

## ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕРМАНИЕНОСНЫХ ЛИГНИТОВ МЕЛОВОГО ВОЗРАСТА СРЕДНЕГО ТЕЧЕНИЯ ЕНИСЕЯ

**В.И. Наидко, В.А. Макаров, Д.Г. Козьмин\*, А.Ф. Шиманский, А.И. Фертиков**

*Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, просп. Свободный, 79, Россия*

*\*ООО «Кас», 662521, Березовка, ул. Тракторная, 1в, Россия*

Проведены комплексные геолого-геохимические исследования лигнитов среднего течения р. Енисей, представленных фрагментами углефицированной древесины с высокими содержаниями германия. Установлены геохимические особенности терригенных рудовмещающих образований. Изучен химический и вещественный состав, а также текстурно-структурные особенности углефицированных древесных обломков. Сканированием отдельных поперечных срезов фрагментов лигнитов выявлен характер распределения германия и других элементов-примесей. Установлены закономерности накопления германия в углефицированных древесных обломках, а также процессы последующего их преобразования, приведшие к разубоживанию первичных концентраций полезного компонента и привносу ряда элементов. Последние привели к образованию оторочек по краям обломков лигнитов и формированию микропрожилков с сульфидной минерализацией. Предложена гипотеза формирования германиевого оруденения в лигнитах Касской впадины и, в частности, Серчанского месторождения.

*Лигниты, германий, месторождение, геолого-геохимические исследования, германиеносность.*

## GEOLOGIC AND GEOCHEMICAL FEATURES OF CRETACEOUS Ge-BEARING LIGNITES IN THE YENISEI MIDDLE REACHES

**V.I. Naidko, V.A. Makarov, D.G. Koz'min, A.F. Shimanskii, and A.I. Fertikov**

Integrated geological and geochemical studies were performed for lignite from the Yenisei middle reaches, represented by carbonized fragments of trees with high germanium contents. Geochemical characteristics of terrigenous sediments with Ge-bearing lignite are determined. The chemical and mineral compositions, textures, and structures of carbonized wood fragments were studied. Scanning of individual cross sections of lignite fragments has revealed a regular distribution of germanium and impurity elements. Consistent patterns of the formation of Ge-containing lignites have been established, as well as the processes of their posthydrothermal transformation, which led to the impoverishment of the primary contents of the valuable component and to the input of a number of impurity elements. The latter formed rims over the lignite fragments and microveinlets with sulfide mineralization. The hypothesis has been put forward that germanium mineralization formed in lignites of the Kas basin, in particular, the Serchanskoe deposit.

*Lignite, germanium, deposit, geological and geochemical researches, Ge-containing lignites*

## ВВЕДЕНИЕ

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 Cor, Simoen, 2007]. Выпуск германия в виде поликристаллических зонно-очищенных слитков, гранул, монокристаллов, линз для ИК-оптики, подложек для микроэлектроники составляет в настоящее время ~ 150 т/год [Подкопаев, Шиманский, 2013].

Кларк германия в земной коре составляет 1.5 г/т [Юдович, Кетрис, 2004]. Германий широко распространен в разных фациях и накапливается в промышленных концентрациях в различных по генезису геологических формациях и месторождениях [Höll et al., 2007; Frenzel et al., 2014].

В мире германий в основном добывается как попутный компонент при комплексной переработке полиметаллических, медных, оловянно-серебряных и оксидных железных руд, а также углей [Höll et al., 2007; Li et al., 2011; Frenzel et al., 2014; Shifeng et al., 2015a, b; Гамов и др., 2016].

На территории России промышленные концентрации германия установлены в углях Приморского края, Сахалина, Кузбасского и Читинского угольных бассейнов, а также в рудах медно-колчеданных месторождений [Vykhovsky, Potanin, 2009]. По данным авторов работы [Озерский, Еханин, 2009], боль-

шинство месторождений германий-угольного типа формировалось на фоне затухающего вулканизма, в ограниченных дизъюнктивными нарушениями депрессиях. Аномально высокие содержания германия установлены в угольных пластах, залегающих в низах угленосных мульд.

Проявления германиеносных лигнитов среднего течения Енисея выявлены в ходе геолого-разведочных работ, выполненных в различные годы под руководством Ю.И. Горького (1963 г.), Е.С. Мейтова (1968 г.), А.П. Евдокимова (2004 г.) и Д.Г. Козьмина (2014 г.). В ходе работ изучен ряд месторождений и рудопроявлений в бассейнах рек Кас, Сым, Дубчес, Рассоха и Галактиониха, протекающих в пределах трех смежных геологических структур – Касской, Дубчесской и Баихской впадин.

В настоящее время германиеносные лигниты рассматриваются как перспективное сырье для получения германия в России [Еханин, 1997; Евдокимов и др., 2004; Озерский, Еханин, 2009]. В работе [Озерский, Еханин, 2009] германиеносные лигниты рассматриваются как собственный геолого-промышленный тип – германий-лигнитовый, который отличается от германий-угольного по трем основным признакам, а именно:

1. Формирование германиеносных лигнитов происходило в спокойной тектонической обстановке без проявления процессов вулканизма.

2. Максимальные концентрации германия сосредоточены в терригенных меловых отложениях, вмещающих лигниты и перекрывающих юрские бурые угли, в то время как для германий-угольных месторождений характерна обратная зависимость. В германиеносных углях Приморского края высокие концентрации металла сосредоточены в их приподошвенной части, а не в породах кровли пласта.

3. Лигниты нельзя считать углем. Это отдельные фрагменты ископаемой древесины, претерпевшей процессы гели-, углефикации, залегающие в слоях песчаника.

Германиеносные лигниты, локализованные в мезокайнозойских отложениях Касской впадины, впервые выявлены в 1960-е годы при поисках нефтяных залежей. Последующими поисковыми и оценочными работами в период 2011—2014 гг. выделена наиболее перспективная на обнаружение промышленных скоплений германия площадь – участок Касовский.

В региональном плане Касовский участок располагается на сочленении двух крупных геоструктур: Западно-Сибирской плиты и Енисейского кряжа.

По результатам поисково-оценочных работ, проведенных ООО «Кас» на территории Касовского участка, выявлено месторождение германия Серчанское, на котором подсчитаны запасы по категориям  $C_1$  и  $C_2$ , определены прогнозные ресурсы категории  $P_1$ . Общий ресурсный потенциал германиеносной площади по категории  $P_2$  составляет 1112 т Ge [Макаров и др., 2014].

Помимо Серчанского месторождения в меловых отложениях Касской впадины выявлено около 30 лигнитоносных проявлений [Евдокимов и др., 2004], изучение которых позволит расширить перспективы обнаружения промышленно значимых месторождений германия и дает основание говорить о возможности выделения здесь самостоятельной провинции германиеносных лигнитов, что, в свою очередь, определяет актуальность проведенных исследований.

Целью работы является установление закономерностей формирования германиевого оруденения на основании изучения геологических и геохимических особенностей лигнитов среднего течения Енисея и вмещающих их терригенных образований.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Геолого-геохимические исследования лигнита и вмещающих пород выполнены на Серчанском месторождении в пределах вскрытого горными выработками продуктивного горизонта. По канавам из коренных обнажений отобрано 176 проб из рудоносного горизонта и вмещающих его пород с интервалом 0.5 м для геохимических и минералого-петрографических исследований. Для изучения вещественного состава и минералого-геохимических особенностей лигнита отобрано 20 образцов. Кроме того, для характеристики текстурно-структурных особенностей и химического состава лигнитов, а также золы после его сжигания использован рудный материал из большеобъемных технологических проб и эталонных коллекций АО «Германий» и ООО «Кас».

Аналитические и минералого-петрографические исследования выполнены в лабораториях: ООО ЦГИ «Прогноз», АО «Германий» и в Центре коллективного пользования Сибирского федерального университета (г. Красноярск).

Исследование химического состава вмещающих пород, лигнита и золы осуществлено рентгенофлуоресцентным (MobiLAB X-50, спектрометр XRF1800 Shimadzu) и атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой (iCAP 6300 Duo Thermo Fisher Scientific) методами. Статистическая обработка результатов исследований выполнена в программных пакетах Microsoft Excel и Statistica 8.0.

Изучение химического и минерального состава золы выполнено на 63 образцах. Озоление лигнита в отличие от стандартного метода [ГОСТ..., 2006] проведено в двухступенчатом режиме при темпе-

ратурах 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.

Минеральный состав проб золы исследовался с использованием рентгеновского фазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-6000).

Микроструктура образцов лигнита изучена с помощью оптического (Axioscope 40 APol) и электронного (HitachiTM-3000 и JEOLJSM 7001F) микроскопов.

Распределение химических элементов в образцах углефицированных древесных обломков исследовано на сканирующем рентгенофлуоресцентном спектрометре Itrax Multi Scanner (лаборатория биогеохимии экосистем, СФУ) по методике, описанной в работе [Fors и др., 2015]. Всего проведено сканирование 15 образцов лигнитов различной морфологии и размеров, вырезанных из различных фрагментов (стволы и веточки) углефицированной древесины.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На основании полевых наблюдений и результатов минералого-петрографических исследований установлено, что разрез терригенных образований на детально изученном участке Серчанского месторождения (рис. 1) снизу вверх, представлен углистыми аргиллитами, слаболигнитифицированными песчаниками и песками (рис. 2).

Углистые аргиллиты слагают нижнюю часть литологического разреза изученного участка и имеют темно-серый цвет, характеризуются интенсивной трещиноватостью. Видимая мощность углистых аргиллитов составляет в среднем 1.0 м.

Среднюю часть разреза слагают слаболигнитифицированные песчаники – лигнитоносный горизонт, вмещающий рудные тела. Песчаники состоят преимущественно из кварца и полевого шпата, для них типично повышенное содержание глинистых минералов (каолинит и монтмориллонит). Из минералов тяжелой фракции присутствуют псевдорутил, монацит, ильменит, циркон и гранат. Все они, как правило, характеризуются средней и слабой окатанностью. Песчаники имеют светло-серый цвет, мелко-, среднезернистую структуру, косую слоистость. В пласте слаболигнитифицированных песчаников присутствуют редкие включения темно-серых глин изометричной и уплощенной формы, обломки аргиллитов размером от 2 до 10 см, тонкие прослои растительного дитрита мощностью до 2 мм, а также отдельные фрагменты лигнитов. Мощность песчаников на исследуемом участке варьирует от 3.0 до 5.5 м.

Пласт 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 окатанные включения гальки размерами от 1 до 3 см, представленные широким набором метаморфических и изверженных пород. Видимая мощность песков составляет в среднем 2 м.

В осадочных породах зачастую присутствуют гидроксиды 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.

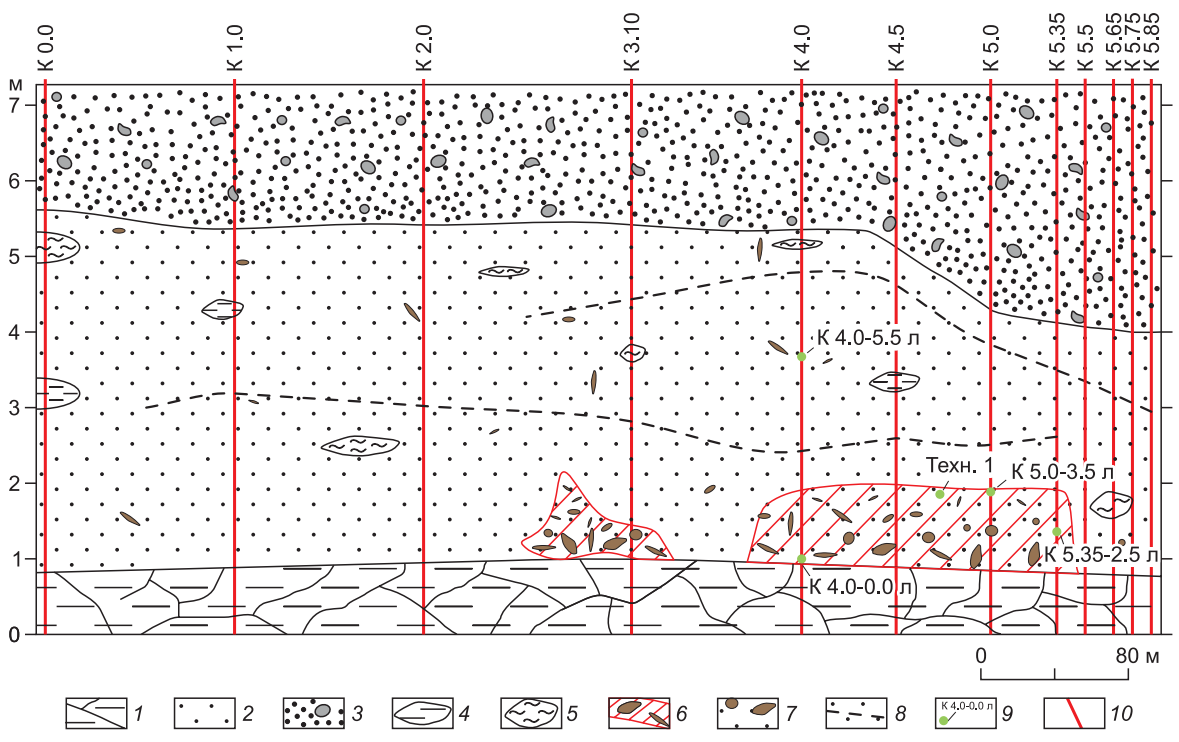
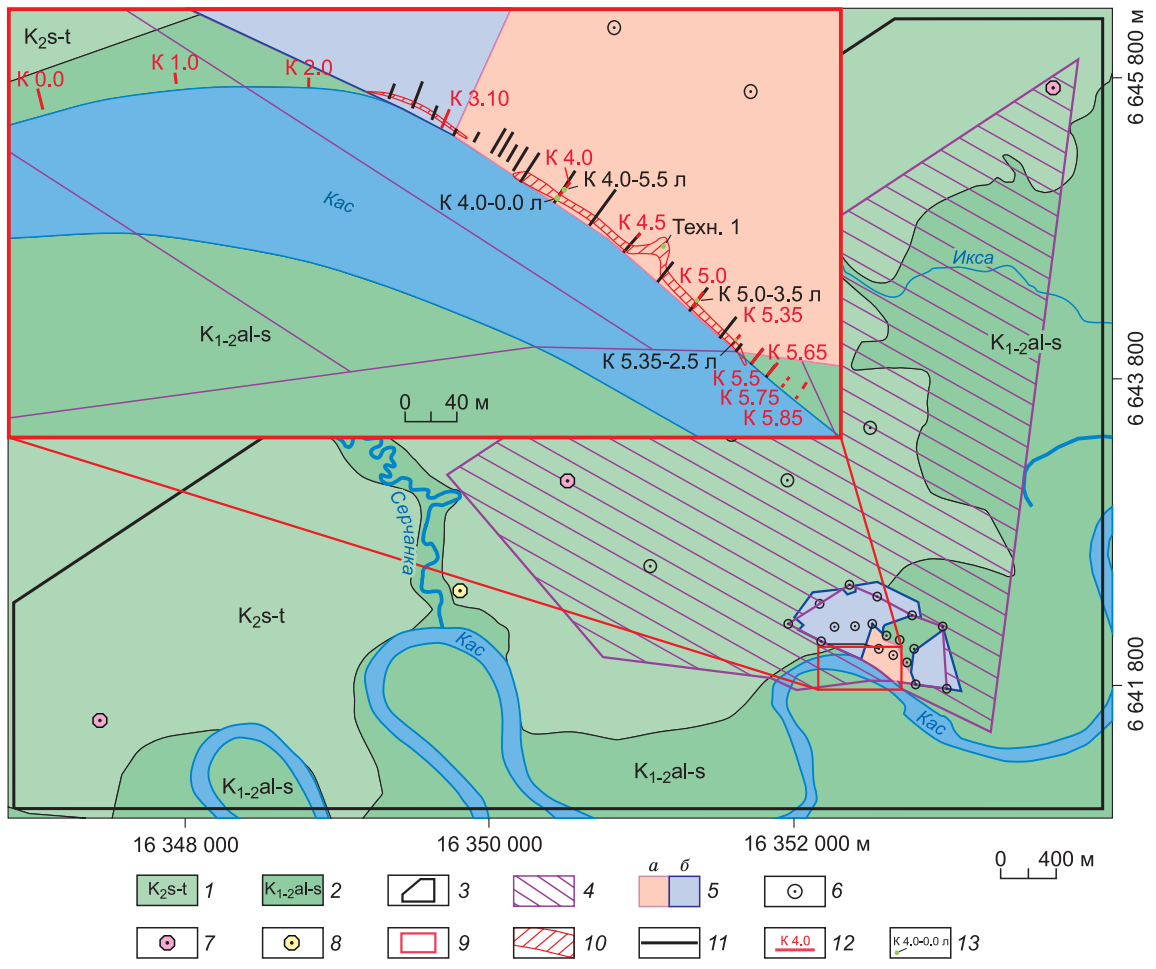
Рудные тела выделяются на месторождении визуально и представляют собой участки пласта разнотекстурированных слаболигнитифицированных песчаников, максимально насыщенных обломками лигнитов. Всего на месторождении выявлено шесть рудных тел пластообразной формы, мощность которых варьирует от 0.3 до 2.6 м, в среднем 0.8 м. По простиранию рудные тела прослежены скважинами на протяжении 170 м. Расстояние между рудными телами в разрезе достигает в среднем 16 м и изменяется от 2 до 33 м [Макаров и др., 2014].

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 в распределении обломков в разрезе рудных тел и вмещающих их слаболигнитифицированных песчаниках – более мелкие разности сосредоточены в основном в их кровельной части.

Размер фрагментов лигнитов составляет от нескольких сантиметров до полутора метров (рис. 3). Древесная текстура органического материала четко выражена. Лигниты хрупкие, имеют раковистый, иногда занозистый излом в поперечном сечении. На поверхности отдельных фрагментов встречаются пленки гидроксидов железа. В трещинах усыхания установлено наличие сульфидной минерализации, представленной агрегатами пирита.

Средний химический состав обломков лигнитов приведен в табл. 1.

Установлено, что концентрация германия в обломках лигнита изменяется от 40 до 600 г/т. Содержание углерода составляет (мас. %) ~68.4, водорода ~5.3, серы ~1.6, азота ~0.7, кислорода ~25.0. Из числа металлических элементов преобладают (мас. %) кремний (~1.0), алюминий (~0.5) и железо (~0.4).



**Рис. 1. Схема геологического строения Серчанского германий-лигнитового месторождения (составлена с использованием фондовых материалов, с дополнениями авторов).**

1 — верхний мел, сеноманский—туронский ярусы, симоновская свита, верхняя пачка, озерно-аллювиальные отложения, пески кварцевые с прослоями слаболитифицированных песчаников; 2 — нижний—верхний мел, альбский—сеноманский ярусы, симоновская свита, средняя пачка, пески сероцветные слаболитифицированные, с прослоями глин, алевролитов и аргиллитов; 3 — контур Серчанского месторождения; 4 — контур площади с оцененными ресурсами германия по категории Р<sub>1</sub>; 5 — границы блоков с подсчитанными запасами германия: а — категории С<sub>1</sub>, б — категории С<sub>2</sub>; 6 — скважины, пройденные при поисково-оценочных работах 2011—2014 гг.; 7 — скважины, пройденные в 2003 г.; 8 — скважины, пройденные при нефтегазоразведке; 9 — контур детально изученного участка; 10 — выход рудного тела на дневную поверхность; 11 — горные выработки, пройденные в 2011—2014 гг.; 12 — горные выработки, зачищенные и опробованные в ходе проведения полевых исследований авторов в 2016 г. и их номера.; 13 — точки отбора образцов лигнита.

Суммарное содержание Се, La, Nd, Sc, Y в лигните достигает 0.02 мас. %, что может обусловить его использование в качестве сырья для получения редкоземельных металлов [Подкопаев и др., 2016].

Результаты микроскопических исследований образцов лигнита приведены на рис. 4—6.

Под микроскопом в большинстве образцов установлено волнообразное строение плотной ткани годичных колец (см. рис. 4, а), а также пилообразная форма отдельных клеточных волокон (см. рис. 4, б). Наблюдается деформация годичных колец, выраженная микроскладчатостью (см. рис. 4, в), зонами сжатия и сдвига (см. рис. 4, 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 их слаболитифицированных песчаников.

Сульфидная минерализация в исследуемых образцах лигнита приурочена к краевым частям обломков углефицированной древесины. Сульфиды представлены включениями фрамбоидального пирита либо его агрегатами (см. рис. 5, а). Размеры фрамбоидов достигают 10—30 мкм в диаметре. Пирит локализуется на границах клеточных волокон (см. рис. 5, б), а также в трещинах усыхания (см. рис. 5, а). При увел. 5000 установлен октаэдрический и пентагон-додекаэдрический облик кристаллов пирита, слагающего отдельные фрамбоиды (см. рис. 6).

Распределение элементов внутри отдельных фрагментов углефицированных деревьев изучено с использованием методики и оборудования, применяемого в дендрохронологии при исследовании годичных колец деревьев [Fors et al., 2015].

Сканированием установлено неравномерное распределение германия, типичное для всех образцов. Повышенные его содержания выявлены в центральной части обломков. Максимальные концентрации титана, железа, кремния, калия и кальция характерны для краевых частей фрагментов углефицированной древесины. Все эти элементы определяют основу вещественного состава зольного остатка лигнита. Типичный для всех образцов характер распределения германия и других элементов-примесей представлен на рис. 7.

Сканированный образец (см. рис. 7) представляет собой поперечный срез крупного фрагмента лигнита уплощенной формы размерами 140×55 мм. 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 исследуемого образца присутствуют тонкие пленки гидроксидов железа. Минеральные включения не выявлены. Линия сканирования проходит перпендикулярно концентрически-зональной древесной структуре лигнита.

Изучен химический и фазовый составы золы после сжигания лигнита. Установлено, что зольность лигнита изменяется в широких пределах от 1.5 до 70.0 %. Зола от сжигания лигнита содержит (мас. %) преимущественно кремний (до 26.0), алюминий (~9.0), железо (~6.0), кальций (до 10.0) и калий (~1.5). Концентрация германия в золе изменяется от 500 до 2500 г/т.

Установлено наличие в золе следующих фаз: кварц SiO<sub>2</sub> (до 38.0 мас. %), кристобалит SiO<sub>2</sub> (до 6.0), сульфат кальция (~6.0), гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до 8.0), сульфат калия K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2.0), рутил TiO<sub>2</sub> (~2.0), перовскит CaTiO<sub>3</sub> (~1.7), ортоклаз KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (до 10.0) и оксид германия (до 0.5 мас. %).

**Рис. 2. Схематичный геологический разрез детально изученного участка Серчанского месторождения, который показан на рис. 1.**

1 — углистые аргиллиты; 2 — слаболитифицированные 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—2014 гг.; 7 — единичные включения обломков лигнитов в слаболитифицированных песчаниках; 8 — прослой растительного дегрита; 9 — точки отбора образцов лигнита; 10 — линии горных выработок, пройденных при проведении полевых исследований авторов в 2016 г. В верхней части рисунка по горизонтали показаны номера горных выработок.

Таблица 1. Средний химический состав лигнита по результатам анализа 63 проб (мас. %)

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	1.60 ± 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		

Примечание. Концентрации элементов определены методом ISP-MS в лаборатории АО «Германий».

Таблица 2. Макро- и микроэлементный состав терригенных образований детально изученного участка Серчанского месторождения

Элемент	Песок (74 пробы)	Слаболитифицированные песчаники – рудовмещающий горизонт (82 пробы)	Углистые аргиллиты (20 проб)
	Среднее содержание элемента, мас. % × 10 <sup>-2</sup>		
Ge	0.019 ± 0.005	0.021 ± 0.009	0.042 ± 0.022
Pb	0.14 ± 0.02	0.15 ± 0.02	0.20 ± 0.08
Zn	0.30 ± 0.09	0.33 ± 0.12	0.6 ± 0.4
Fe	109.4 ± 45.3	112.1 ± 47.5	198.3 ± 93.7
Cu	0.50 ± 0.03	0.50 ± 0.04	0.6 ± 0.2
K	117.2 ± 38.5	153.2 ± 56.7	134.9 ± 25.9
Ca	44.9 ± 21.2	37.0 ± 22.5	48.9 ± 23.5
Rb	0.50 ± 0.16	0.7 ± 0.2	0.6 ± 0.2
Sr	1.5 ± 0.6	1.3 ± 0.5	1.5 ± 0.7
Zr	1.7 ± 0.8	1.7 ± 0.8	2.1 ± 0.9
Ba	4.6 ± 1.2	5.7 ± 1.6	5.0 ± 0.7
Ag	0.007 ± 0.01	0.007 ± 0.01	0.007 ± 0.01
Ti	21.6 ± 9.8	23.2 ± 9.7	37.9 ± 17.9

Примечание. Концентрации элементов определены рентгенофлуоресцентным методом в лаборатории ООО ЦГИ «Прогноз».

Макро- и микроэлементный состав терригенных образований детально изученного участка Серчанского месторождения приведен в табл. 2.

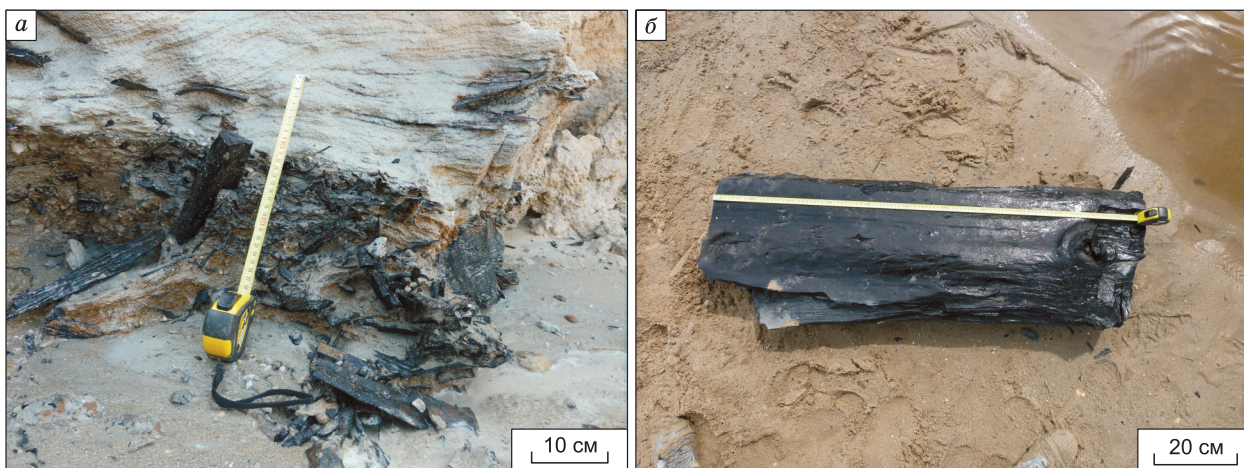
Выявлено, что максимальные концентрации германия и других элементов-примесей, таких как свинец, цинк, железо, медь, цирконий и титан, приурочены к углистым аргиллитам. Выше по разрезу содержание этих элементов уменьшается с минимумом концентраций в песках, перекрывающих лигнитоносные песчаники.

Распределение германия и других элементов-примесей по разрезу и по простиранию рудоносного горизонта и вмещающих его пород приведено на рис. 8 и 9.

На диаграммах показаны значительные вариации в распределении германия и других элементов-примесей по разрезу и по простиранию рудоносного горизонта при относительно однородном его вещественном составе. Это может быть связано с преобразованиями осадочных пород Серчанского месторождения в ходе гипергенного метасоматоза.

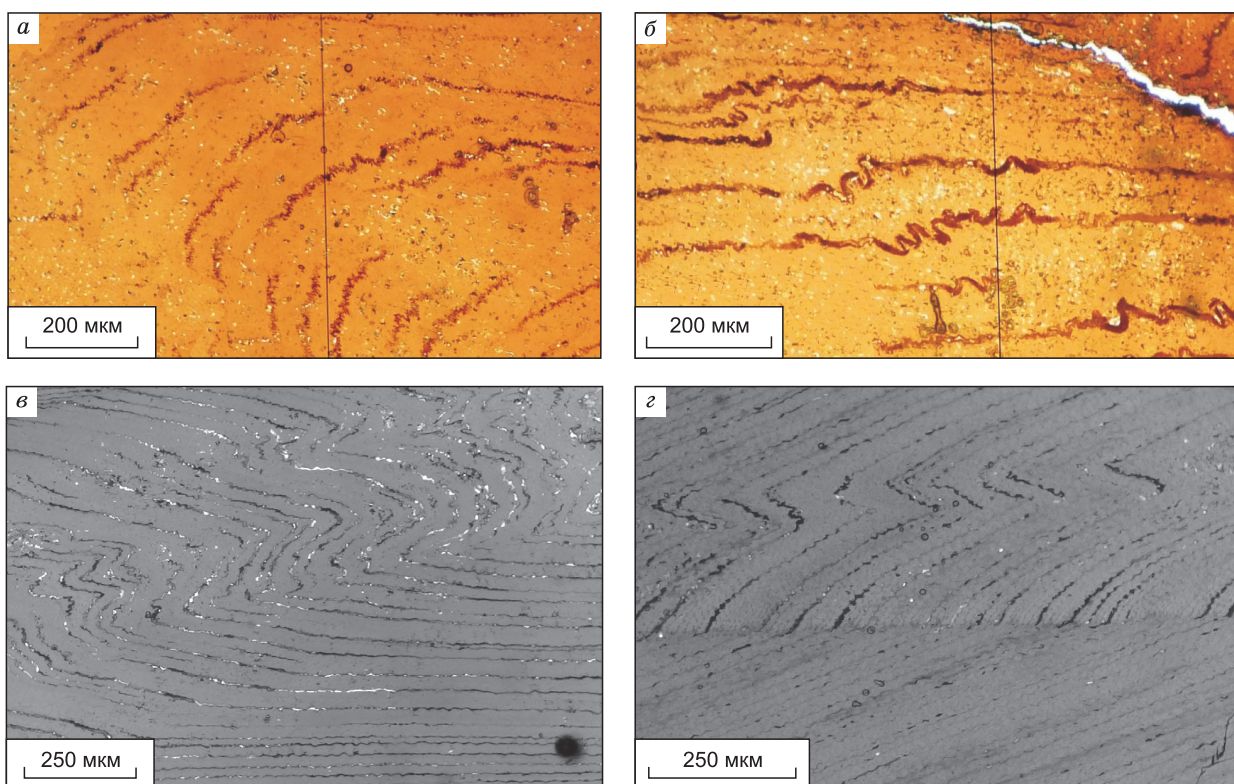
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выявленное распределение германия в обломках углефицированной древесины (см. рис. 7) с максимумом концентрации в их центральной части, вероятно, 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 ука-



**Рис. 3. Обломки германиеносных лигнитов в слаболитифицированных песчаниках Серчанского месторождения.**

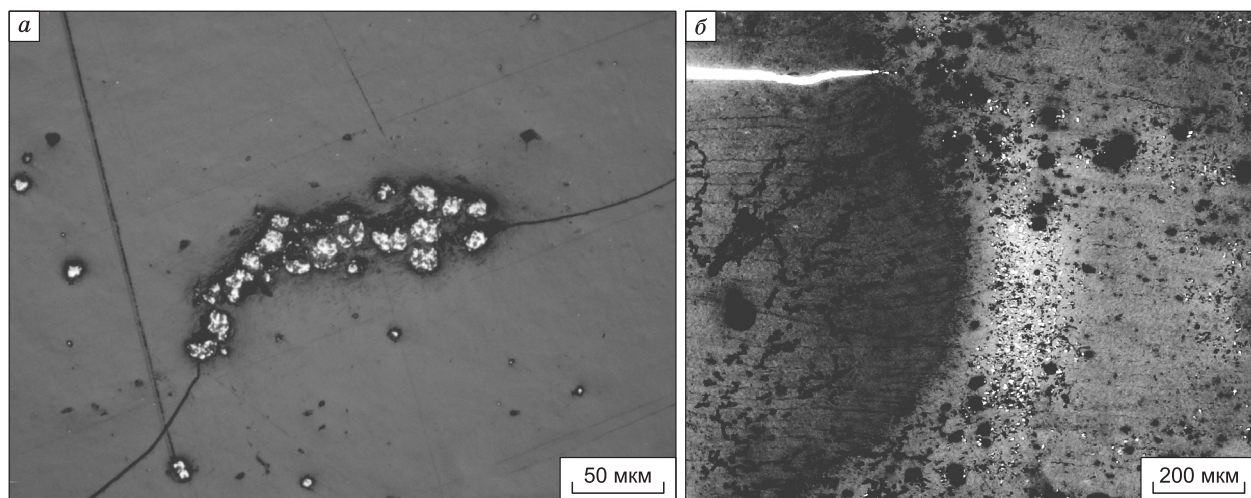
*a* — мелкие и крупные, *б* — весьма крупные.



**Рис. 4. Микрофотографии образцов лигнита в проходящем свете.**

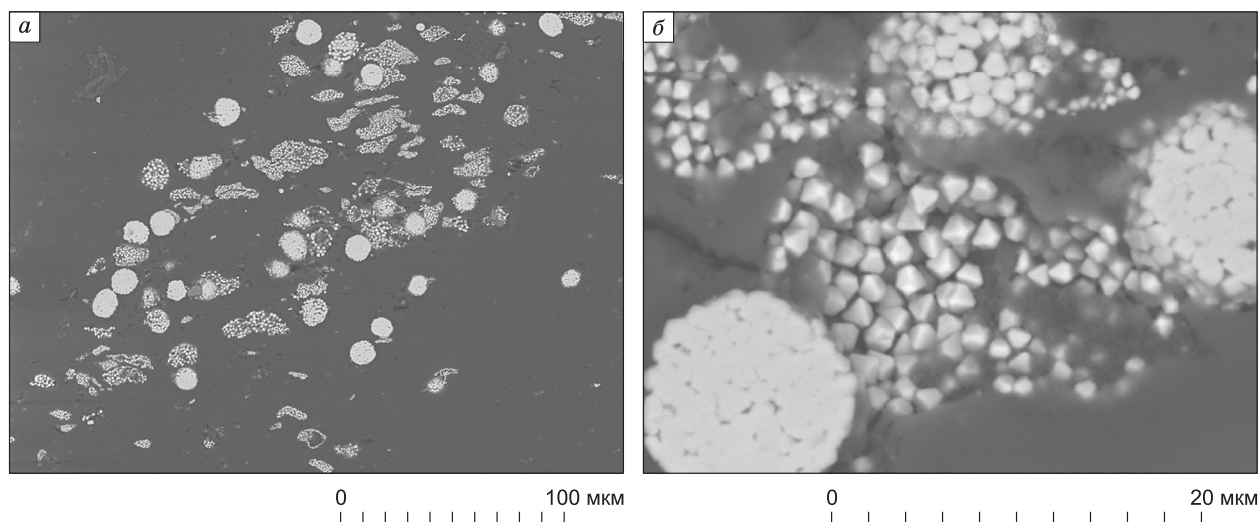
*a* — волнообразные формы строения клеточного полотна; *б* — пилообразное строение отдельных клеточных волокон; *в* — микроскладчатость; *г* — зона сжатия клеточной структуры с дальнейшим ее сдвигом относительно границы годичных колец.

зывать 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, и, возможно, Ti, формирующих оторочки по краям обломков лигнитов. Увеличение содержания привнесенных элементов, скорее всего, приводит к увеличению зольности лигнитов. На данный момент вопрос о составе и генезисе гидротермальных минерализованных растворов окончательного решения не имеет и требует детального изучения.



**Рис. 5. Франкоидальный пирит в образцах лигнита в отраженном (а) и проходящем свете (б).**

а — отдельные включения франкоидального пирита (белый) и его агрегаты; б — пиритовая минерализация в клеточной структуре лигнита.



**Рис. 6. Распределение агрегатов франкоидального пирита в лигните (а); кристаллы пирита и их агрегаты, слагающие отдельные франкоиды (б).**

С целью верификации предложенного механизма сорбции германия на углефицированные древесные обломки проведены исследования золы после их сжигания.

На рис. 10 показана диаграмма, на которой отражена взаимосвязь между содержаниями германия в лигните и его зольностью.

Установлено, 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, приведшее к увеличению зольности лигнитов.

В ходе гидротермального преобразования лигнитов в пустотах и зонах разуплотнения сформировалась пиритовая минерализация, имеющая явное аутигенное происхождение. Это, в свою очередь, подтверждает гипотезу о вторичных изменениях углефицированных древесных обломков в процессе гипер-



**Рис. 7. Распределение германия и других элементов-примесей в поперечном срезе крупного (140×55 мм) целостного фрагмента лигнита.**

генного метасоматоза, протекающего в слаболитифицированных песчаниках, вмещающих германиеносные лигниты.

Геохимическими исследованиями рудовмещающих отложений выявлены особенности распределения химических элементов, указывающие на вторичные гидротермальные преобразования в разрезе осадочных пород детально изученного участка Серчанского месторождения.

Установлено, что распределение германия и элементов-примесей (Pb, Zn, Fe, Cu и Ti) неоднородно (см. рис. 8). Максимальные концентрации элементов 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 слаболитифицированных песчаниках в центральной части исследуемого участка.

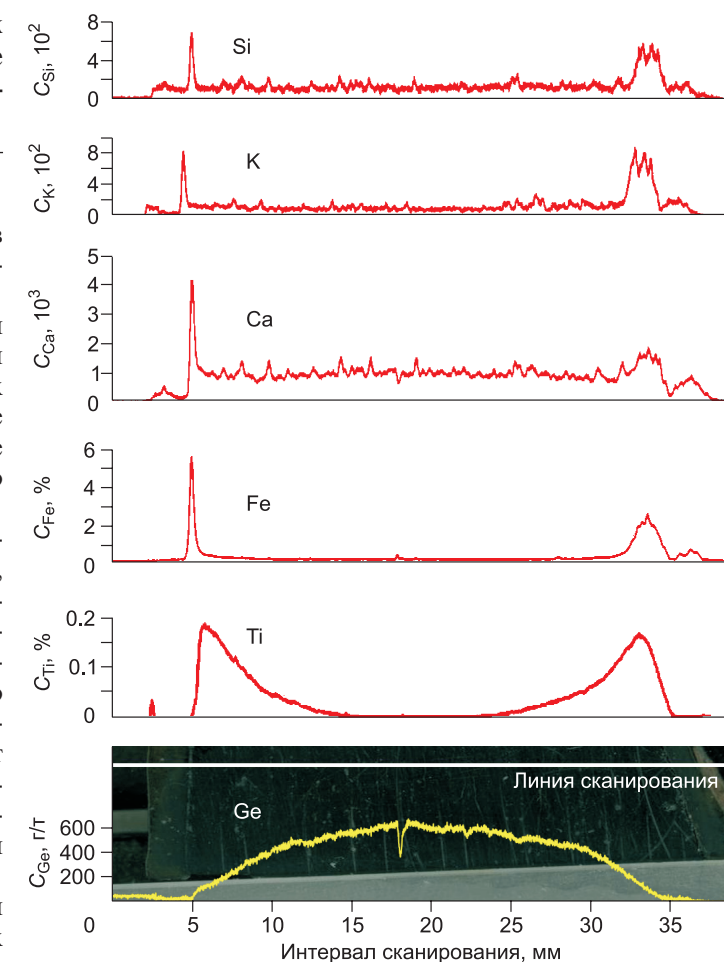
Германий в контурах рудных тел и вмещающих их слаболитифицированных песчаниках распределен относительно равномерно. Небольшое его увеличение отмечается в подошве пласта, в контуре рудного тела, где отмечается максимальное скопление обломков углефицированных деревьев.

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

Из особенностей распределения элементов по простиранию рудовмещающего горизонта следует отметить следующие. Повышенные концентрации серебра устойчиво проявлены на всем протяжении слоя слаболитифицированных песчаников (см. рис. 8). К песчаникам также приурочены повышенные содержания циркония, преимущественно в приподошвенной части пласта.

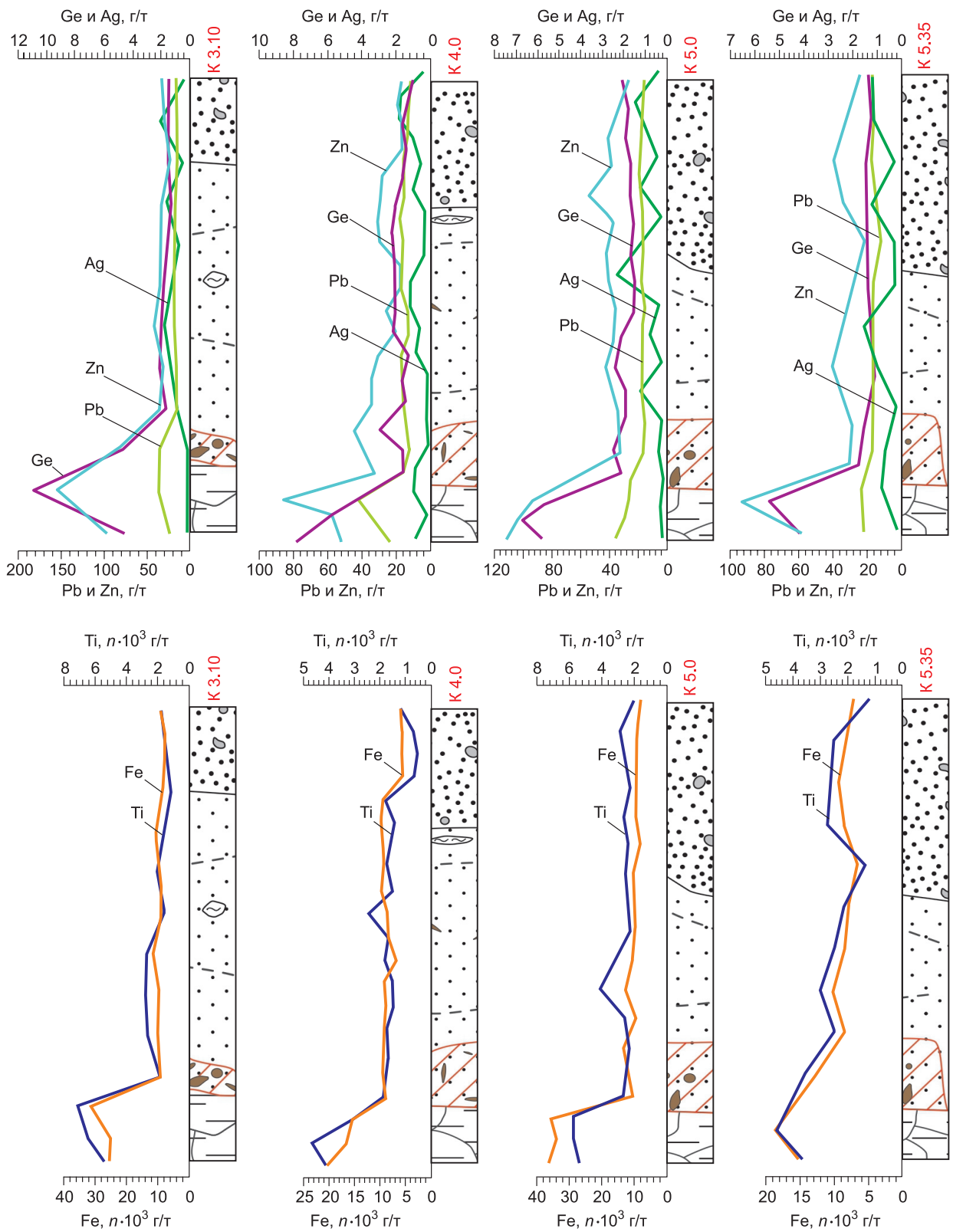
Распределения K, Ba, Ca и Sr в разрезе и по простиранию терригенных образований характеризуются высокой неоднородностью (см. рис. 9). Установлено, что повышенные концентрации калия и бария характерны преимущественно для центральной части и отчасти западного фланга изученного участка. Геохимические поля кальция и стронция имеют обратную с ними пространственную корреляцию — максимумы их концентраций выявлены на флангах участка.

Установленные геохимические особенности терригенных образований, а именно, ярко выраженная неоднородность содержаний германия и других элементов-примесей по разрезу и по простиранию осадочной толщи, скорее всего, свидетельствуют об активности гидротермальных растворов, проявившейся на начальной стадии диагенеза. Присутствие фрамбоидального пирита в лигните указывает на то, что преобразования протекали при температурах около 100—150 °С [Кизильштейн, 1969; Кизильштейн, Минаева, 1972] при высокой активности железобактерий. С железобактериями также можно связывать наличие пленок и стяжений лимонита в рудовмещающем горизонте.



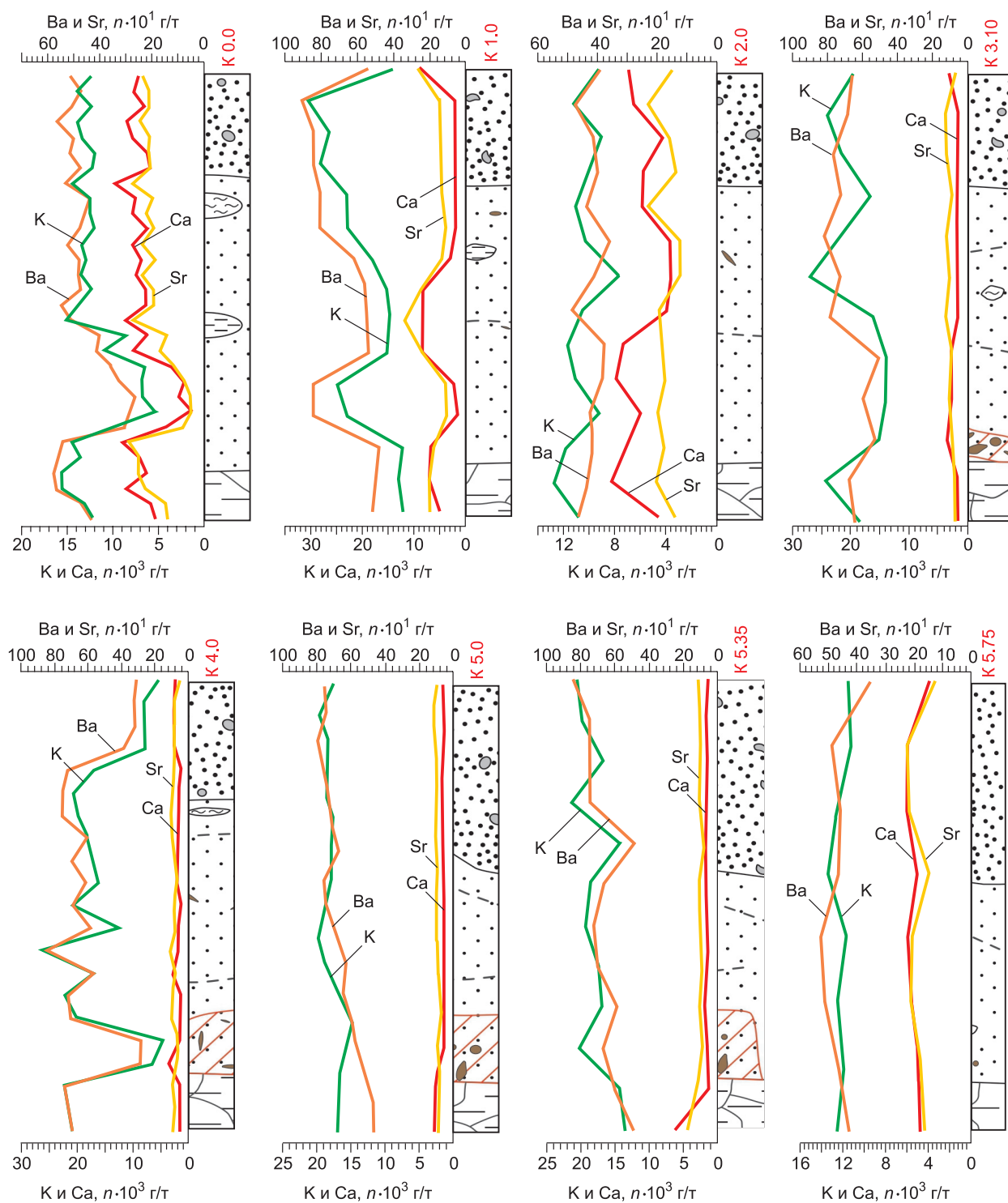
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выявленных геолого-геохимических особенностей германиеносных лигнитов можно сделать вывод, что их формирование происходило в несколько этапов, протекающих в определенных фациальных и геохимических условиях.



**Рис. 8.** Диаграммы распределения германия, серебра, титана и железа в разрезе осадочных пород детально изученного участка Серчанского месторождения.

В верхней части колонок приведены номера канав, расположение которых отображено на рис. 2. Усл. обозн. см. на рис. 2.



**Рис. 9. Диаграммы распределения калия, кальция, бария и стронция в разрезе осадочных пород детально изученного участка Серчанского месторождения.**

В верхней части колонок приведены номера канав, расположение которых отображено на рис. 2. Усл. обозн. см. на рис. 2.

На этапе осадконакопления сформировалась пологозалегающая толща мел-палеогеновых обломочных отложений Касской впадины, в которой накапливались древесные остатки (стволы, ветки и т.п.) в виде пластовых залежей. Отложения формировались в условиях гумидного климата, благоприятного для произрастания влаголюбивой древесной растительности на значительных площадях. Накопление

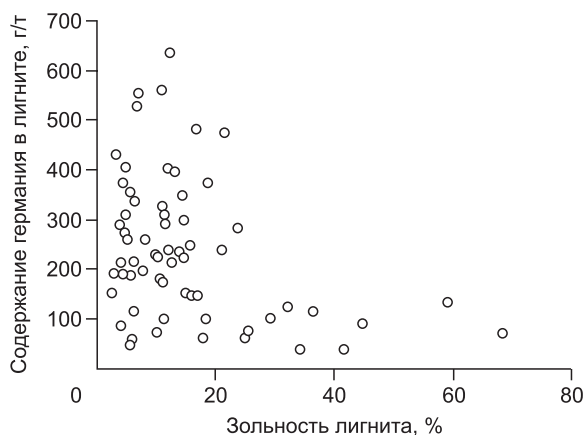


Рис. 10. Диаграмма зависимости содержаний германия в лигните и его зольности ( $n = 63$ ).

обломочного материала лигнитоносного горизонта происходило в аллювиально-озерных фациях в спокойной тектонической обстановке, способствующей образованию аккумулятивных равнин с густой речной системой и обилием озер.

В процессе уплотнения и диагенеза осадков погребенные фрагменты ископаемых деревьев углефицировались, приобрели уплощенную форму и деформировались с образованием трещин и микроскладчатых структур годичных колец. Вероятно, на начальной

стадии диагенеза происходило формирование оруденения в результате сорбции германия древесными обломками из растворов, дренирующих лигнитоносный горизонт.

Возможным источником германия в лигнитах Касской впадины могли быть рудные объекты Енисейского кряжа. В пределах его западного склона, примыкающего к отложениям впадины, выявлено большое число германиеносных колчеданно-полиметаллических месторождений и проявлений, которые могли являться источником редких металлов. В число таких объектов входит уникальное Горевское месторождение с повышенными концентрациями германия в руде от 18 до 159 г/т, рудопроявления Тенегинского рудного поля с содержанием Ge до 200 г/т и другие полиметаллические месторождения. Вышеуказанные объекты подвергались процессам выветривания и эрозии, в результате которых был сформирован обломочный материал, переносившийся в бассейны осадконакопления, в том числе в Касскую впадину, расположенную в 40—50 км западнее. Лигниты являлись основными сорбентами германия и обусловили его промышленные концентрации.

На заключительном этапе формирования германиевого месторождения происходило преобразование лигнитов, проявившееся в выносе германия из краевых частей обломков углефицированных деревьев и привносе Si, Ca, K, Fe, Ti, с образованием высокозольных оторочек. Диагенетические гидротермальные преобразования лигнитов протекали при участии железобактерий и сопровождалась образованием сульфидной минерализации в виде фрамбоидального пирита и скоплений лимонита.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ, правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта № 16-43-240719.

#### ЛИТЕРАТУРА

Гамов М.И., Левченко С.В., Рылов В.Г., Рыбин И.В., Труфанов А.В. Закономерности формирования и перспективы комплексного использования металлоносных углей Восточного Донбасса // Геология и геофизика, 2016, т. 57 (8), с. 1475—1485.

ГОСТ 11022-95. Межгосударственный стандарт. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. М., Стандартинформ, 2006, 8 с.

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

Еханин А.Г. Проблемы германиеносности углей и лигнитов южной части Тунгусского бассейна // Сырьевые ресурсы Нижнего Приангарья. Красноярск, Дирекция Федеральной целевой программы освоения Нижнего Приангарья в Красноярском крае, 1997, с. 49—51.

Кизильштейн Л.Я. К вопросу о происхождении фрамбоидальных форм пирита // Изв. АН СССР, сер. геол, 1969, № 5, с. 61—68.

Кизильштейн Л.Я., Минаева Л.Г. Происхождение фрамбоидальных форм пирита // Докл. АН СССР, 1972, т. 206, № 5, с. 1187—1189.

Макаров В.А., Подкопаев О.И., Козьмин Д.Г., Найдко В.И., Шиманский А.Ф., Копыткова С.А. Лигниты среднего течения р. Енисей и перспективы их использования для производства германия // Журнал СФУ. Техника и технология. 2014, т. 7, № 7, с. 862—871.

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

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

**Подкопаев О.И., Балакчина Е.С., Лосев В.Н., Копыткова С.А., Кулагин В.А., Шиманский А.Ф.** Разработка методики определения редкоземельных элементов в золе лигнитов // Журнал СФУ. Техника и технология. 2016, т. 9, № 8, с. 1238—1246.

**Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Германий в углях. Сыктывкар, Коми НЦ УрО РАН, 2004, 216 с.

**Vykhovsky L.Z., Potanin S.D.** Geology-industrial types of rare-metal deposits / Mineral products. Geological-and-economic series, № 28. М., VIMS Publishing House, 2009, 157 p.

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

**Fors Y., Grudd H., Rindby A., Bornmalm L.** X-ray fluorescence for cultural heritage: scanning biochemical fingerprints in archaeological shipwrecks // Spectrosc. Eur., 2015, v. 27, № 1, p. 11—13.

**Frenzel M., Ketris M.P., Gutzmer J.** On the geological availability of germanium // Miner. Deposita, 2014, v. 49, p. 471—486.

**Höll R., Kling M., Schroll E.** Metallogenesis of germanium — A review // Ore Geol. Rev., 2007, v. 30, p. 145—180.

**Li J., Zhuang X., Querol X.** Trace element affinities in two high-Ge coals from China // Fuel, 2011, v. 90, № 1, p. 240—247.

**Shifeng D., Liu J., Ward C.R., Hower J.C., Xie P., Jiang Y., Hood M.M., O’Keefe Jennifer M.K., Song H.** 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 // Ore Geol. Rev., v. 71, 2015a, p. 318—349.

**Shifeng D., Seredin V., Ward C.R., Iang J., Hower J.C., Song X., Jiang Y., Wang X., Gornostaeva T., Li X., Liu H., Zhao L., Zhao C.** Composition and modes of occurrence of minerals and elements in coal combustion products derived from high-Ge coals // Int. J. Coal Geol., 2015b, v. 152, p. 19—46.

*Рекомендована к печати 26 июля 2018 г.  
В.Н. Шарипова*

*Поступила в редакцию 27 февраля 2017 г.,  
после доработки — 9 июля 2018 г.*