,28	-	1,15	0,15	0,13	0,18	0,09	-	0,69	-	-
Спектр 24	6,64	0,09	0,23	-	1,41	0,14	0,11	0,16	0,07	-	0,62	-	-
Спектр 25	8,7	0,16	0,27	0,05	1,2	0,11	0,11	0,11	0,1	-	0,55	-	-

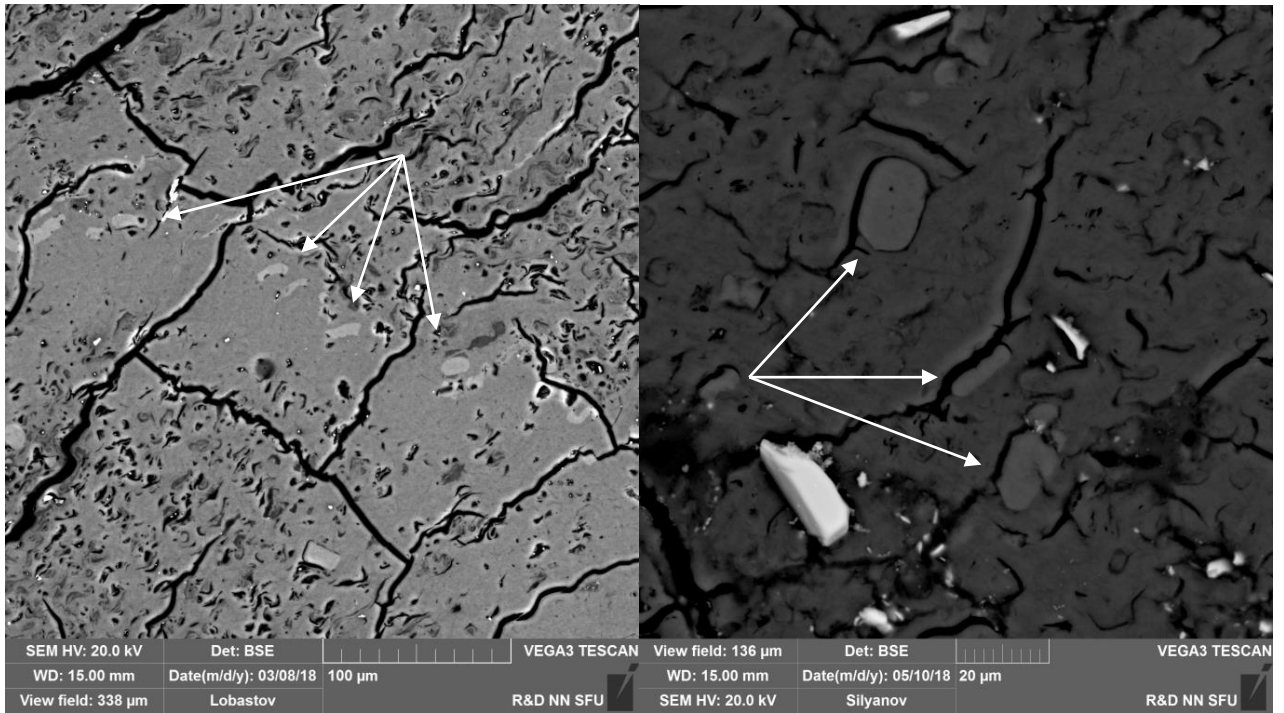


Рисунок 6.5 – Серно-железистые включения (светло-серые) в древесной структуре лигнитов

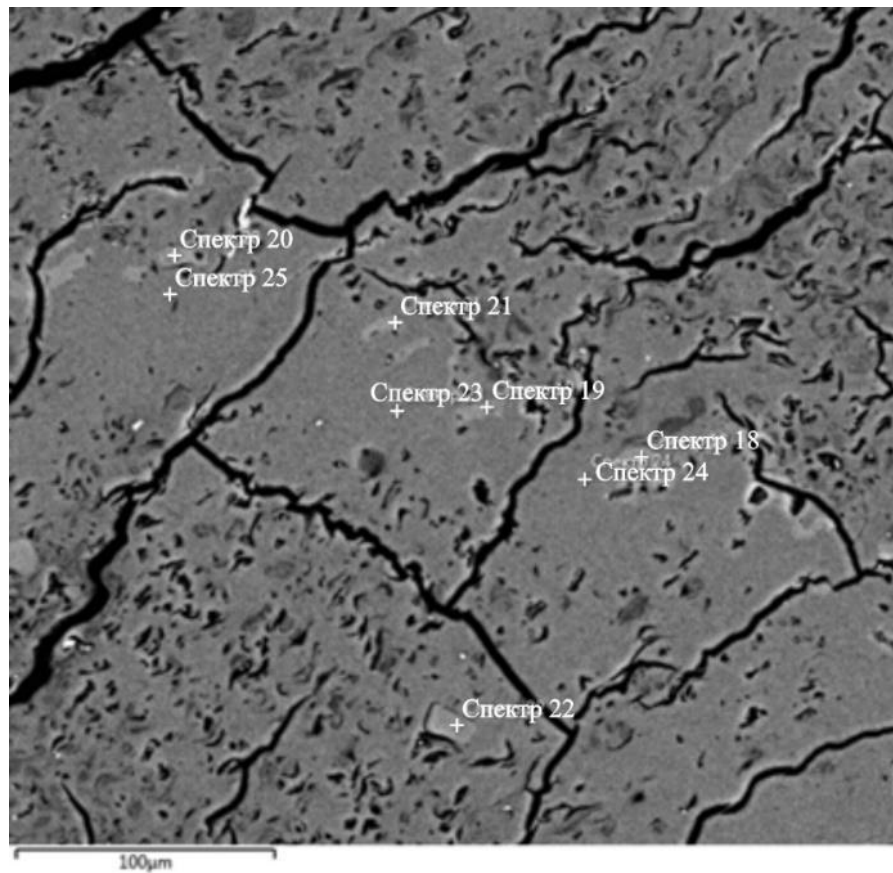


Рисунок 6.6 – Электронный снимок серно-железистых включений (светло-серые) с маркерами спектров определения химического состава

Ввиду того, что определение элементов производилось полуколичественным методом, в таблице приведены цифры, не отражающие их реальных содержаний. Тем не менее, можно качественно подтвердить, что во включениях присутствуют германий, сера, железо и ряд других элементов. Содержания Ge варьируют от 0,19 мас. % (1900 г/т) до 0,32 мас. % (3200 г/т), в среднем составляя 0,25 мас. % (или 2500 г/т).

Происхождение подобных включений может быть обусловлено деятельностью железобактерий [Савельева и др., 2013], с которыми также можно связывать наличие пленок и стяжений лимонита в рудовмещающем горизонте слабо литифицированных песчаников.

6.2 Вещественный состав зольного остатка

В дополнении к микроскопическому изучению лигнитов проведены исследования зольного остатка после их сжигания на предмет обнаружения минералов-концентраторов редких и рассеянных элементов.

Зольность лигнитов Серчанского месторождения изменяется в широких пределах от 1,5 до 70,0 %. Зола от сжигания лигнита содержит (мас. %) преимущественно: кислород (~54,0), кремний (~17,4), алюминий (~10,8), железо (~6,5), калий (~3,4), кальций (~2,8), серу (~1,2), натрий (~0,9), титан (~1,2), хром (~0,3), магний (~0,3), ванадий (~0,2), кобальт (~0,1) и никель (~0,1 мас. %). Концентрация германия в золе изменяется от 500 до 2500 г/т (0,25 мас. %) [Шиманский и др., 2018]. По содержанию химических элементов зола классифицируется как кремнисто-глиноземистая с примесью железа.

Рентгенофазовым анализом установлено наличие в золе следующих фаз: кварц SiO_2 (до 38,0 мас. %), кристобалит SiO_2 (до 6,0 мас. %) сульфат кальция (~6,0 мас. %), гематит Fe_2O_3 (до 8,0 мас. %), сульфат калия K_2SO_4 (2,0 мас. %), рутил TiO_2 (~2,0 мас. %), перовскит CaTiO_3 (~ 1,7 мас. %), ортоклаз KAlSi_3O_8 (до 10,0 мас. %) и оксид германия (до 0,5 мас. %).

Микроскопическими исследованиями золы установлено, что в ней содержатся следующие минералы: рудные – *титаномагнетит* и *шоуртеит*, породообразующие – *кварц* и *дистен*.

Рудные минералы.

Зерно *титаномагнетита* (Рисунок 6.7) имеет неправильную, близкую к изометричной, форму. Размеры частицы – до 100 мкм. Состав зерна приведен в Таблице 6.4.

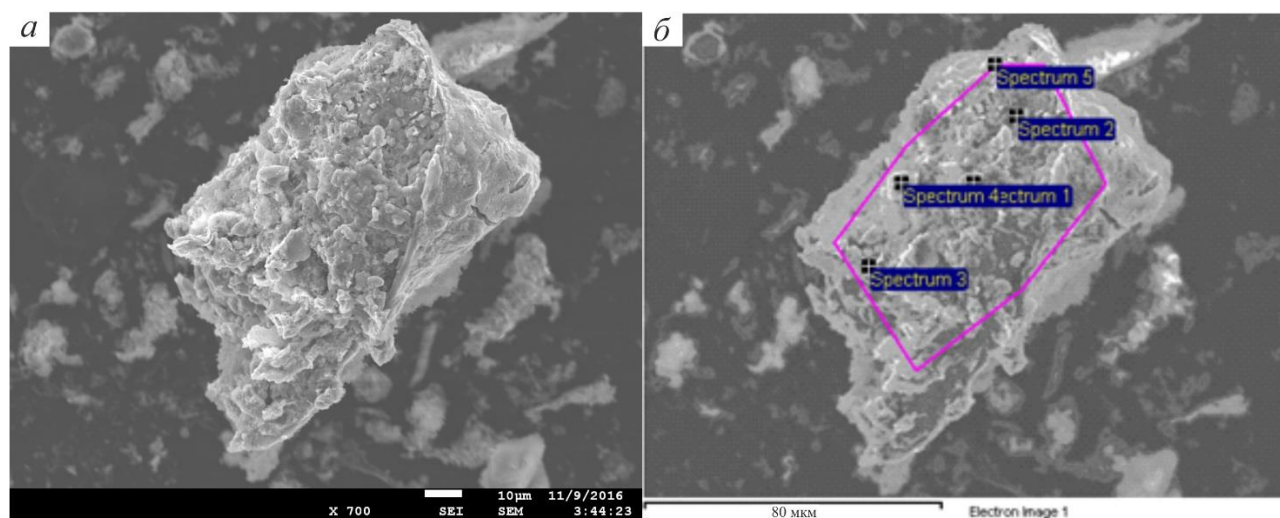


Рисунок 6.7 – Электронно-микроскопическое изображение зерна титаномагнетита: а – общий вид; б – с маркерами спектров определения химического состава

Таблица 6.4 – Химический состав зерна титаномагнетита

Точка наблюдения	Химический элемент, мас. %									
	C	O	Al	Si	S	Ca	Ti	V	Fe	Сумма
Spectrum 1	1,84	13,10	3,23	4,90	0,0	0,0	1,01	0,0	75,93	100,00
Spectrum 2	0,0	9,03	0,60	1,72	0,0	0,0	0,77	0,89	86,98	100,00
Spectrum 3	5,55	30,13	2,20	5,06	0,0	0,44	0,66	0,80	55,16	100,00
Spectrum 4	0,0	36,17	6,29	8,60	0,39	0,85	0,68	0,66	46,36	100,00
Spectrum 5	5,82	26,96	2,17	4,43	0,37	1,33	0,83	0,89	57,20	100,00
Точка наблюдения	Химический элемент, атомн. %									
	C	O	Al	Si	S	Ca	Ti	V	Fe	Сумма
Spectrum 1	5,79	30,94	4,52	6,59	0,0	0,0	0,79	0,0	51,37	100,00

Продолжение таблицы 6.4

Точка наблюдения	Химический элемент, мас. %	25,21	0,99	2,74	0,0	0,0	0,72	0,78	69,55	100,00
Spectrum 3	С	О	Al	Si	S	Ca	Ti	V	Fe	Сумма
Spectrum 4	0,0	61,26	6,32	8,30	0,33	0,57	0,38	0,35	22,49	100,00
Spectrum 5	13,81	47,98	2,29	4,49	0,32	0,95	0,49	0,50	29,17	100,00

Из таблицы видно, что характеризуемый минерал – это оксид железа (титаномагнетит), но с небольшим содержанием примеси кремния, серы, алюминия, кальция и ванадия. Наличие углерода может быть обусловлено остаточной органикой (сажа), которая сохранилась в золе после пиролиза лигнита.

В золе лигнита выявлена минеральная форма германия, представленная, предположительно, шоуртеитом (Рисунок 6.8). Данный минерал широко распространен на свинцово-цинковом месторождении Цумеб в Намибии, на котором германий извлекался попутно при переработке полиметаллических руд.

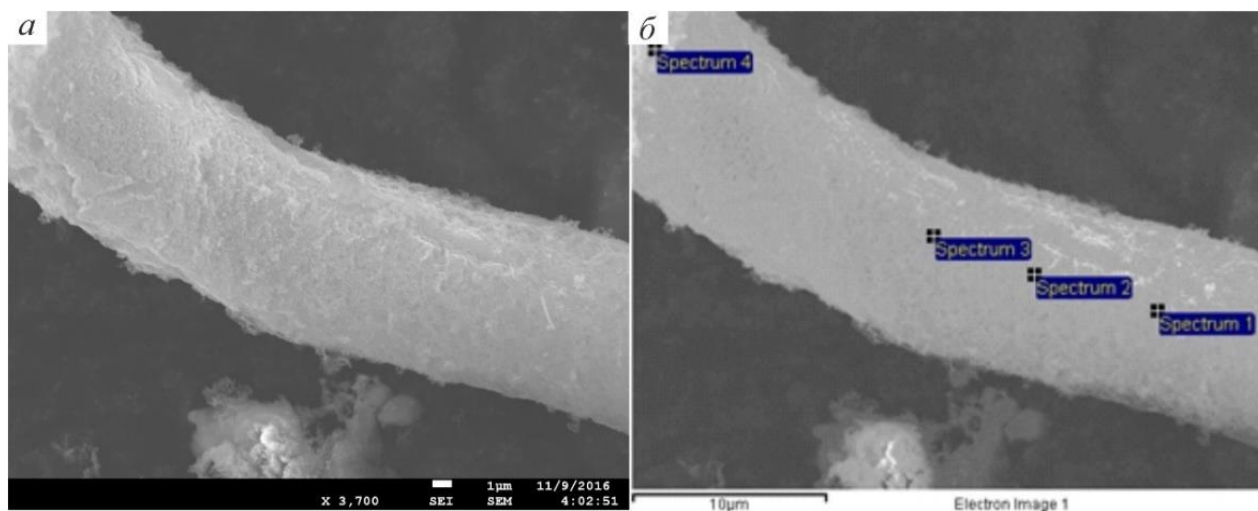


Рисунок 6.8 – Электронно-микроскопическое изображение шоуртеита: а – общий вид; б – с маркерами спектров

Шоуртеит ($Ca_3Ge^{4+}(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$) – это вторичный минерал германия, который образуется по первично сульфидной или сульфосолевой

фазе, а следовательно, такая частица может обладать пестрым химическим составом. Помимо характерных для шоуртеита элементов он содержит ряд примесей, а именно: меди, железа, магния, алюминия, кремния, ванадия и хрома (Таблица 6.5). Размеры частицы достигают ≈ 40 мкм в длину и 10 мкм в ширину. Морфология частицы удлинённая, вытянутая, шнуркообразная.

Происхождение характеризуемого минерала, видимо, связано с процессами озоления лигнита.

Таблица 6.5 – Химический состав частицы шоуртеита

Точка наблюдения	Химический элемент, мас. %												
	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	V	Cr	Fe	Cu	Ge	Сумма
Spectrum 1	20,89	30,33	1,48	4,33	0,43	2,64	3,89	2,09	3,54	23,50	0,42	6,46	100,00
Spectrum 2	16,96	31,58	2,09	4,76	0,65	2,56	4,65	1,81	3,78	23,18	0,32	7,66	100,00
Spectrum 3	15,36	31,90	2,11	5,57	0,66	2,01	4,67	1,95	4,09	24,17	0,00	7,50	100,00
Spectrum 4	23,43	31,55	1,66	4,52	0,57	1,49	3,95	1,94	3,21	22,40	0,32	4,96	100,00
Точка наблюдения	Химический элемент, атомн. %												
	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	V	Cr	Fe	Cu	Ge	Сумма
Spectrum 1	37,19	40,54	1,31	3,43	0,33	1,76	2,07	0,88	1,45	9,00	0,14	1,90	100,0
Spectrum 2	31,37	43,85	1,91	3,92	0,51	1,77	2,58	0,79	1,62	9,22	0,11	2,34	100,0
Spectrum 3	28,92	45,09	1,96	4,67	0,53	1,42	2,63	0,87	1,78	9,79	0,00	2,34	100,0
Spectrum 4	39,82	40,26	1,39	3,42	0,41	0,95	2,01	0,78	1,26	8,19	0,10	1,40	100,0

Породообразующие минералы.

В золе содержатся шестоватые, удлинённо-призматические кристаллы **кварца** (Рисунок 6.9). Размер зерен в поперечнике составляет ≈ 15 мкм, в длину ≈ 100 мкм. Химический состав кристалла кварца приведен в Таблице 6.6.

Таблица 6.6 – Элементный состав кристалла кварца

Точка наблюдения	Содержание элемента, мас. %			
	C	O	Si	Сумма
Spectrum 1	6,47	59,52	34,01	100,0
Spectrum 2	0,0	65,36	34,64	100,0

Продолжение таблицы 6.6

Точка наблюдения	Содержание элемента, атомн. %			
	C	O	Si	Сумма
Spectrum 1	6,47	59,52	34,01	100,0
Spectrum 2	0,0	65,36	34,64	100,0

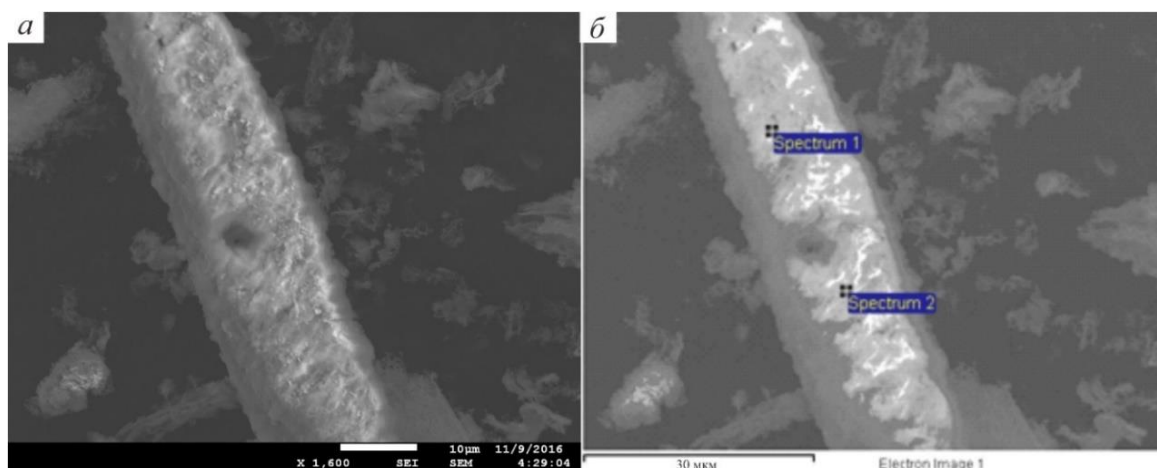


Рисунок 6.9 – Электронно-микроскопическое изображение кристалла кварца: а – общий вид; б – с маркерами спектров

Дистен (Рисунок 6.10), содержащийся в золе лигнита, имеет уплощенную, чешуйчатую форму. Размер частицы ≈ 160 мкм. В составе зерна, помимо кремния, алюминия и кислорода, выявлены примеси калия и кальция (Таблица 6.7).

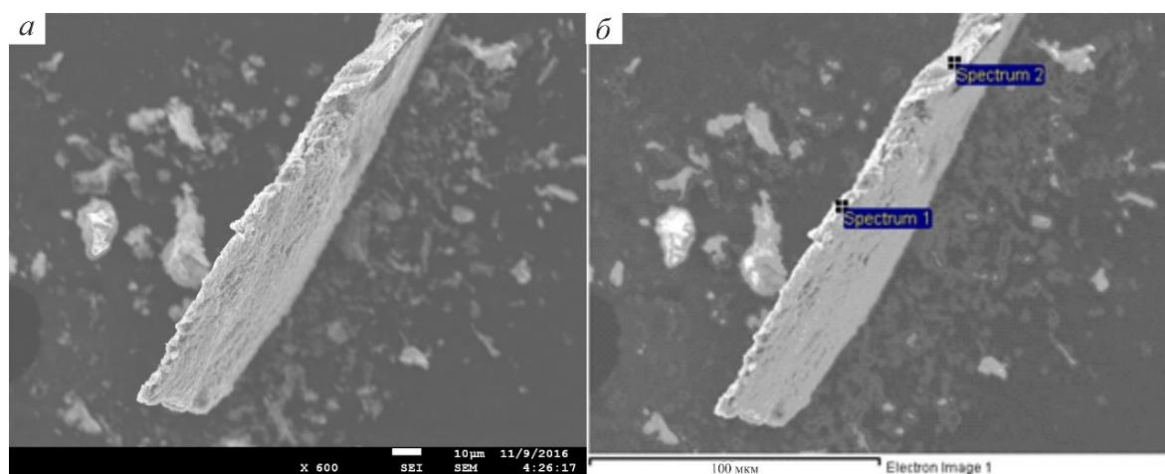


Рисунок 6.10 – Электронно-микроскопическое изображение уплощенной частицы дистена: а – общий вид; б – с маркерами спектров

Таблица 6.7 – Химический состав зерна дистена

Точка наблюдения	Химический элемент, мас. %						
	C	O	Al	Si	K	Ca	Сумма
Spectrum 1	16,83	48,17	16,65	17,51	0,53	0,31	100,00
Spectrum 2	38,77	33,47	14,48	12,79	0,0	0,49	100,00
Точка наблюдения	Химический элемент, атомн. %						
	C	O	Al	Si	K	Ca	Сумма
Spectrum 1	24,70	53,06	10,88	10,99	0,24	0,14	100,00
Spectrum 2	51,04	33,08	8,49	7,20	0,0	0,19	100,00

6.3 Характер распределения германия и других химических элементов в обломках углефицированных деревьев

С целью выяснения механизма накопления германия в обломках лигнита, а также реконструкции процессов последующих их преобразований, выполнены специализированные исследования особенностей распределения химических элементов внутри отдельных фрагментов углефицированных деревьев.

Распределения элементов в целостном фрагменте лигнита выявлялось методом рентгенофлуоресцентной сканирующей спектрометрии на установке Itrax Multi Scanner по методике изучения химического состава годичных колец современных деревьев. Результаты сканирования образцов отражены на Рисунках 6.11-6.14.

Приведенные на иллюстрациях сканированные образцы представляют собой поперечные (см. Рисунки 6.11, 6.13 и 6.14) и продольные (см. Рисунок 6.12) срезы крупных целостных фрагментов уплощенной формы (стволов и веток) углефицированных деревьев. Древесная текстура органического материала хорошо сохранилась. Отчетливо различимы границы годичных колец. Мощность плотной ткани между границами годичных колец варьирует от 3 до 5 мм. На поверхности некоторых образцов присутствуют тонкие пленки гидроокислов железа. Минеральные включения не выявлены. Линия

сканирования проходит перпендикулярно концентрически-зональной древесной структуре лигнита.

Сканированием установлено неравномерное распределение германия во всех изученных обломках. Повышенные его содержания выявлены в центральной части фрагментов лигнита. Максимальные концентрации титана, железа, кремния, калия и кальция характерны для краевых частей обломков углефицированной древесины. Все эти элементы определяют основу вещественного состава зольного остатка лигнита.

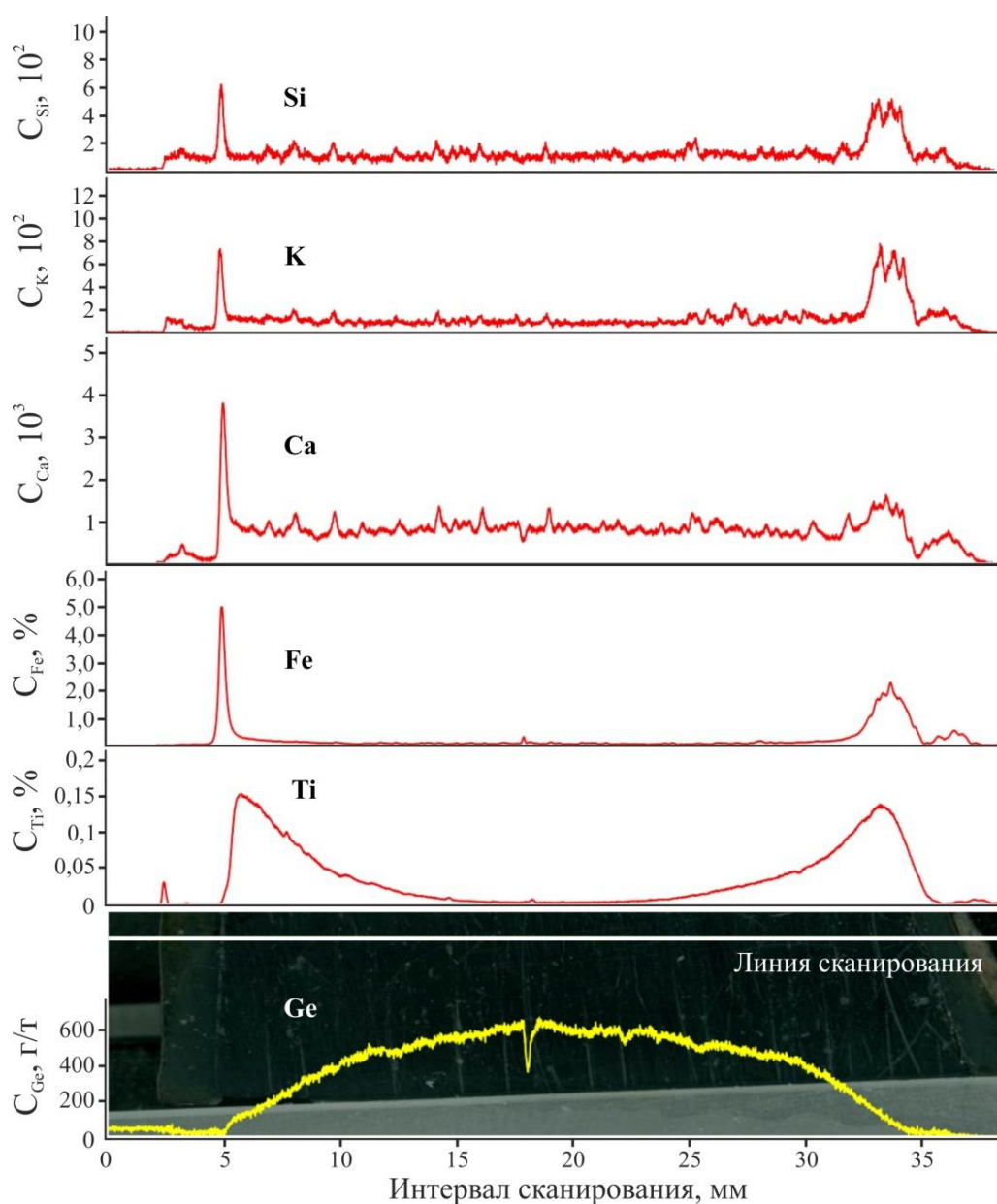


Рисунок 6.11 – Распределение германия, рудообразующих и петрогенных элементов в поперечном срезе целостного фрагмента лигнита

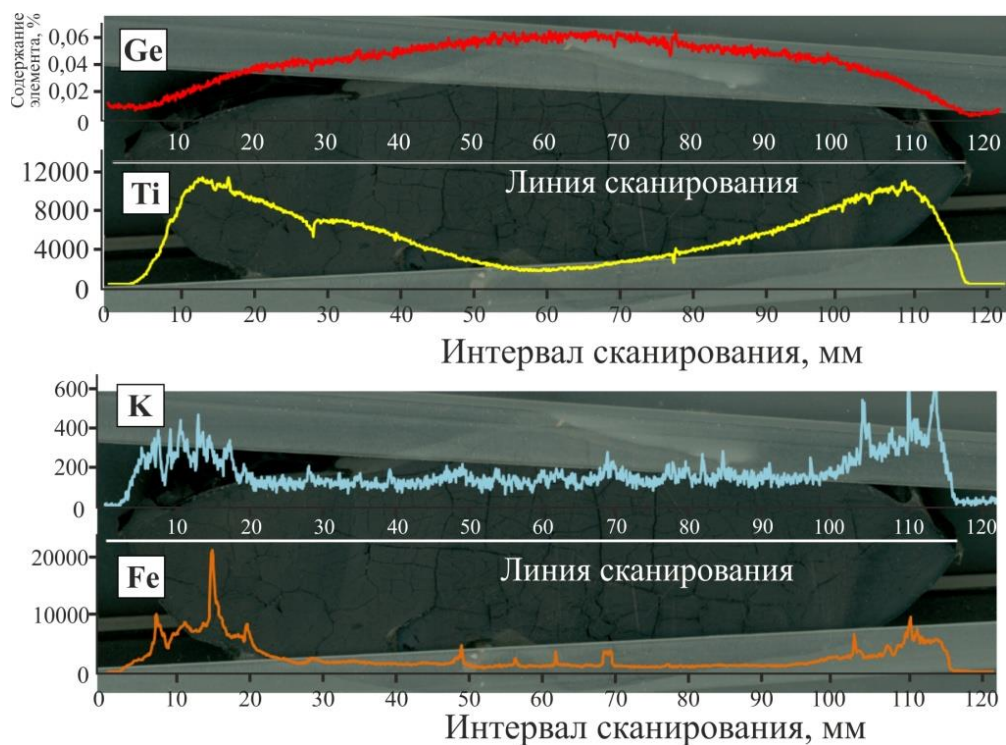


Рисунок 6.12 – Распределение германия, рудообразующих и петрогенных элементов в продольном срезе целостного фрагмента лигнита, приведенного на рисунке 6.11

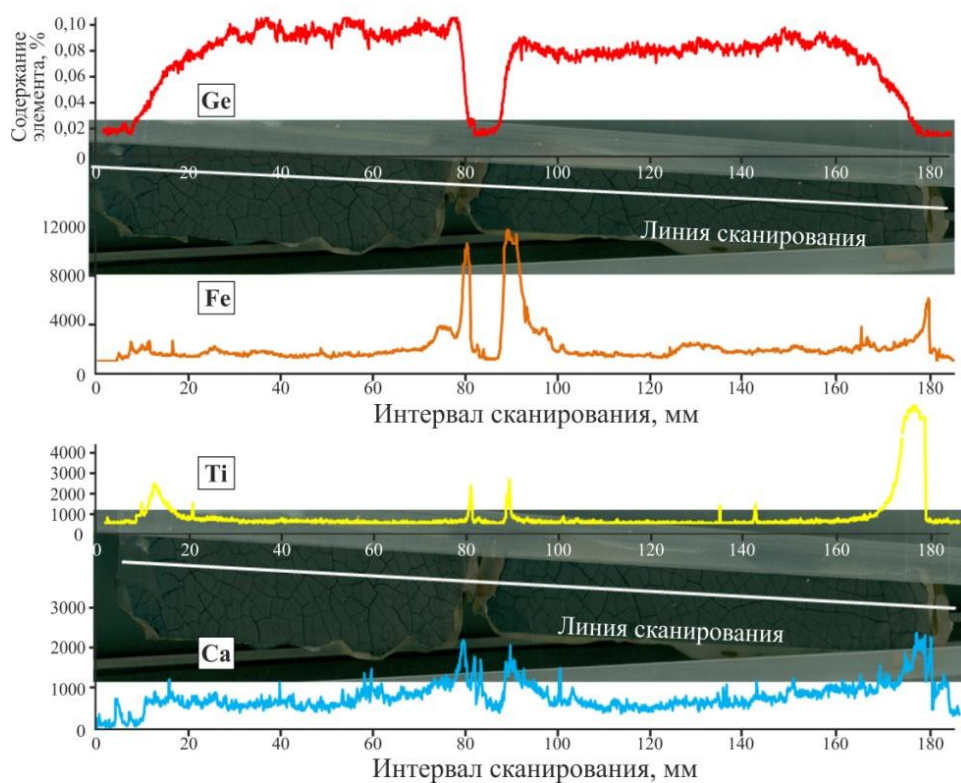


Рисунок 6.13 – Распределение германия, рудообразующих и петрогенных элементов в поперечном срезе целостных фрагментов лигнита

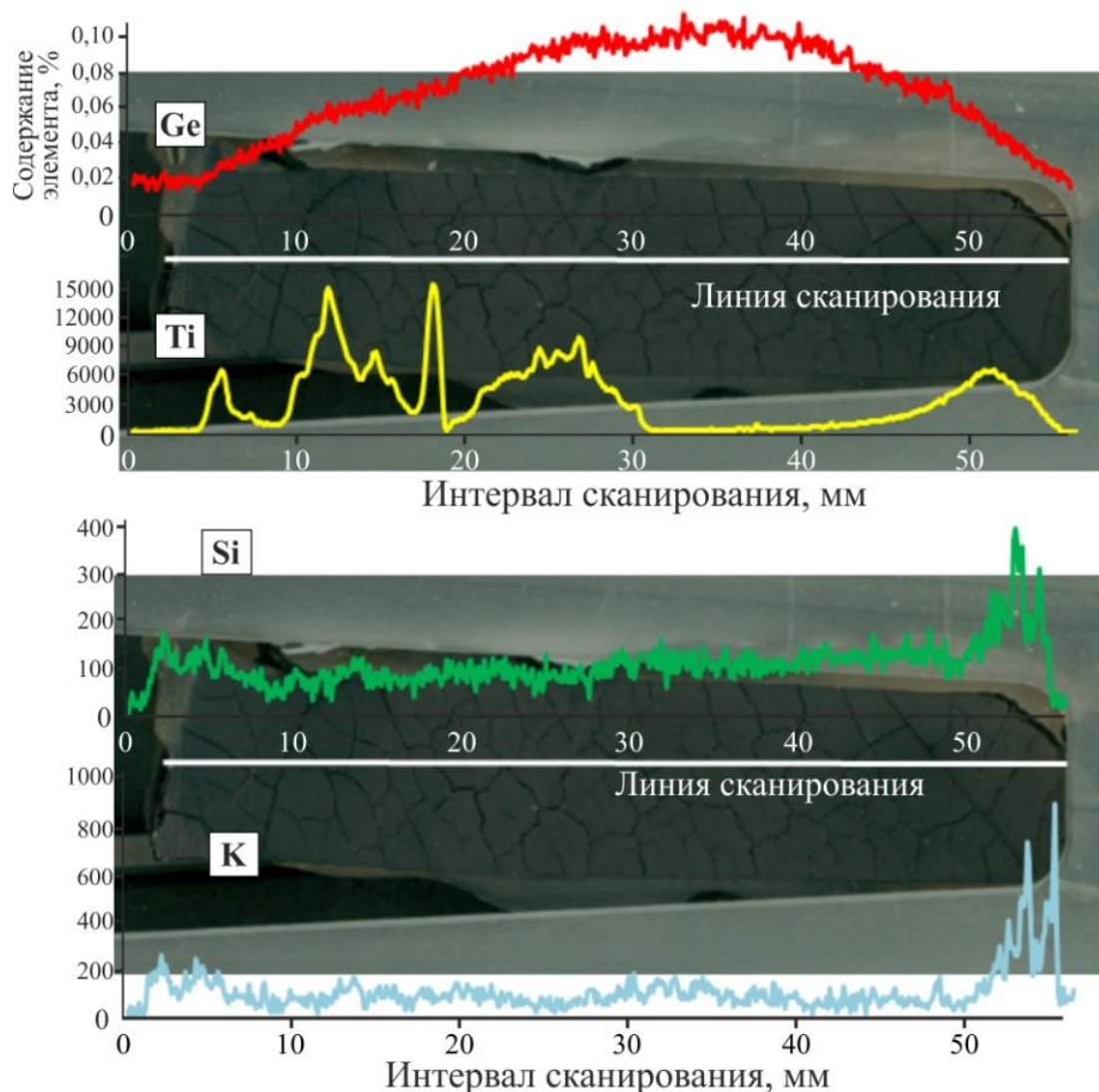


Рисунок 6.14 – Распределение германия, рудообразующих и петрогенных элементов в поперечном срезе целостного фрагмента лигнита

Выявленное распределение германия в обломках углефицированной древесины (см. Рисунки 6.11–6.14) с максимумом концентрации в их центральной части очевидно свидетельствует о сорбционном механизме его накопления в лигните. Снижение содержания германия на периферии фрагментов с одновременным увеличением концентрации таких элементов, как титан, железо, кремний, кальций и калий, может указывать на смену геохимической обстановки, приведшей к повышению активности минерализованных растворов во вмещающих оруденение терригенных образованиях. Вследствие их воздействия из поверхностного слоя углефицированных фрагментов деревьев произошел вынос Ge и привнос Fe, K,

Si, Ca, Ti, формирующих оторочки по краям обломков лигнитов. Увеличение содержания привнесенных элементов, скорее всего, приводит к увеличению зольности лигнитов [Наидко и др., 2019].

Таким образом, на основании результатов минералого-геохимических исследований лигнита, а также выявленных особенностей распределения химических элементов в отдельных образцах углефицированных деревьев можно заключить, что **распределение новообразованных минералов, а также германия и других химических элементов внутри отдельных фрагментов углефицированных древесных остатков свидетельствует о сорбции металлов из низкотемпературных растворов, дренирующих лиггитоносные слабо литифицированные песчаники. Воздействие последующих гидротермально-метасоматических растворов на германиеносные лиггиты привело к разубоживанию первичных концентраций германия и привнесу в краевые части обломков ряда элементов (Si, Ti, Fe, K, Ca), обусловивших повышение зольности.**

На данном этапе исследований германиеносных лиггитов невозможно достоверно определить состав и природу гидротермально-метасоматических растворов. Если рассматривать диагенез вмещающих оруденение пород – как начальную стадию метаморфизма, то логично предположить, что растворы, под действием которых происходило формирование германиевого оруденения и последующее его преобразование, имеют метаморфическую природу. Магматический генезис флюидов исключается ввиду отсутствия интрузивных образований в осадочных толщах Касской впадины.

Говоря о сорбционной природе германия в лиггитах Серчанского месторождения, следует рассматривать вопрос о возможных его источниках, которыми могут являться:

- колчеданно-полиметаллические месторождения Енисейского кряжа;
- коры выветривания по гранитам Енисейского кряжа.

Схематически модель накопления германия в лиггитах отражена на Рисунках 6.15 и 6.16

Енисейский кряж – это основной источник терригенного материала Касской впадины. Ввиду этого, логично предположить, что рудное вещество также поступало при денудации коренных месторождений и зон рассеянной минерализации данной металлогенической провинции (см. рисунки 6.15 и 6.16). Для западной границы Енисейского кряжа характерно наличие большого числа германиеносных колчеданно-полиметаллических проявлений и месторождений, которые могли являться источником редких металлов, что в свою очередь подтверждается выявленными взаимосвязями германия со свинцом и цинком, как в пределах месторождения, так и отдельного фрагмента лигнита.

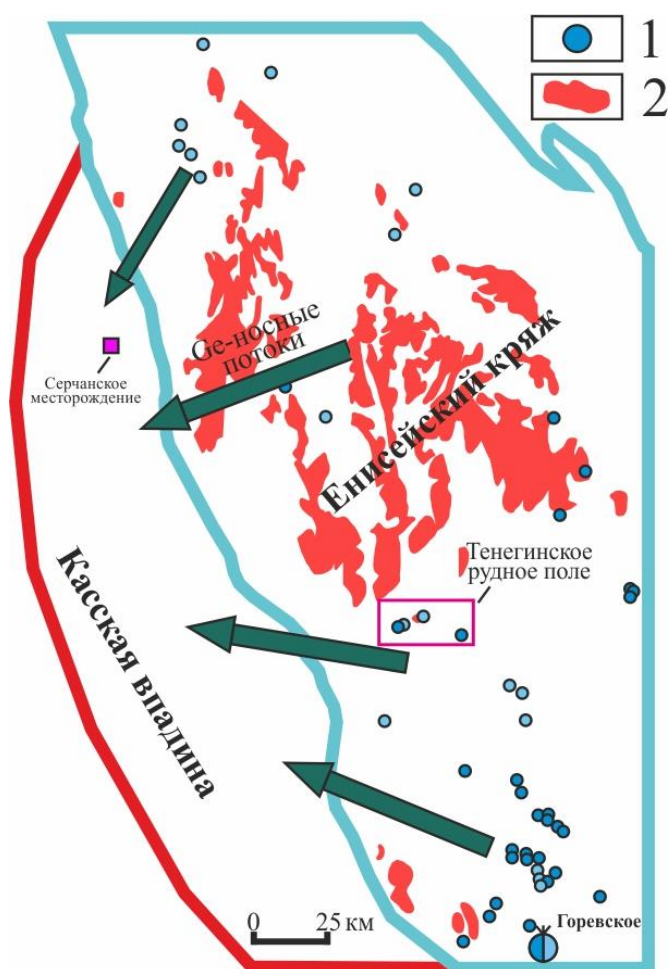


Рисунок 6.15 – Позиция Ge-носных лигнитов и колчеданно-полиметаллических объектов в зоне сочленения структур Енисейского кряжа и Западно-Сибирской плиты: 1 – колчеданно-полиметаллические месторождения; 2 – интрузивные тела гранитоидов

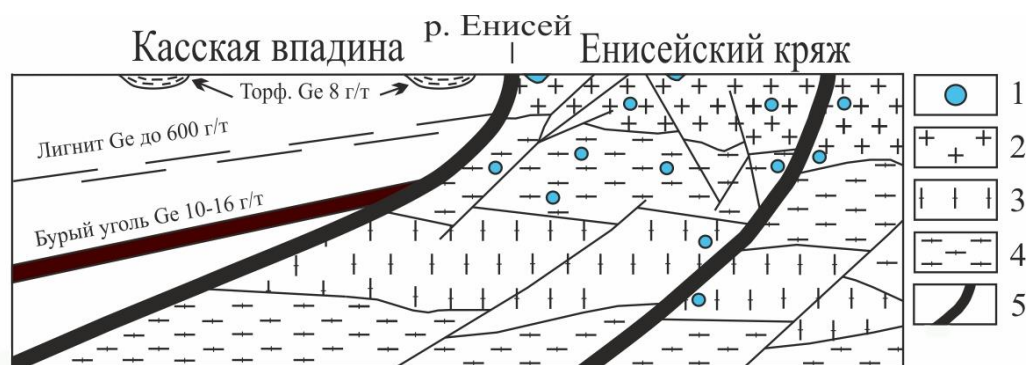


Рисунок 6.16 – Схема, отображающая позицию германийсодержащих объектов в разрезе. Составлена по материалам [Верниковский и др., 2009] с добавлениями автора: 1 – колчеданно-полиметаллические месторождения, Ge 17-200 г/т; 2 – гранитогнейсовый комплекс; 3 – зоны интенсивного проявления ультраметаморфизма и мигматизации; 4 – гранулитогнейсовый комплекс; 5 – региональные тектонические нарушения

В число колчеданно-полиметаллических месторождений западного обрамления Енисейского кряжа входит уникальное Горевское свинцово-цинковое месторождение с повышенными концентрациями германия в руде (от 18 до 159 г/т), рудопроявления Тенегинского рудного поля с содержанием Ge до 200 г/т [Казаров и др., 1965] и другие полиметаллические месторождения (см. рисунок 6.15). Вышеуказанные объекты подвергались процессам эрозии и выветривания с образованием растворов, обогащенных редкими элементами, которые мигрировали в зоны осадконакопления, в том числе, в Каскую впадину, расположенную в 40–50 км западнее. Горизонты лигнитов, пласты углей и торфов являлись основными сорбентами германия и обусловили его промышленные концентрации.

Вторым источником германия в лигнитах могли стать коры выветривания гранитов Енисейского кряжа (см. рисунок 6.15), который в мел-палеогеновое время испытывал мощную эпоху корообразования, о чем свидетельствуют месторождения бокситов, марганца, а также наличие масштабных линейных золотоносных кор выветривания. В процессе денудации (каолинитизации) гранитных интрузий, обогащенных редкими и рассеянными элементами, в том

числе германием, формировалась кора выветривания, которая вследствие общего поднятия структур Енисейского кряжа размывалась с образованием металлоносных флюидов, мигрирующих в ближайший бассейн осадконакопления – Касскую впадину, лигниты которой адсорбировали на себя германий из растворов. Подобный механизм формирования промышленных залежей редких металлов в углях установлен на месторождениях Линцанг и Спецугли [Dai et al, 2015a].

6.4 Гранулометрический состав обломков лигнитов и его взаимосвязь с зольностью и содержанием германия

Механизм сорбции германия на углефицированные древесные обломки и последующие преобразования их с формированием высокозольных кайм заслуживают отдельного рассмотрения. Для детального освещения этого вопроса проведены статистические исследования взаимосвязи между содержаниями германия в лигните и его зольностью. Результаты исследований приведены на Рисунках 6.17 и 6.18.

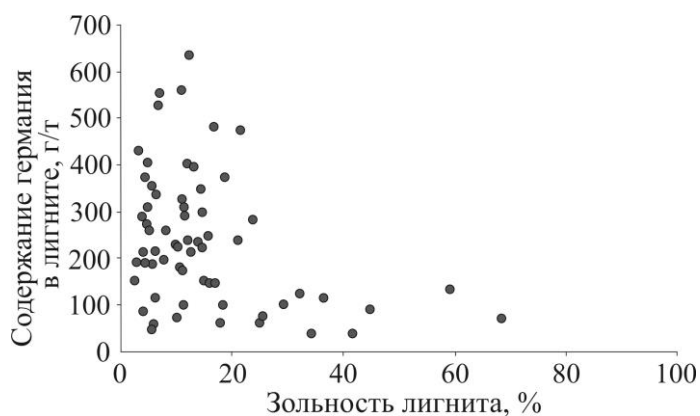


Рисунок 6.17 – Диаграмма зависимости содержаний германия в лигните и его зольности ($n = 63$)

Из графика видно, что в лигнитах с низкой зольностью (0–20 %) содержание германия широко варьирует от низких (40 г/т) до высоких значений (650 г/т). В лигнитах с повышенной зольностью (20–70 %) содержание германия также варьирует, но в области пониженных значений (50 г/т).

Повышенные концентрации Ge в лигнитах низкой зольности свидетельствуют о связи германия с органическим веществом, что, в свою очередь, подтверждает выводы о сорбционном механизме формирования германиевого оруденения в углефицированной древесине и последующем разубоживании первичных концентраций германия под воздействием минерализованных гидротермальных растворов, приведшим к увеличению зольности лигнитов [Наидко и др., 2019].

Приведенные на Рисунке 6.18 геолого-поисковые планы Серчанского месторождения с вынесенными изолиниями содержания германия и зольности наглядно демонстрируют обратную пространственную корреляцию между характеризуемыми параметрами лигнита.

Установленная закономерность может иметь определенные технологические последствия.

Для оценки влияния размерности обломков лигнита на содержание германия и его зольность выполнен гранулометрический анализ технологической пробы, отобранной из рудного тела Серчанский 1-1 [Козьмин, 2015].

Гранулометрический состав и содержание лигнита определялось путем разделения исходной навески технологической пробы на шесть фракций. Классификация проводилась как при естественной влажности породы, так и с промывкой. Следует отметить, что в первом случае (при разделении пробы на ситах с размером отверстий 10 мм и ниже) в значительном количестве образовывались округлые песчано-глинистые агрегаты, а крупные обломки лигнитов обволакивались материалом низших фракций крупности. При классификации с промывкой глинистые агрегаты с включениями лигнитов довольно легко распадались на мелкие разности, имеющие крупность менее 1 мм, и попадали в соответствующую фракцию. Результаты гранулометрического анализа технологической пробы представлены в Таблице 6.8.

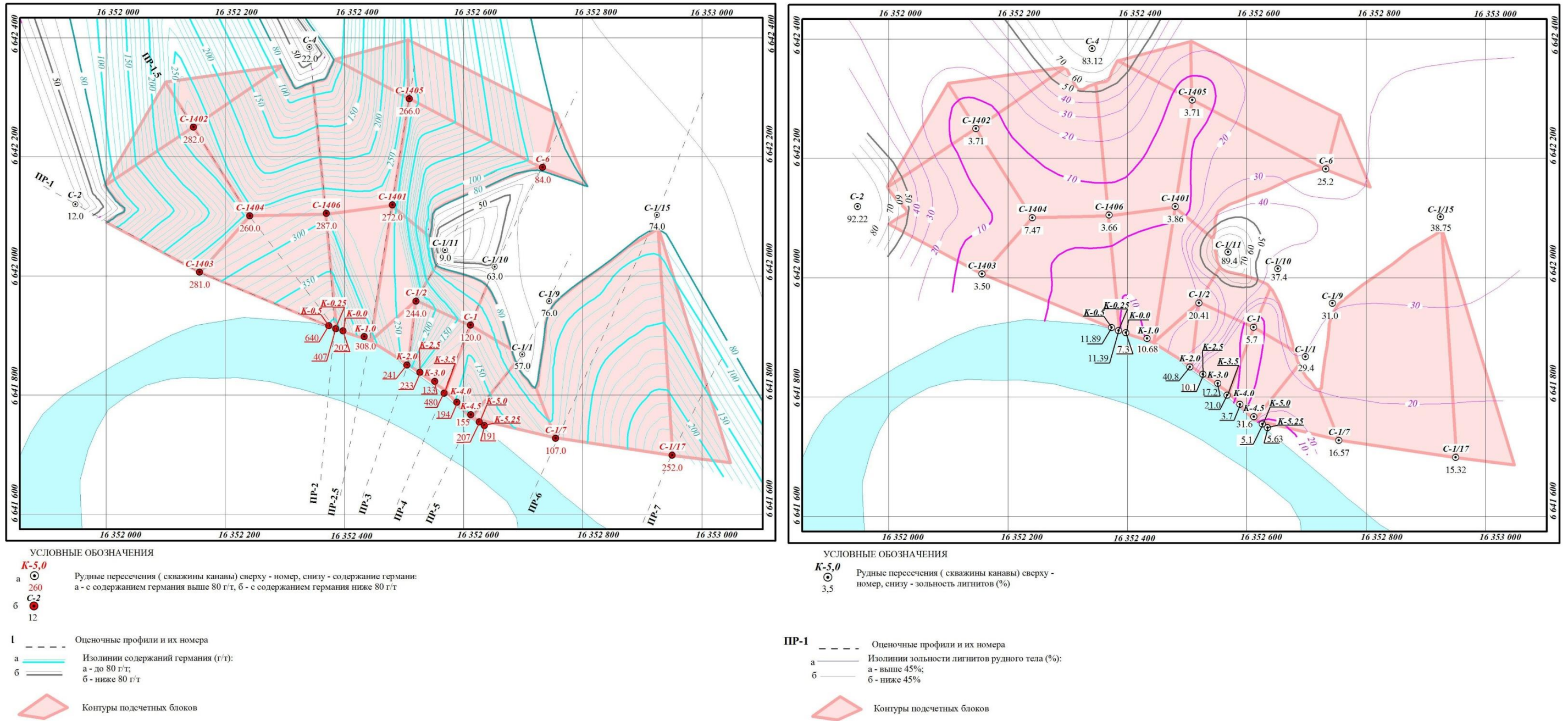


Рисунок 6.18 – Геолого-поисковый план Серчанского месторождения с вынесенными на него изолиниями: а – содержанием германия, б – зольности лигнитов. Составлена с использованием фондовых материалов [Козьмин, 2015] с добавлениями автора

Таблица 6.8 – Гранулометрический состав технологической пробы, отобранной из рудного тела Серчанский 1-1

Фракции крупности, в мм	Выход, %	Содержание лигнита во фракции, %	Содержание лигнита в пробе	Распределение лигнита по фракциям крупности, %
+20	3,00	100,00	3,00	34,84
-20+10	2,16	94,31	2,03	23,64
-10+6	1,47	88,39	1,30	15,08
-6+3	1,15	67,03	0,77	8,97
-3+1	5,19	14,08	0,73	8,50
-1	87,03	0,89	0,77	8,97
Итого	100,00	-	8,61	100,00

Из таблицы видно, что лигнитоносность характеризуемой пробы составляет 8,61%. Основная масса лигнита сосредоточена в классах +6 мм. На долю указанных разностей приходится 73,6 % всего объема рудного материала. Фракции +20 и -20+10 мм практически полностью представлены обломками лигнита (Рисунки 6.19 и 6.20). Фракция -10+6 мм содержит галечного материала до 12 % от общего веса высушенной навески (Рисунок 6.21.). В классе крупности -1 мм заключен практически весь обломочный материал вмещающих песчаников. Для выделения лигнита из фракций крупности -6+3, -3+1 и -1 мм необходимо дополнительное обогащение.



Рисунок 6.19 – Фракция крупности +20 мм

Рисунок 6.20 – Фракция крупности -20 + 10 мм.
Встречается редкая галька



Рисунок 6.21 – Фракция крупности -10+6 мм

Выделенные фракции лигнитов проанализированы на содержание германия (Таблица 6.9). Установлено, что при средневзвешенном содержании Ge 190 г/т в изученной технологической пробе на долю крупных классов (от 6 мм и выше) приходится 97 % всего германия. В то время как во фракциях ниже 6 мм концентрации полезного компонента на порядок ниже.

Таблица 6.9 – Содержание германия в исследуемых фракциях

Фракция крупности, мм	Выход, %	Распределение лигнита, %	Содержание Ge, г/т в сухом лигните	Распределение Ge, %
+20	3,00	34,84	280,00	50,02
-20+10	2,16	23,64	260,00	31,52
-10+6	1,47	15,08	210,00	16,24
-6+3	1,15	8,97	25,00	1,15
-3+1	5,19	8,50	14,00	0,61
-1	87,03	8,97	10,00	0,46
итого	100,00	100,00	-	100,00

На Рисунке 6.22 приведен график зависимости содержания германия в лигните от размера его обломков.

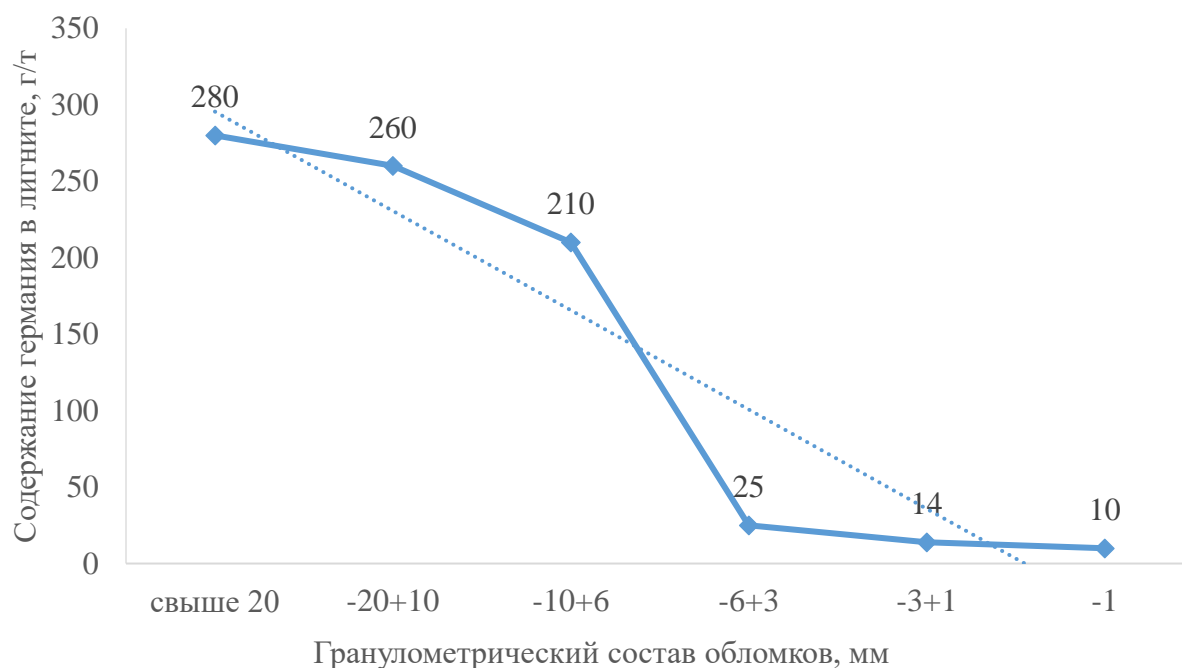


Рисунок 6.22 – График зависимости содержаний германия в лигните от размера его обломков

Установлено, что содержание германия в крупных фракциях (+6 мм) варьирует на уровне 210–280 г/т. В классах крупности менее 6 мм содержания германия резко снижаются (примерно на порядок) и составляют в среднем 15 г/т.

Учитывая выявленные особенности гранулометрического состава лигнитов и его взаимосвязи с содержаниями германия в них, можно заключить, что **уровень содержания германия в лигнитах обратно пропорционален его зольности, которая, в свою очередь, зависит от крупности обломков – максимальная зольность и наименьшие концентрации германия свойственны мелким фракциям лигнитов.**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе выполнения диссертационной работы проведено детальное изучение вещественного состава лигнитов Серчанского месторождения (нового для России германиевого сырья), их текстур и структур. Выявлены геохимические особенности распределения германия и других элементов (как во всей рудовмещающей толще, так и в пределах отдельного целостного фрагмента углефицированного дерева), свидетельствующие о низкотемпературных гидротермально-метасоматических преобразованиях последних. Предложена модель формирования германиевого оруденения, а также рассмотрены возможные его источники.

Выявленные текстурно-структурные особенности – деформации годовых колец, выраженные микроскладчатостью, зонами сжатия и сдвига, различные трещины катаклаза и усыхания – свидетельствуют о преобразовании лигнитов в процессе диагенеза вмещающих их слабо литифицированных песчаников. При микроскопических исследованиях образцов углефицированных древесных остатков выявлена новообразованная минерализация, представленная отдельными фрамбоидами пирита или их агрегатами, в которых локализуются редкие включения барита. Характеризуемые минералы, очевидно, сформировались в процессе гидротермально-метасоматических преобразований лигнитов, протекающих при температуре 100–150 °С.

Низкотемпературные гидротермально-метасоматические преобразования лигнитов доказываются результатами изучения геохимических особенностей вмещающих пород рудоносной толщи. Установлено, что при достаточно однородном вещественном составе терригенных образований они характеризуются значительными вариациями содержаний химических элементов как в разрезе лигнитоносной пачки, так и по ее простиранию. Необходимо отметить, что ореолы серебра формируют обособленное геохимическое поле в слое лигнитоносных слабо литифицированных песчаников. Характеризуемая геохимическая особенность может быть

использована как косвенный поисковый признак при выявлении и трассировании рудоносных горизонтов, а также применяться при прогнозировании оруденения на соседних территориях.

Для выявления механизма формирования промышленных концентраций германия в лигнитах и реконструкции процесса рудообразования проведено изучение распределения макро- и микроэлементов методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии путем сканирования цельных фрагментов лигнита на установке Itrax Multi Scanner по методике изучения химического состава годичных колец современных деревьев. Выявленное в ходе исследования распределение германия во фрагментах углефицированной древесины (с максимумом его концентрации в их центральной части), очевидно, свидетельствует о сорбционном механизме его накопления в лигните. Снижение содержания германия на периферии фрагментов с одновременным увеличением концентрации таких элементов, как титан, железо, кремний, кальций и калий, может указывать на смену геохимической обстановки, приведшей к повышению активности минерализованных растворов во вмещающих оруденение терригенных образованиях. Вследствие их воздействия из поверхностного слоя углефицированных фрагментов деревьев произошел вынос Ge и привнос Fe, K, Si, Ca, Ti, формирующих оторочки по краям обломков лигнитов, что, скорее всего, приводит к увеличению их зольности.

Выявленный механизм формирования германиевого оруденения подтверждается статистическими исследованиями взаимосвязи содержаний германия в лигнитах с его зольностью. Установлена обратная корреляция характеризуемых величин, а именно: с увеличением зольности лигнита резко снижается содержание в нем германия.

По результатам исследования предложены возможные источники германия в лигнитах Касской впадины:

- колчеданно-полиметаллические месторождения Енисейского кряжа;
- коры выветривания по гранитоидам Енисейского кряжа.

В обоих случаях в результате денудации богатых германием коренных свинцово-цинковых месторождений (Горевское, Тенегинское) или кор выветривания формировались металлоносные растворы, которые мигрировали в ближайший бассейн осадконакопления – Касскую впадину. Лигниты данной депрессии адсорбировали на себя редкие и рассеянные элементы из растворов.

Анализом гранулометрического состава лигнитов и его взаимосвязи с содержанием германия и зольностью установлено, что лигниты крупных фракций (от 6 мм и выше) характеризуются высокими (210–280 г/т) концентрациями германия, в то время как в обломках фракций менее 6 мм содержание полезного компонента резко снижается и составляет в среднем 15 г/т. Последнее может стать основанием для внедрения предобогащения германиеносной руды методом классификации обломков.

Результаты диссертационного исследования могут быть использованы для уточнения прогнозно-поисковых моделей германиеносных лигнитов при поисках аналогичных месторождений на территории Касской впадины и в других регионах Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бедин, А.Г. Геологический отчёт о результатах структурно-колонкового бурения на Сымской площади // Окончательный отчёт о работе Ярцевской нефтеразведки в бассейне р. Сым, 1957-1959 гг. / А.Г. Бедин, Н.А. Пекарь. – Красноярск, 1959. – 372 с. – Фонды Красноярского филиала ФГУ «ТФГИ по СФО». – Инв. № 8352.
2. Бетехтин, А.Г. Курс минералогии: учебное пособие / А.Г. Бетехтин; под науч. ред. Б.И. Пирогова и Б.Б. Шкурского. – Москва: КДУ, 2008. – 736 с.
3. Боголепов, К.В. Стратиграфия и основы формационного расчленения мезозойских и третичных отложений восточной части Западно-Сибирской низменности и Енисейского кряжа // Окончательный отчет Бельской стратиграфической партии по работам 1956-1958 гг. / К.В. Боголепов. – Красноярск, 1959. – 441 с. – Фонды Красноярского филиала ФГУ «ТФГИ по СФО». – Инв. № 8608.
4. Булынникова, А.А. Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности и других полезных ископаемых Приенисейской части Западно-Сибирской низменности / А.А. Булынникова, К.В. Боголепов, А.В. Гольберт. – Красноярск, 1960. – 400 с. – Фонды Красноярского филиала ФГУ «ТФГИ по СФО». – Инв. № 9700.
5. Верниковский, В.А. Геодинамическая эволюция складчатого обрамления и западная граница сибирского кратона в неопротерозое: геолого-структурные, седиментологические, геохронологические и палеомагнитные данные / В.А. Верниковский, А.Ю. Казанский, Н.Ю. Матушкин, Д.В. Метелкин, Ю.К. Советов // Геология и геофизика. – 2009. – Т. 50. – №4. – С. 502–519.
6. Войткевич, Г.В. Краткий справочник по геохимии. Изд. 2-е, перераб. и доп. / Г.В. Войткевич, А.Е. Мирошников, А.С. Поваренных, В.Г. Прохоров. – Москва: «Недра», 1977. – 183 с.
7. Гамов, М.И. Закономерности формирования и перспективы комплексного использования металлоносных углей Восточного Донбасса

/М.И. Гамов, С.В. Левченко, В.Г. Рылов, И.В. Рыбин, А.В. Труфанов // Геология и геофизика. – 2016. – Т. 57. – № 8. – С. 1475–1485.

8. Горький, Ю.И. Германий и другие элементы-спутники в лигнитах Приенисейской части Западно-Сибирской низменности // Отчет центральной ревизионно-оценочной партии за 1963 г. / Ю.И. Горький, А.С. Сметанин. – Красноярск, 1963. – 119 с. – Фонды Красноярского филиала ФГУ «ТФГИ по СФО». – Инв. № 12352.

9. Горький, Ю.И. Германий и другие элементы-спутники в мезозойских углях и лигнитах юго-западной части Тунгусского бассейна / Ю.И. Горький, В.П. Базарнова. – Красноярск, 1964. – 55 с. – Фонды Красноярского филиала ФГУ «ТФГИ по СФО». – Инв. № 13624.

10. Горький, Ю.И. Германий в лигнитах и лигнитоносных углях Восточной окраины Западно-Сибирской низменности // Отчет Ревизионно-оценочной партии по результатам работ 1963-1964 гг. / Ю.И. Горький, А.С. Сметанин, А.И. Варина. – Красноярск, 1965. – 269 с. – Фонды Красноярского филиала ФГУ «ТФГИ по СФО». – Инв. № 14108.

11. ГОСТ 11022-95. Межгосударственный стандарт. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. – Москва: Стандартинформ, 2006, – 8 с.

12. ГОСТ 25543-2013. Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам. – Москва: Стандартинформ, 2014, – 19 с.

13. Григорян, С.В. Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений / С.В. Григорян, А.Н. Соловов, М.Ф. Кузин. – Москва: Недра, 1983. – 191 с.

14. Евдокимов, А.П. Германиеносные лигниты юго-восточной окраины Западно-Сибирской плиты / А.П. Евдокимов, А.Ю. Озерский, А.Г. Еханин // Разведка и охрана недр. – 2004 а. – № 6. – С. 26–29.

15. Евдокимов, А.П. Оценка германиеносности мезо-кайнозойских лигнитов в бассейнах рек Кас и Сым // Отчет Геоэкологической партии по

работам 1999-2004 гг. / А.П. Евдокимов, А.Ю. Озерский, В.И. Кузьмин. – Красноярск, 2004 б. – 236 с. – Фонды Красноярского филиала ФГУ «ТФГИ по СФО». – Инв. № 28332.

16. Еханин, А.Г. Проблемы германиеносности углей и лигнитов южной части Тунгусского бассейна / А.Г. Еханин // Сырьевые ресурсы Нижнего Приангарья. – Красноярск: Дирекция Федеральной целевой программы освоения Нижнего Приангарья в Красноярском Крае. – 1997. – С. 49–51.

17. Железнова, Н.Г. Петрографические особенности лигнитов как показатель условий их образования и концентрации германия (на примере некоторых месторождений СССР) : дис. ... канд. геол.-минерал. наук / Н.Г. Железнова. – Москва: Фонды РМП – 24, 1964.

18. Казаров, В.И. Свинцово-цинковые рудопроявления бассейна среднего течения р. Каменки (правый приток р. Большой Пит) : Результаты поисковых работ Тенегинской партии за 1961-1963 гг. / В.И. Казаров, Н.П. Дорофеев, В.А. Федотов. – Красноярск, 1965. – 244 с. – Фонды Красноярского филиала ФГУ «ТФГИ по СФО». – Инв. № 13926.

19. Кизильштейн, Л.Я. К вопросу о происхождении фрамбоидальных форм пирита / Л.Я. Кизильштейн // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1969. – № 5. – С. 61–68.

20. Кизильштейн, Л.Я. Происхождение фрамбоидальных форм пирита / Л.Я. Кизильштейн, Л.Г. Минаева // Доклады АН СССР. – 1972. – Т. 206. – № 5. – С. 1187–1189.

21. Клер, В.Р. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения / В.Р. Клер, В.Ф. Ненахова, Ф.Я. Сапрыкин. – Москва: Наука, 1988. – 256 с.

22. Козьмин, Д.Г. Промежуточный отчет с подсчетом запасов по результатам поисков и оценки германиеносных лигнитов на Участке № 1 восточной окраины Касской впадины в 2011–2014 гг. и технико-экономическое обоснование временных разведочных кондиций по месторождению Участок

№1. / Д.Г. Козьмин. – Красноярск, 2015. – 251 с. – Фонды Красноярского филиала ФГУ «ТФГИ по СФО» – Инв. № 32754.

23. Козьмин, Д.Г. Предварительная модель формирования месторождений германия нового геолого-промышленного типа – лигнитоносных песчаников на примере рудных объектов Касской впадины. Красноярский край / Д.Г. Козьмин, Е.И. Берзон, Л.Н. Фалеева, В.И. Наидко, Д.С. Ключарев // Роль геохимии в развитии МСБ ТПИ. Прогноз, поиски, оценка и инновационные технологии освоения редкометалльных объектов : материалы Всерос. науч.-практ. конф. – Москва: ИМГРЭ, 2016. – С. 93–94.

24. Крашенинников, Г.Ф. Условия накопления угленосных формаций СССР / Г.Ф. Крашенинников. – Москва: Изд-во МГУ, 1957. – 180 с.

25. Кузнецова, Е.В. Металлоносность углей кайнозойских буроугольных месторождений приморья : дис. ... канд. геол.-минерал. наук / Е.В. Кузнецова. – Санкт-Петербург, 2013. – 133 с.

26. Макаров, В.А. Лигниты среднего течения р. Енисей и перспективы их использования для производства германия / В.А. Макаров, О.И. Подкопаев, Д.Г. Козьмин, В.И. Наидко, А.Ф. Шиманский, С.А. Копыткова // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 1. – 2014. – Т. 7. – № 7. – С. 862–871.

27. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Уголь и горючие сланцы. – Москва, 2007. – 34 с.

28. Мейтов, Е.С. «Геолого-промышленные типы месторождений германиеносных лигнитов и методика их оценки как редко метального сырья» : отчет / Е.С. Мейтов, Л.А. Марфутов. – Москва, 1968. – 222 с. – Фонды Красноярского филиала ФГУ «ТФГИ по СФО». – Инв. № 16382.

29. Миронов, К.В. Геолого-промышленная оценка угольных месторождений / К.В. Миронов. – Москва, 1963. – 239 с.

30. Миронов, К.В. Справочник геолога-угольщика / К.В. Миронов. – Москва, 1982. – 312 с.

31. Наидко, В.И. Геологические и геохимические особенности формирования германиеносных лигнитов среднего течения реки Енисей / В.И. Наидко, В.А. Макаров, Д.Г. Козьмин, А.Ф. Шиманский, А.И. Фертиков // Геология и геофизика, 2019, т. 60, №1, с. 101—113.

32. Наидко, В.И. Германиеносные лигниты среднего течения р. Енисей / В.И. Наидко, Д.Г. Козьмин, В.А. Макаров, И.Ю. Яковлев // Цветные металлы и минералы: сб. докл. VI Междунар. конгресса – 2014. – С. 82–87.

33. Наидко, В.И. Вещественный состав ископаемых древесных остатков и вмещающих пород «Анцифировского» участка и их сравнительная характеристика с лигнитами бассейна р. Кас (участок «Касовский») / В.И. Наидко, Д.Г. Козьмин // Проспект Свободный-2016: материалы науч. конф., посвященной Году образования Содружества независимых государств (15–25 апреля 2016 г.). – 2016. – С. 26–28.

34. Наидко, В.И. Вещественный состав германиеносных лигнитов Серчанского месторождения / В.И. Наидко, В.А. Макаров, Д.Г. Козьмин, Т.С. Серебрянская, З.А. Юлдашев // Научно-методические основы прогноза, поисков, оценки месторождений алмазов, благородных и цветных металлов : сб. тезисов докл. VIII Междунар. науч.-практ. конф. (16-18 апреля 2018 г.). Москва: ЦНИГРИ, 2018. – С. 56–57.

35. Наливкин, Д.В. Учение о фациях / Д.В. Наливкин. – Москва, 1955. – 250 с.

36. Накаряков, В.Д. Объяснительная записка к литолого-фациальным картам мезозойских отложений Приенисейской части Западно-Сибирской низменности / В.Д. Накаряков, Е.А. Скобелин, В.А. Байкалова. – Красноярск, 1964. – 182 с. – Фонды Красноярского филиала ФГУ «ТФГИ по СФО». – Инв. № 13618.

37. Озерский, А.Ю. Перспективы изучения и освоения ресурсов германия в нижнемеловых лигнитах Касской площади / А.Ю. Озерский, А.Г. Еханин // Изв. Том. политех. ун-та. – 2009. – Т. 314. – № 1. – С. 41–43.

38. Подкопаев, О.И. Выращивание монокристаллов германия с низким содержанием дислокаций и примесей / О.И. Подкопаев, А.Ф. Шиманский // Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2013. – 104 с.

39. Подкопаев, О.И. Разработка методики определения редкоземельных элементов в золе лигнитов / О.И. Подкопаев, Е.С. Балакчина, В.Н. Лосев, С.А. Копыткова, В.А. Кулагин, А.Ф. Шиманский // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2016. – Т. 9. – № 8. – С. 1238–1246.

40. Ратынский, В.М. Накопление германия в углях / В.М. Ратынский // Докл. АН СССР. – 1943. – Т. 40. – № 5. – 12 с.

41. Рудные месторождения США. Том 1. : пер. с англ. / Дж. Ридж. – Москва: МИР, 1972. – 660 с.

42. Рухин, Л.Б. Основы общей палеографии / Л.Б. Рухин. – Л., 1959. – 320 с.

43. Савельева, О.Л. Фрамбоиды пирита в углеродистых породах смагинской ассоциации п-ова Камчатский мыс / О.Л. Савельева, Д.П. Савельев, В.М. Чубаров // Вестник КРАУНЦ. Науки о земле. – 2013. – № 2. – Вып. № 22. – С. 144–151.

44. Сапрыкина, Ф.Я. Методическое руководство по изучению и оценке месторождений угля на германий и другие редкие элементы / Ф.Я. Сапрыкина, В.В. Богданова. – Москва.: Недра, 1967. – 200 с.

45. Середин, В.В. Минералогия и геохимия ископаемой древесины Павловского бурогоугольного месторождения (Приморье) / В.В. Середин, Л.О. Магазина // Литология и полезные ископаемые. – 1999. – №2. – С. 158–173.

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

47. Угольная база России. Т. VI (сводный, заключительный). Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России / под ред. В.Ф. Череповского. – Москва: ООО «Геоинформмарк», 2004. – 779 с.

48. Шанцер, Е.В. Аллювий равнинных рек умеренного пояса и его значение для познания закономерностей строения и формирования аллювиальных свит / Е.В. Шанцер // Труды ГИНа. – 1951. – Вып. 135 (геол. сер.) – № 55. – 200 с.

49. Шанцер, Е.В. Очерки учения о генетических типах континентальных осадочных образований / Е.В. Шанцер // Труды ГИНа. – 1966. – Вып. 161. – 280 с.

50. Шиманский, А.Ф. Исследование физико-химических свойств лигнита и процесса его сжигания с целью извлечения германия / А.Ф. Шиманский, Е.Д. Кравцова, Я.В. Казанцев, Е.Ю. Подшибякина // Цветные металлы и минералы: сб. докл. X Междунар. конгресса – 2018. – С. 1383–1388.

51. Ando, A. Geochemistry of germanium in the metallic sulphide ore deposits in Japan / A. Ando // Geological Survey of Japan. – 1964. – Report 208. – Pp. 1–72 (in Japanese with English Abstract).

52. Arbuzov, S.I. Nature of Tonsteins in the Azeisk Deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia) / S.I. Arbuzov, A.M. Mezhibor, D.A. Spears, S.S. Ilenok, M.V. Shaldybin, E.V. Belaya // International Journal of Coal Geology. – 2016. – Vol. 152. – Pp. 99–111.

53. Bernstein, L.R., Germanium geochemistry and mineralogy / L.R. Bernstein // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1985. – Vol. 49. – Pp. 2409–2422.

54. Bischoff, J.L. Sea floor massive sulphide deposits from 21°N, East Pacific Rise; Juan de Fuca Ridge and Galapagos Rift: bulk chemical composition and economic implications / J.L. Bischoff, R.J. Rosenbauer, P. Aruscavaga, J. Baedeker, A. Philip, J.G. Crock // Economic Geology. – 1983. – Vol. 78. – Pp. 1711–1720.

55. Bouška, V. Geochemistry of Coal / V. Bouška/ – Amsterdam: Elsevier, 1981. – 284 pp.

56. Breger, I.A. Germanium and uranium in coalfield wood from Upper Devonian black shale / I.A. Breger, J.M. Schopf // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1955. – Vol. 7. – Pp. 287–298.

57. Bykhovsky, L.Z. Geology-industrial types of rare-metal deposits / L.Z. Bykhovsky, S.D. Potanin // Mineral products. Geological-and-economic series. – № 28. – M: VIMS publishing house, 2009. – 157 pp.

58. Claeys, Cor. L. Germanium-based technologies: from materials to devices / Cor. L. Claeys, E. Simoen. – Berlin: Elsevier, 2007. – 449 p.

59. Crowley, S.S. The effects of volcanic ash on the maceral and chemical composition of the C coal bed, Emery Coal Field, Utah / S.S.Crowley, R.W. Stanton, T.A. Ryer // Organic Geochemistry. – 1989. – Vol. 14. – Pp. 315-331.

60. Dai, Sh. Geochemical and mineralogical anomalies of the late Permian coal in the Zhijin coalfield of southwest China and their volcanic origin / Sh. Dai, D. Ren, X. Hou, L. Shao // International Journal of Coal Geology. – 2003. – Vol. 55. – Pp. 117–138.

61. Dai, Sh. Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China / Sh. Dai, L. Zhao, S. Peng, Ch.-L. Chou, X. Wang, Y. Zhang, D. Li, Y. Sun // International Journal of Coal Geology. – 2010. – Vol. 81. – Pp. 320–232.

62. Dai, Sh. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization / Sh. Dai, D. Ren, Ch.-L. Chou, R. B. Finkelman, V.V. Seredin, Y. Zhou // International Journal of Coal Geology. – 2012. – Vol. 94. – Pp. 3–21.

63. Dai, Sh. Petrological, geochemical, and mineralogical compositions of the low-Ge coals from the Shengli Coalfield, China: A comparative study with Ge-rich coals and a formation model for coal-hosted Ge ore deposit / Sh. Dai, J. Liu, C. R. Ward, J. C. Hower, P. Xie, Y. Jiang, M. M. Hood, J. M.K O'Keefe, H. Song // Ore Geology Reviews. – 2015a. – Vol. 71. – Pp. 318–349.

64. Dai, Sh. Composition and modes of occurrence of minerals and elements in coal combustion products derived from high-Ge coals / Sh. Dai, V.V. Seredin, C.R. Ward, J. Jiang, J. C. Hower, X. Song, Y. Jiang, X. Wang, T. Gornostaeva, X. Li, H. Liu, L. Zhao, C. Zhao // International Journal of Coal Geology. – 2015b. – Vol. 152. – Pp. 19–46.

65. Dai, Sh. Metalliferous coal deposits in East Asia (Primorye of Russia and South China): A review of geodynamic controls and styles of mineralization / Sh. Dai, I. Yu. Chekryzhov, V.V. Seredin, V.P. Nechaev, I. T. Graham, J. C. Hower, C. R. Ward, D. Ren, X. Wang // *Gondwana Research*. – 2016. – Vol. 29. – Pp. 60–82.

66. El Wardani, S.A. On the geochemistry of germanium / S.A. El Wardani // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1957. – Vol. 10. – Pp. 321–322.

67. Eldridge, C.S. Mineral textures and their bearing on formation of the Kuroko orebodies / C.S. Eldridge, P.B. Barton, H. Ohmoto // *Economic Geology*. – 1983. – Vol. 5. – Pp. 241–281.

68. Finkelman, R.B. Modes of occurrence of trace element in coal : Ph.D. Dissertation / R.B. Finkelman. – College Park: Dept. Chem. University of Maryland, 1980. – 302 p.

69. Fors, Y. X-ray fluorescence for cultural heritage: scanning biochemical fingerprints in archaeological shipwrecks / Y. Fors, H. Grudd, A. Rindby, L. Bornmalm // *Spectroscopyeurope*. – 2015. – Vol. 27. – № 1. – Pp. 11–13.

70. Franklin, J.M. Volcanic-associated massive sulphide minerals / J.M. Franklin, J.W. Lydon, D.F. Sangster // *Economic Geology / 75th Anniversary Vol.* – 1981. – Pp. 485–627.

71. Frenzel, M. On the geological availability of germanium / M. Frenzel, M.P. Ketris, J. Gutzmer // *Miner Deposita*. – 2014. – Vol. 49. – Pp. 471–486.

72. Geier, B.H. New primary vanadium-, germanium-, gallium-, and tin-minerals from the Pb-Zn-Cu-deposit Tsumeb, South West Africa / B.H. Geier, J. Ottemann // *Mineralium Deposita*. – 1970. – Vol. 5. – Issue 1. – Pp 29–40.

73. Glockling, F. The Chemistry of Germanium / F. Glockling. – New York: Academic Press, 1969. – 234 pp.

74. Gluskoter, H.J. Trace elements in coal: occurrence and distribution / H.J. Gluskoter, R.R. Ruch, W.G. Miller, R.A. Cahill, G.B. Dreher, J.K. Kuhn // *Illinois State Geological Survey Circular*, 1977. – Vol. 499. – 154 p.

75. Goldschmidt, V.M. Über das Vorkommen des Germaniums in Steinkohlen und Steinkohlenprodukten / V.M. Goldschmidt // Nachr Ges Wiss Gött, Math-Phys. – 1930. № 28. – Pp. 398–401.

76. Goldschmidt, V.M. Rare Elements in Coal Ashes. Ind Eng / V.M. Goldschmidt // Chem. – 1935. – Vol. 27. – Pp. 1100–1102.

77. Hagni, R.D. Alteration of host rock limestone adjacent to zinc-lead ore deposits in the Tri-State District, Missouri, Kansas, Oklahoma / R.D. Hagni, A.A. Saadallah // Economic Geology. – 1965. – Vol. 60. – Pp. 1607–1619.

78. Hannington, M.D. Sulphide mineralogy, geochemistry, and ore genesis of the Kidd Creek deposit. Part I: north, central, and south orebodies / M.D. Hannington, W. Bleeker, I. Kjaersgaard // Economic Geology Monographs. – 1999. – Vol. 10. – Pp. 163–224.

79. Henry, K. Indium and germanium in oceanic hydrothermal deposits / K. Henry, Y. Fouquet, P. Cambon, J. Etoubleau, M. Bohn // Terra, EUG. – 1995. – Vol. 8. – P. 209.

80. Höll, R. Metallogenesis of germanium — A review / R. Höll, M. Kling, E. Schroll // Ore Geology Reviews. – 2007. – Vol. 30. – Pp. 145–180.

81. Hörmann, P.K., Germanium. In: Wedepohl, K.H. (Ed.) / P.K. Hörmann // Handbook of Geochemistry. – Berlin: Springer, 1972. – 320 pp.

82. Hower, James C. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky / J. C. Hower, L. F. Ruppert, C. F. Eble // International Journal of Coal Geology. – 1999. – Vol. 39. – Pp. 141–153.

83. Janda, I. Geochemische Untersuchungen an Graphitgesteinen. 21st International Geological Congress / I. Janda, E. Schroll. – Copenhagen, Session 1. Geochemical Cycles. – 1960. – Pp. 40–53.

84. Komuro, K. Germanium-bearing colusite in siliceous black ore from the Ezuri Kuroko deposit, Hokuroku District, Japan / K. Komuro, Y. Kajiwara // Resource Geology. – 2004. – Vol. 54. – Pp. 447–452.

85. Large, R.R. The spectrum of ore deposit types, volcanic environments, alteration halos, and related exploration vectors in submarine volcanic successions:

some examples from Australia / R.R. Large, J. McPhie, J.B. Gemmell, W. Herrmann, G.J. Davidson // *Economic Geology*. – 2001. – Vol. 96. – Pp. 913–938.

86. Leistel, J.M. The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt / J.M. Leistel, E. Marcoux, D. Thiéblemont, C. Quesada, A. Sánchez, G.R. Almodovar, E. Pascual, R. Sáez // *Mineralium Deposita*. – 1998. – Vol. 33. – Pp. 2–30.

87. Li, J. Trace element affinities in two high-Ge coals from China / J. Li, X. Zhuang, X. Querol // *Fuel*. – 2011. – Vol. 90. – № 1. – Pp. 240–247.

88. Manskaya, S.M. Interactions between germanium and lignite structures in the early state of coal / S.M. Manskaya, L.A. Kodina, V.N. Generalova, R.P. Kravitsova // *Geochemistry International*. – 1972. – Vol. 8. – Pp. 385–394.

89. Misra, K.C. *Understanding Ore Deposits* / K.C. Misra. – Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, 2000. – 845 pp.

90. Mortlock, R.A. Hydrothermal germanium over the southern East Pacific Rise / R.A. Mortlock, P.N. Froelich // *Science*. – 1986. – Vol. 231. – Pp. 43–45.

91. Mortlock, R.A. Silica and germanium in Pacific Ocean: hydrothermal vents and plumes / R.A. Mortlock, P.N. Froelich, K.A. Feely, G.J. Massot, D.A. Butterfield, J.F. Lupton // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1993. – Vol. 119. – Pp. 365–378.

92. Nishiyama, T. Minor elements in some sulfide minerals from Kuroko deposits of the Shakanai mine. In: Ishihara, S. (Ed.), *Geology of Kuroko Deposits* / T. Nishiyama // *Society Mining Geologists of Japan, Special Issue*. – 1974. – Vol. 6. – Pp. 371–376.

93. Oliveira, J.T. The Neves–Corvo mine and the Paleozoic geology of Southwest Portugal. / J.T. Oliveira, N. Pacheco, P. Carvalho, A. Ferreira // *Society of Economic Geologists Neves–Corvo Field Conference. SEG Guidebook Series*. – 1997. – Vol. 27. – Pp. 21–71.

94. Paar, W.H. Germanium associated with epithermal mineralization: examples from Bolivia and Argentina / W.H. Paar, H. Putz // *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge*. – 2005. – Vol. 3. – Pp. 48–51.

95. Prokin, V.A. Massive copper–zinc sulphide deposits in the Urals / V.A. Prokin, F.P. Buslaev // *Ore Geology Reviews*. – 1999. – Vol. 14. – Pp. 1–69.

96. Qi, H. REE geochemistry of lignites in the Lincang germanium deposit, Western Yunnan Province, China / H. Qi, R. Hu, W. Su // *Goldschmidt Conference Abstracts*. – 2002. – P. A619.

97. Qi, H. Germanium isotopic systematics in Ge-rich coal from the Lincang Ge deposit, Yunnan, Southwestern China / H. Qi, O. Rouxel, R. Hu, X. Bi, H. Wen // *Chemical Geology*. – 2011. – Vol. 286. – Pp. 252–265.

98. Sangster, D.F. Quantitative characteristics of volcanogenic massive sulphide deposits / D.F. Sangster // *Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin*. – 1980. – Vol. 73. – Pp. 74–81.

99. Sangster, D.F. Mississippi Valley-type and sedex lead–zinc deposits: a comparative examination / D.F. Sangster // *Transactions, Institution of Mining and Metallurgy (Section B, Applied Earth Science)*. – 1990. – Vol. 99. – Pp. 21–42.

100. Schwarz-Schampera, U. Indium: Geology, Mineralogy, and Economics / U. Schwarz-Schampera, P.M. Herzig. – Berlin: Springer, 2002. – 257 pp.

101. Shcherba, G.N. Germanium in some greisens in Kazakhstan / G.N. Shcherba, G.M. Zamyatina, S.K. Kalinin, K.A. Mukhlya // *Geochemistry International*. – 1966. – Vol. 6. – Pp. 1091–1104.

102. Shikazono, N. Geochemical and tectonic evolution of arc–backarc hydrothermal systems: implication for the origin of Kuroko and epithermal vein-type mineralizations and the global geochemical cycle / N. Shikazono // *Developments in Geochemistry*. Vol. 8. – Amsterdam: Elsevier, 2003. – 463 pp.

103. Shimazaki, Y. Ore minerals of the Kuroko-type deposits / Y. Shimazaki // *Mining Geology*. – 1974. – Special Issue 6. – Pp. 311–322.

104. Spears, D.A. Geochemistry and origin of elements in some UK coals / D.A. Spears, J. Zheng // *International Journal of Coal Geology*. – 1999. – Vol. 38. – Pp. 161–179.

105. Tourigny, G. Geology of the Bousquet 2 Mine: an example of a deformed, gold-bearing, polymetallic sulphide deposit / G. Tourigny, D. Doucet, A. Bourget // *Economic Geology*. – 1993. – Vol. 88. – Pp. 1578–1597.

106. Walker, R.R. Geology of the Kidd Creek mine—a progress report / R.R. Walker, G.W. Mannard // *Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin*. – 1974. – Vol. 67. – № 572. – Pp. 41–57.

107. Walker, R.R. The geology of the Kidd Creek Mine / R.R. Walker, A. Matulich, A.C. Amos, J.J. Watkins, G.W. Mannard // *Economic Geology*. – 1975. – Vol. 70. – Pp. 80–89.

108. Weninger, M. Über die Gehalte an Ge, Sn und einigen anderen Spurenelementen in ostalpinen Graphit- und Talkgesteinen / M. Weninger // *Tschermaks Mineralogisch - Petrographische Mitteilungen*. – 1965. – Vol. 13. – Pp. 475–490.

109. Yakushevich, A.S. Germanium Speciation in Lignite from a Germanium - Bearing Deposit in Primorye / A.S. Yakushevich, S.Yu. Bratskaya, V.V. Ivanov, N.V. Polyakova, V.A. Avramenko // *Geochemistry International*. – 2013. – Vol. 51. – №. 5. – Pp. 405–412.

110. Yudovich, Ya.E. Germanium in coals (in Russian) / Ya.E. Yudovich, M.P. Ketris // *Syktyvkar, Komi Scientific Centre UrO Russian Academy of Sciences*, 2003. – 204 pp.

111. Yudovich, Y.A. Notes on the marginal enrichment of germanium in coal beds / Y.A. Yudovic // *International Journal of Coal Geology*. – 2003. – Vol. 56. – Pp. 223–232.

112. Zielinski, R.A. Element mobility during alteration of silicic ash to kaolinite—a study of tonstein / R.A. Zielinski // *Sedimentology*. – 1985. – Vol. 32. – Pp. 567–579.

113. Zilbermints, V.A. On the question of Ge-presence in fossil coals / V.A. Zilbermints, A.K. Rusanov, V.M. Kosrykin // *USSR Academy of Science, Moscow*. – 1936. – Vol. 1. – Pp. 169–190.

ПРИЛОЖЕНИЕ А.

(обязательное)

Акт внедрения результатов диссертационного исследования**АКТ ВНЕДРЕНИЯ**

Результатов диссертационного исследования при проведении геологоразведочных работ на участках Анцифировский и Усть-Питский

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационного исследования Наидко В.И. по теме «Геология и минералого-геохимические особенности Серчанского месторождения Германиеносных лигнитов (среднее течение реки Енисей)» были использованы при проведении поисково-оценочных работ в 2017-2018 гг. на соседних с Серчанским месторождением участках распространения германиеносных лигнитов – Анцифировском и Усть-Питском.

Краткие характеристики внедренных результатов:

Внедрение результатов диссертационного исследования позволило скорректировать комплекс аналитических работ, в который были включены специальные исследования, направленные на реконструкцию процессов рудообразования и установление генезиса изучаемых месторождений.

Директор ООО «КАС»



Козьмин Д.Г.