

УДК 543.51:553.96

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА КАК ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ КАОЛИНИТА ТОНШТЕЙНОВ, КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ И АРГИЛЛИЗИТА

Блохин Максим Геннадьевич¹,
blokhin@fegi.ru

Арбузов Сергей Иванович^{2,1},
siarbuzov@mail.ru

Чекрыжов Игорь Юрьевич¹,
chekr2004@mail.ru

¹ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью достоверной оценки природных условий формирования различного и разновозрастного экзогенного и эндогенного гидротермального оруденения. Использование такого мощного и современного инструмента надежной идентификации условий минералообразования, как анализ изотопного состава кислорода $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и водорода D/H глинистых минералов, с учетом комплекса геохимических исследований, позволяет определить условия образования аргиллизированных пород и разработать возможные модели формирования часто связанного с ними различного оруденения.

Цель: исследовать изотопные отношения кислорода и водорода $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H в пробах разного по природе каолинита для установления отдельных факторов физико-химических условий его формирования, влияющих на изотопный состав изучаемых образцов.

Объекты: каолиниты разного возраста и происхождения из Сибири и Дальнего Востока России, а также из Англии и США: из кор выветривания гранитов, аргиллизированных вулканических пеплов (тонштейнов) из угольных пластов, каолинит-сметитового гидротермального аргиллизита, развитого по вулканическому стеклу.

Методы. Проведено высокотемпературное разложение образцов в вакуумных условиях для выделения из них воды с последующим ее разложением для получения водорода. Выделение из проб кислорода было сделано при помощи лазерной методики фторирования. Определение изотопных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H было выполнено методом изотопной масс-спектрометрии. Обработка полученных результатов была проведена с использованием методов математической статистики.

Результаты. Получены значения изотопных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H для образцов каолинита кор выветривания, отобранных на бурогольных месторождениях Приморского края, каолинита из тонштейнов Возновского бурогольного месторождения Приморья, Кузнецкого, Минусинского и Иркутского угольных бассейнов Сибири, каолинита из тонштейна угольного пласта Фаер Клэй в восточном Кентукки США и тонштейна шахты Эйджкрофт в Ланкашире на северо-западе Англии, а также гидротермального аргиллизита Краскинского проявления перлита (Приморье). С использованием полученных данных рассчитаны температуры кристаллизации изучаемых каолинитов, которые хорошо согласуются с результатами косвенных оценок условий их формирования и преобразования в диа- и катагенезе другими методами. Результаты исследования позволили оценить отдельные показатели (в первую очередь, температуру) физико-химических условий образования каолинитов, состав и свойства подземных и поверхностных вод, участвующих в процессе формирования каолинитов. Получила подтверждение гипотеза о природе образования редкометального оруденения на германий-угольном месторождении Спецугли. Показано влияние степени угольного метаморфизма и условий углеобразования на изотопные отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H в каолинитах из вулканогенных тонштейнов.

Ключевые слова:

Каолинит, тонштейны, коры выветривания, гидротермальные аргиллизиты, изотопы кислорода и водорода, изотопная масс-спектрометрия.

Введение

Значения изотопных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H таких химических элементов, как кислород и водород, позволяют установить источники вещества и физико-химические условия образования глинистых минералов [1–3]. Эти минералы, образующиеся при разных температурах в эндогенных, экзогенных и, возможно, гибридных условиях, содержат в своем составе кислород и водород и пригодны для изотопных исследований и дальнейших разноплановых палеорекострукций, в том числе геохимических: установление

вещественного состава источника, определяющего особенности состав глинистых минералов, выявление обстановок миграции и седиментации вещества в рудных системах, оценку состава и свойств водного флюида в процессах гидротермальной деятельности, метаморфизма и метасоматизма [4, 5]. В ряде работ отношения стабильных изотопов $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H в глинистых минералах применялись для геотермометрии [6–8] или палеоклиматических исследований [9–11]. Глины обычно формируются в изотопном равновесии с компонентами окружающей среды и, следовательно,

имеют изотопный состав и определенные отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H, отражающие условия среды их образования. Согласно Х.П. Тэйлору [12], особую ценность представляют данные по изотопии экзогенных третичных глин и глин кор выветривания, так как они не подвергаются изотопному обмену при температурах до 100–150 °С и не приходят к изотопному равновесию с подземными водами, несмотря на взаимодействие с ними на протяжении тысяч лет, что позволяет применять анализы по изотопному составу таких минералов для характеристики процессов гидротермального изменения пород. Изотопная сигнатура, наследуемая от воды и формирующаяся в процессе выветривания горных пород и слагающих их минералов, является также отражением климатических условий во времени [13].

На величины изотопных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H в глинистых минералах влияют также палеогеографические условия их образования. Так, глинистые минералы, которые кристаллизовались или претерпели пост-формационный изотопный обмен с участием пресных вод, имеют $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H отношения меньше, чем те минералы, чей изотопный состав был сформирован в условиях влияния морской среды [14].

В данной работе исследуются соотношения изотопов кислорода и водорода ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H), входящих в структуру природных глинистых минералов, преимущественно каолинитов, отличных по возрасту и условиям образования: из низкотемпературных кор выветривания по гранитам и андезитам; из каолинизированных вулканических пеплов угольных пластов – тонштейнов; из каолинит-сметитового аргиллизита, образованного по вулканическому стеклу в результате гидротермальных поствулканических процессов.

Изучение изотопии таких разнородных каолинитов позволит уточнить ряд особенностей физико-химических условий их образования: температуру, состав и свойства подземных и поверхностных вод, участвующих в процессе формирования каолинитов.

Материалы исследования

В работе исследовались пробы (табл. 1, рис. 1) каолинита кор выветривания, отобранные на буровых месторождениях Приморского края, таких как Павловское, участок Спецугли (*пробы СУ-1-18, СУ-2-18, СУ-60-19 и СУ-62-19*) и участок Павловский-2 (*пробы ПАВ-2-1-20, ПАВ-2-2-20 и ПВ-1-18*), а также проба смешанного каолинит-монтмориллонитового состава, выделенная из аргиллизита (гидротермально-метасоматической породы, формирующейся при температуре 50–250 °С), отобранного на Краскинском проявлении вулканических стекол (проба 1060) в Приморье. Каолинит тонштейнов из угольных месторождений представлен пробами из Возновского месторождения Приморского края (*проба 1058-Т*), Харанорского месторождения Забайкальского края (*проба Хар-15-21*), Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна (*проба Аз-64-18*) и Черногорского месторождения Минусинского угольного бассейна (*проба Ч-12-15*), а также пробами каолинита из тонштейна угольного пласта Фаер Клэй в восточ-

ном Кентукки США (*проба FC-1*) и тонштейна Шарлтон Маск месторождения Йоркшир на северо-западе Англии (*проба SP-1*).

Пробы из Павловского бурового месторождения (участки Спецугли и Павловский-2) представляют собой: каолинит из коры выветривания по граниту фундамента (*пробы СУ-1-18, ПАВ-2-2-20 и ПВ-1-18*), каолинит развитый по андезиту из дайки, секущей гранитный фундамент (*пробы СУ-2-18 и ПАВ-2-1-20*), каолинит из выветрелого гранита (*проба СУ-62-19*) и выветрелого андезита (*проба СУ-60-19*). Возраст гранитов, даек и пепловых горизонтов, перекрывающих угленосные отложения, составил: граниты – верхний ордовик (448 млн лет), дайки – верхняя пермь (263 млн лет), а пеплы, перекрывающие угленосные отложения, – верхний олигоцен (25 млн лет) [15]. Возраст изученной каолиновой коры выветривания, предположительно, – эоцен-олигоцен, и, скорее всего, совпадает с возрастом углей, т. е. незначительно древнее пеплов (≈ 30 –40 млн лет).

Детальные геолого-геохимические исследования Павловского месторождения, а также отдельных его участков, были проведены многими авторами за прошедшие несколько десятилетий [16–24 и др.]. Однако анализы стабильных изотопов (С, О, Н) были представлены для глинистых минералов буровых месторождений Южного Приморья, в том числе и для Павловского, до этого лишь в одной работе [25].

Подробное изучение Павловского месторождения (участок Спецугли), с учетом исследований, выполненных ранее, для установления особенностей и условий образования в нем комплексного редкометалльного оруденения было освещено в публикации С.И. Арбузова с соавторами [15]. В этой работе была обоснована гипергенная природа формирования редкометалльного оруденения в углях, связанного с образованием коры выветривания по рудоносным породам фундамента и обрамления угленосной впадины. Проведенные нами изотопные определения, рассматриваемые в данной работе, по сути продолжают и дополняют это исследование.

Проба 1058-Т была отобрана из тонштейна Возновского бурового месторождения в Приморье, из которого была получена мономинеральная фракция каолинита. Геологическое описание месторождения приведено в работе [26]. На месторождении имеется 3 угольных пласта: «Верхний», «Средний» и «Нижний». Изучаемая проба представлена каолинитом из тонштейна пласта «Верхний». Источником пирокластического материала для образования тонштейнов послужили вулканические извержения в эоцен-олигоценный период. Исходная пирокластика исследуемого тонштейна по составу относится к субщелочной базальтоидной группе. Минеральный состав тонштейна представлен преимущественно каолинитом.

Геологическая и геохимическая характеристика тонштейна Харанорского бурового месторождения (Забайкальский край), условия и методика его опробования приведены в работе [27]. Исследуемая *проба Хар-15-21* является представительной для всего прослая тонштейна из угольного пласта Новый-1а.

Таблица 1. Реестр исследуемых проб
Table 1. Register of tested samples

Месторождение Field	Пробы Samples	Исходный материал Raw material	Минеральная составляющая Mineral component	Тип углей, вмещающих тонштейны или перекрывающих коры выветривания Type of coal enclosing tonsteins or overlying weathering crusts	Возраст* Age*	Палеогеографические условия угленакопления Paleogeographic conditions of coal accumulation
Павловское, участок Павловский-2, Приморский край Pavlovskoe, Pavlovsky-2 section, Primorsky region	ПАВ-2-1-20, ПАВ-2-2-20 и ПВ-1-18	Кора выветривания Weathering crust	Каолинит Kaolinite	Бурые, марка 1Б-2Б Brown, grade 1B-2B	Палеогеновый (кора выветривания) Paleogene (weathering crust)	Континентальные Continental
Павловское, участок Спецугли, Приморский край Pavlovskoe, Spetsugli section, Primorsky region	СУ-1-18, СУ-2-18, СУ-60-19 и СУ-62-19					
Возновское, Приморский край Voznovskoe, Primorsky region	1058-Т	Тонштейн Tonstein	Каолинит Kaolinite	Бурые, марка 3Б Brown, grade 3B	Палеогеновый (уголь) Paleogene (coal)	
Харанорское, Читинская область Kharanorskoe, Chita region	Хар-15-21			Бурые, марка 2Б Brown, grade 2B	Нижнемеловой (уголь) Lower Cretaceous (coal)	
Азейское, Иркутская область Azeiskoe, Irkutsk region	Аз-64-18			Бурые, марка 3Б Brown, grade 3B	Юрский (уголь) Jurassic (coal)	
Черногорское, респ. Хакасия Chernogorskoe, Republic of Khakassia	Ч-12-15	Аргиллит Argillite	Каолинит и монтмориллонит Kaolinite and montmorillonite	Каменные, марка Д Hard coal, grade D	Среднекарбонный Middle Carboniferous	
Аппалачское, восточный Кентукки, США Appalachian, eastern Kentucky, USA	FC-1			Каменные, марка Г-Ж Hard coal, grade G-ZH	Среднекарбонный (тонштейн 315–317 млн лет) Middle Carboniferous (tonstein 315–317 Ma)	Прибрежно-морские Coastal-marine
Ланкашир, северо-западная Англия, Великобритания Lancashire, North West England, UK	SP-1			Каменные, марка Г Hard coal, grade G	Среднекарбонный Middle Carboniferous	
Краскинское, Приморский край Kraskinskoe, Primorsky region	1060	Аргиллит Argillite	Каолинит и монтмориллонит Kaolinite and montmorillonite	–	Палеогеновый Paleogene	Континентальные Continental

*Примечание: предполагаемый возраст содержащих каолинит пород (возраст каолинита).

*Note: estimated age of kaolinite-bearing rocks (age of kaolinite).

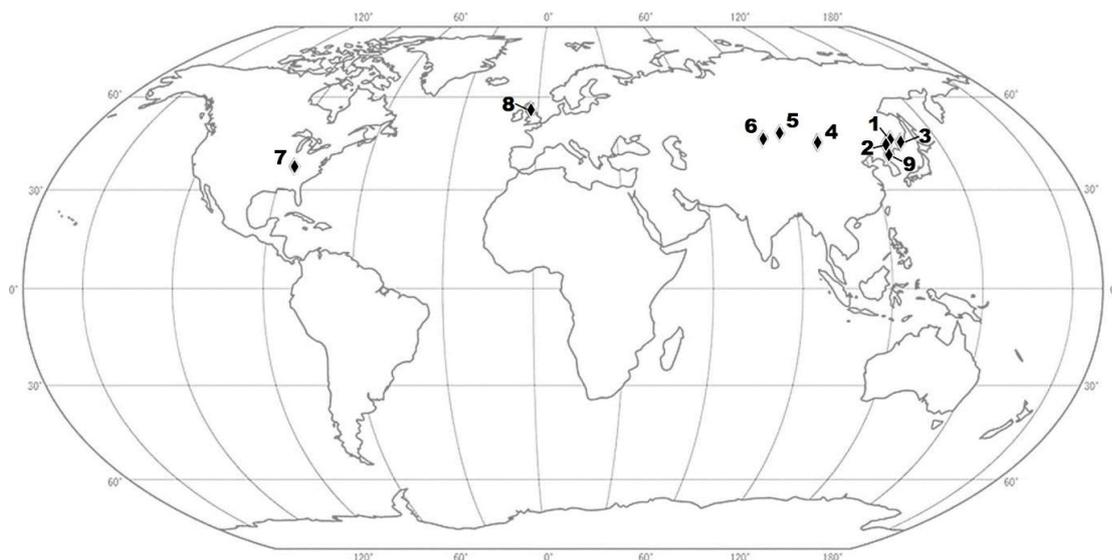


Рис. 1. Карта-схема расположения изучаемых месторождений: 1 – Павловское, участок Павловский-2, Приморский край; 2 – Павловское, участок Спецугли, Приморский край; 3 – Возновское, Приморский край; 4 – Харанорское, Читинская область; 5 – Азейское, Иркутская область; 6 – Черногорское, респ. Хакасия; 7 – Аппалачское, восточный Кентукки, США; 8 – Ланкашир, северо-западная Англия, Великобритания; 9 – Краскинское, Приморский край

Fig. 1. Map-scheme of the fields under study location: 1 – Pavlovskoe, Pavlovsky-2 section, Primorsky region; 2 – Pavlovskoe, Spetsugli section, Primorsky region; 3 – Voznovskoe, Primorsky region; 4 – Kharanorskoe, Chita region; 5 – Azeiskoe, Irkutsk region; 6 – Chernogorskoe, Republic of Khakassia; 7 – Appalachian, eastern Kentucky, USA; 8 – Lancashire, North West England, UK; 9 – Kraskinskoe, Primorsky region

Проведенные исследования позволили установить апопелловый генезис данного породного прослоя. Комплекс геолого-геохимической информации указывает на образование тонштейна из кислого щелочного (трахидацитового) вулканогенного материала в результате его преобразования в агрессивной среде торфяного болота, а также в последующем процессе диагенеза.

Проба Аз-64-18 представляет собой каолинит из тонштейна пласта II Азейского бурогоугольного месторождения Иркутского угольного бассейна. Месторождение приурочено к эрозионно-тектонической депрессии в палеозойских отложениях чехла Сибирской платформы. Возраст углей юрский. Один из основных выдержанных пластов месторождения, пласт II, располагается в черемховской свите. Пласт выдержан по простиранию и распространен в пределах месторождения повсеместно. Его мощность составляет в среднем ~6 м. Данный пласт содержит несколько тонштейнов. В одном из исследований [28] было выполнено U-Pb датирование акцессорных цирконов из этого тонштейна методом LA-ICP-MS. Полученный U-Pb возраст ≈ 187 млн лет, приходящийся на плинсбахский ярус, указал на период максимального накопления угля в Иркутском бассейне. Минералогическая геохимические данные свидетельствуют о кислом (риолитовом) составе исходного вулканогенного материала тонштейна. Это определяется наличием реликтовых полевых шпатов, зерен биотита и кристобалита, характерным набором акцессорных минералов (циркон, монацит) и геохимией тонштейнов, особенно элементов, считающихся инертными в процессе изменения первичной пирокластике [29, 30]. В минеральном составе тонштейна Аз-64-18 преобладают каолинит (93 %) и кварц (6,1 %).

Проба Ч-12-15 представлена каолинитом из тонштейна пласта Великан-I Черногорского месторождения Минусинского угольного бассейна. Основным минералом изученного тонштейна является каолинит (71,8 %). Также в нем присутствует кварц (12,3 %), клинохлор (8,2 %), доломит (4,2 %), примеси альбита и биотита. Значение титанового модуля (TiO_2/Al_2O_3) 0,023 для данного тонштейна позволяет отнести его к пирокластике среднего (андезито-дацитового) состава. В целом угольный пласт Великан-I сопоставляется с пластом 19 Бейского месторождения, возраст которого оценивается средним-поздним карбоном [31]. Более подробно минералогия и геохимия изучаемого тонштейна описана в работе [32].

Незначительные мощности тонштейнов Минусинского угольного бассейна, не превышающие 5 см, обычно не более 3 см, при значительном площадном распространении, отсутствие следов температурного воздействия на органическое вещество угля на контакте с пирокластикой позволяет предполагать достаточно дальний перенос пирокластического материала. Эти факты в сочетании с особенностями состава тонштейнов дают основание связать их накопление с вулканической активностью позднекаменноугольно-раннепермского возраста в северной и южной Монголии. Определенную роль могли сыграть и позднекар-

боновые-пермские вулканы, связанные с формированием Центрально-Азиатской рифтовой системы.

Угольный пласт Фаер Клэй Аппалачского бассейна позднекарбонового возраста в восточном Кентукки (США) был неоднократно описан в ряде исследований [33–41 и др.]. Его отличительной особенностью является наличие тонштейна, прослеженного по простиранию угольного пласта на большей его части. Данный тонштейн представлен в нашем исследовании *пробой FC-1*. Тонштейн, помимо характерного и преобладающего в таких образованиях каолинита, содержит множества реликтовых минералов, в том числе санидин, β -кварц, анатаз и идиоморфный циркон, что является убедительным доказательством его вулканического происхождения. Тонштейн представляет собой измененный и литифицированный вулканический пепел, сохранившийся в виде тонкого изохронного слоя, связанного с угольным пластом. Возраст пепла, определенный $^{40}Ar/^{39}Ar$ изотопным методом анализа семи образцов санидина из тонштейна, имеет среднее значение $310,9 \pm 0,8$ млн лет, что позволяет предположить, что это продукт крупномасштабного извержения высококремнистых риолитов, возможно, связанного с одним из герцинских гранитных плутонов в Пьемонте [42].

Важно отметить, что изучаемый тонштейн литостратиграфически находится между двумя частями широко развитой морской формации [43], что могло отразиться на изотопных отношениях $^{18}O/^{16}O$ и D/H глинистых минералов, входящих в его состав.

Образец SP-1 из угольной шахты Эйджкрофт в Ланкашире, на северо-западе Англии, относится к тонштейну Шарлстон Мак месторождения Йоркшир, который вместе с его аналогами является характерным примером фельзитового тонштейна. Этот тонштейн имеет среднекарбоновый возраст. Он состоит из почти мономинерального, хорошо упорядоченного каолинита. Изучение других минералов тонштейна, помимо каолинита, было проведено П.С. Лайонсом и соавторами в 1994 г. [44], и среди найденных первичных минералов железа был идентифицирован ильменит, вместе со вторичными диагенетическими минералами, такими как пирит, сфалерит, ксенотим, брукит и барит.

В Великобритании нет синхронных с этим этапом углеобразования вулканических пород кислого состава, с которыми можно было бы связать фельзитовый тонштейн. Вероятно, источник пепла располагался в Варисском орогенном поясе, простирающемся с востока на запад, что отчасти объясняет увеличение мощности слоя тонштейна и размера зерен к юго-востоку [45–47]. Вулканическое происхождение подтверждается, в первую очередь, реликтовыми вулканическими минералами, текстурно-структурными и геохимическими особенностями [48]. Латеральная непрерывность, реликтовые структуры и минералогия преобразованного вулканического вещества служат весомым доказательством этого происхождения.

Согласно литературным данным [49], было выявлено до 19 случаев трансгрессии в каменноугольных отложениях севера Англии, соответствующих гло-

бальным уровням максимального поднятия Мирового океана. Повышенные содержания таких химических элементов, как S и Cl, в углях Пеннинского бассейна, к которому относится изученный нами тонштейн, также указывают на влияние морской среды на процесс угленакопления.

Проба 1060, представленная каолинитом и монтмориллонитом, была отобрана из аргиллизита, развитого по перлиту из проявления вулканических стекол, приуроченного к эоценовому Краскинскому вулканическому комплексу, развитому на юге Приморья [50, 51].

Методы исследования

Предварительная подготовка проб к изотопному анализу состояла из истирания исходных проб и отмучивания глинистой фракции. Затем глинистая фракция высушивалась, ее минеральный состав, показавший преимущественное преобладание в составе каолинита, уточнялся с помощью рентгеноструктурного анализа. Для рыхлых проб из кор выветривания гранитов проводилась предварительная расситовка с целью удаления зерен кварца из основной глинистой массы.

Определение изотопных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H было проведено в лаборатории стабильных изотопов ЦКП «Приморский центр локального элементного и изотопного анализа» Дальневосточного геологического института ДВО РАН, г. Владивосток.

Подготовка образцов к масс-спектрометрическому измерению изотопного состава кислорода была проведена лазерным методом фторирования [52]. Лазерная система MIR 10-30 (New Wave Research, USA) использовалась для разогрева проб и выделения кислорода из образцов в атмосфере пентафторида брома (BrF_5). Очистка выделенного кислорода производилась методом криогенного разделения, химическим методом с использованием KBr и хроматографическим методом на капиллярной колонке MOLSIV (длина 25 м, внутренний диаметр 0,32 мм, рабочая температура 40 °C). Изотопный состав кислорода был измерен на изотопном масс-спектрометре Thermo Scientific MAT 253 (Германия), работающем в режиме постоянного потока гелия. Измерения были выполнены относительно лабораторного стандартного газа O_2 , калиброванного по международному стандарту NBS-28 и стандарту гранат UWG-2. Результаты измерений представлены в общепринятой форме: $\delta = (R_{\text{образец}}/R_{\text{стандарт}} - 1)$ и выражены в (‰), где $R_{\text{образец}}$ и $R_{\text{стандарт}}$ – это отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в образце и стандарте, соответственно. Вес анализируемых образцов ~1 мг. Результаты измерений $\delta^{18}\text{O}$ даны в отношении к международному стандарту VSMOW.

Изотопный анализ водорода OH-содержащих минералов был выполнен в вакуумных условиях [53]. Образцы прогревали при 200 °C в кварцевых реакторах для удаления адсорбированных газов и воды. После чего при температуре 1200 °C была выделена структурная вода из минералов и собрана в ловушке при температуре жидкого азота. Очистка воды от примесных газов проводилась методом криогенного разделения. Выделение водорода из воды было сле-

дано по стандартной методике ее разложения на хром с использованием H/Device Thermo Finnigan (Германия). Измерение изотопного состава водорода δD было проведено на изотопном масс-спектрометре Thermo Finnigan MAT 253 (Германия) с использованием двойной системы напуска. Навеска анализируемого образца определялась из расчета выделения ~1 мкл воды из гидроксилсодержащих минералов. Сходимость анализов δD (1σ) составила 1,5 ‰, $n=5$. Калибровка метода была проведена по международным стандартам VSMOW, SLAP.

Результаты исследования и их обсуждение

Для интерпретации полученных данных была построена специальная диаграмма [1–3] (рис. 2), отражающая базовые поля и линии, соответствующие изотопным отношениям для метеорных, магматических и метаморфических вод, а также глинистых минералов группы каолинита, образованных как гидротермальными процессами, так и процессами выветривания. Разброс точек вокруг линий в первую очередь отражает различие температур формирования минералов, но есть и ряд других факторов, способных вызвать это отклонение. К ним можно отнести образование глин в пределах профиля выветривания с участием вод с измененным изотопным составом, например, содовых вод, для которых наблюдается положительный «кислородный сдвиг» [54]. Также положение точек может определяться континентальными либо прибрежно-морскими условиями минералообразования в связи с более «легким» изотопным составом метеорных вод по сравнению с океаническими.

К тому же взаимодействие океанических вод с горячими магматическими породами (в данном случае исходный пирокластический материал тонштейнов) вызывает обеднение кислорода магматических пород изотопом ^{18}O и последующее обогащение им вод, т. е. приводит к «изотопному сдвигу кислорода в водах» [12].

Изотопные составы изученных проб (табл. 2) Павловского бурогоугольного месторождения расположились вдоль линии каолинита, образованного в условиях выветривания горных пород. Для кислорода величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (‰) составили от 11,9 до 13,4 для участка Спецугли и от 13,0 до 13,5 для участка Павловский-2. Для водорода $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ (‰) – от –129,7 до –127,0 и от –125,5 до –115,3, соответственно. Незначительно утяжеленный кислород, в частности для проб CV-60-19 и CV-62-19, может быть следствием влияния на изотопный состав исходного вещества гранита и андезита.

Для германий-угольного месторождения Спецугли до недавнего времени существовало несколько гипотез его образования: гипергенная и гидротермально-осадочная [15–24]. Проведенное нами изотопное исследование подтвердило гипергенный характер образования рудоносных кор выветривания как источника редких металлов. Экзогенная природа каолинитов, развитых по гранитам и сланцам фундамента Павловской площади в пределах Абрамовского месторождения была также ранее показана В.П. Нечаевым с соавторами [25].

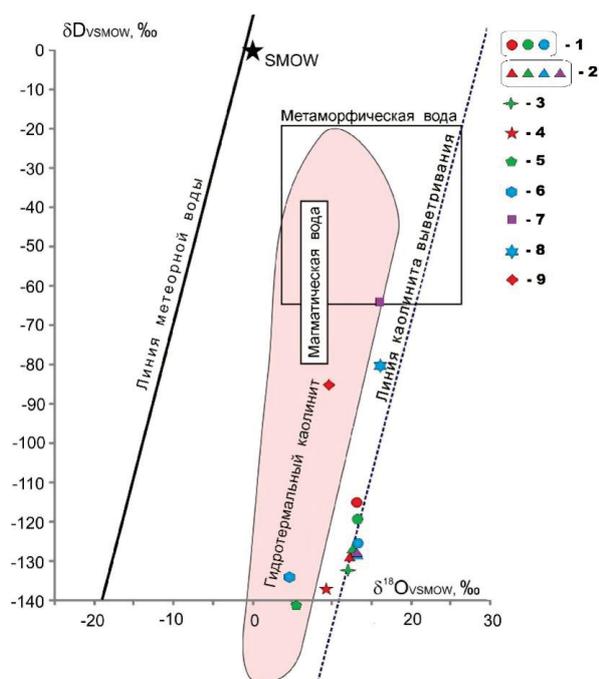


Рис. 2. Дискриминационная диаграмма [25] $\delta^{18}\text{O}$ - δD проб каолинита изученных месторождений: 1 – Павловское, участок Павловский-2, Приморский край; 2 – Павловское, участок Спецугли, Приморский край; 3 – Возновское, Приморский край; 4 – Харанорское, Читинская область; 5 – Азейское, Иркутская область; 6 – Черногорское, респ. Хакасия; 7 – Аппалачское, восточный Кентукки, США; 8 – Ланкашир, северо-западная Англия, Великобритания; 9 – Краскинское, Приморский край (каолинит с монтмориллонитом)

Fig. 2. Discrimination diagram [25] $\delta^{18}\text{O}$ - δD of kaolinite samples from studied fields: 1 – Pavlovskoe, Pavlovsky-2 section, Primorsky region; 2 – Pavlovskoe, Spetsugli section, Primorsky region; 3 – Voznovskoe, Primorsky region; 4 – Kharanorskoe, Chita region; 5 – Azeiskoe, Irkutsk region; 6 – Chernogorskoe, Republic of Khakassia; 7 – Appalachian, eastern Kentucky, USA; 8 – Lancashire, North West England, UK; 9 – Kraskinskoe, Primorsky region (kaolinite and montmorillonite)

Таблица 2. Изотопные составы $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ и $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ и расчётная температура кристаллизации исследуемых каолинитов

Table 2. Isotopic compositions of $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ and $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ and calculated crystallization temperature of the studied kaolinites

Проба Sample	Исходный материал Raw material	Минерал Mineral	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	$\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$	T(K)	t(°C)
			‰			
ПАВ2-1-20	Кора выветривания Weathering crust	Каолинит Kaolinite	13	-115,3	297,05	23,90
ПАВ2-2-20			13,3	-119,4	293,61	20,46
ПВ-1-18			13,5	-125,5	289,68	16,53
СУ-1-18			11,9	-129,7	294,08	20,93
СУ-2-18			12,8	-127,0	291,75	18,60
СУ-60-19			13,4	-129,5	288,09	14,94
СУ-62-19	13,3		-128,2	289,13	15,98	
1058-T	Тонштейн Tonstein		12	-131,5	292,73	19,58
Хар-15-21			8,5	-136,9	305,13	31,98
АЗ-64-18			5,6	-140,6	317,19	44,04
Ч-12-15			4,8	-134,0	326,08	52,93
SP-1			16,1	-80,1	302,82	29,67
FC-1			15,6	-62,9	315,70	42,55
1060	Аргиллизит Argillisite	Каолинит с монтмориллонитом Kaolinite and montmorillonite	9,6	-86,6	332,70	59,55

Расчетная температура кристаллизации исследуемых каолинитов (табл. 2) из Павловского месторождения, полученная по уравнению [55]:

$$T(K) = \sqrt{\frac{3,04 \cdot 10^6}{\delta^{18}\text{O}_k - 0,125 \cdot \delta\text{D}_k + 7,04}} \quad (1)$$

где $\delta^{18}\text{O}_k$ – изотопный состав кислорода каолинита, а δD_k – изотопный состав водорода каолинита, составила от 15 до 24 °C, что соответствует значениям низкотемпературных процессов выветривания. Согласно данным Х.Г. Дилла [5], такие расчетные температуры по изотопным отношениям кислорода и водорода установлены для каолинов кор выветривания многочисленных месторождений мира.

Таким образом, подтвердилась ранее выдвинутая гипотеза, что формированию Павловского германий-угольного месторождения способствовало наличие

выступа гранитного фундамента в его центре со специфическим редкометалльным оруденением, развитием по нему каолиновой коры выветривания и благоприятным гидрорежимом в период торфонакопления [15].

На линии каолинита выветривания расположилась также проба 1058-T из тонштейна Возновского бурого угольного месторождения. Ее изотопный состав имеет значение $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}=12,0$ ‰ и $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}=-131,5$ ‰. Расчетная температура кристаллизации каолинита этой пробы невысокая, равна примерно 20 °C. Для самой пробы тонштейна значение титанового модуля $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0,002$, характер распределения РЗЭ относительно хондрита (рис. 3), невысокое суммарное содержание РЗЭ – 225 г/т и слабая отрицательная европиевая аномалия $\text{Eu}/\text{Eu}^*=0,81$ указывают на андезит-дацитовый состав исходного пирокластического материала данного тонштейна.

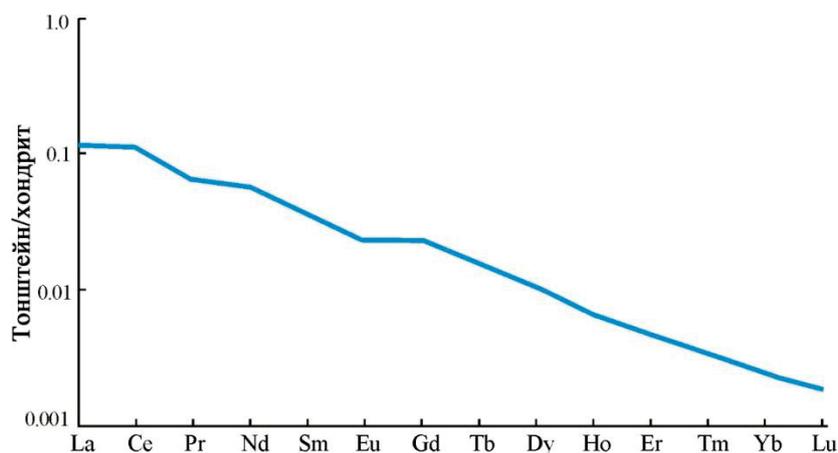


Рис. 3. Распределение РЗЭ в тонштейне 1058-Т. Нормировано на хондрит [56]
 Fig. 3. Chondrite-normalized REE patterns in the tonstein. Chondrite data from [56]

График распределения РЗЭ, нормированный на кларк в верхней континентальной земной коре, для пробы изучаемого тонштейна характеризуется М-типом кривой и наличием положительной европиевой аномалии (рис. 4). Такой тип кривой может указывать на гидрогенный механизм перераспределения РЗЭ.

Наличие положительной цериевой аномалии свидетельствует о возможном участии окислительных вод зоны гипергенеза в преобразовании первичных пеплов в каолиновый тонштейн. Подобный нормированный график распределения РЗЭ не характерен для тонштейнов мира.

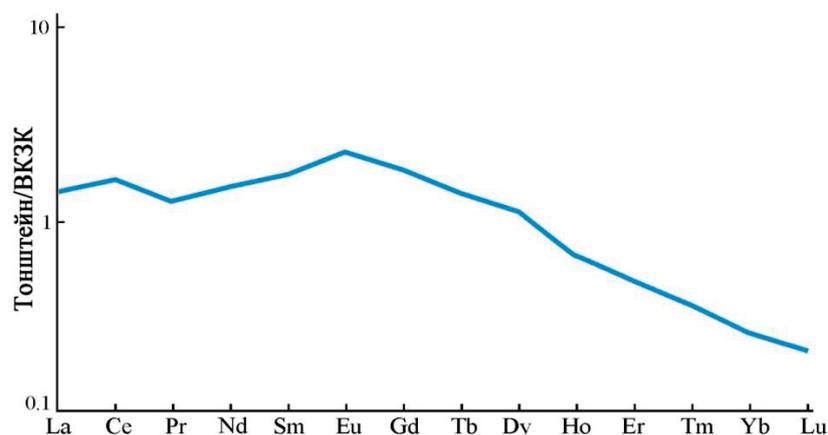


Рис. 4. Распределение РЗЭ в тонштейне 1058-Т. Нормировано на кларк в верхней континентальной земной коре (ВКЗК) [57]
 Fig. 4. Upper continental crust (UCC)-normalized REE patterns in the tonstein. UCC data from [57]

В целом специфика изотопного состава $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H возновского каолинита, возможно, обусловлена преимущественным участием метеорных вод в каолинитизации пирокластического материала и молодым (олигоценным) возрастом тонштейна. На основании большого массива данных Х.П. Тейлор показал, что каолины выветривания не подвергаются изотопному обмену при температурах до 100–150 °С и не приходят к изотопному равновесию с современными подземными водами, несмотря на длительное взаимодействие с ними [12]. Вероятно, каолинитизация пирокластического вещества тонштейна происходила в условиях поверхностного выветривания под влиянием пресных метеорных вод. Последующее погружение этих пород вместе с органическими отложениями с формированием углей было относительно кратковременным, и температуры их преобразования не превышали 50 °С. Этот вывод согласуется с молодым

(олигоценным) возрастом и низкой степенью метаморфизма углей месторождения.

Установлено, что коэффициенты распределения изотопов $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}=8,5\text{‰}$ и $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}=-136,9\text{‰}$ для пробы Хар-15-21 находятся между полем гидротермального каолинита и линией каолинита выветривания, что может указывать на несколько повышенный температурный режим условий их формирования (рис. 2). Расчетная температура кристаллизации каолинита, которая составила приблизительно 30 °С, подтверждает этот вывод. Эту температурную аномалию можно объяснить либо более теплыми климатическими условиями в меловой период в Забайкалье, чем условия формирования Возновского тонштейна в палеогене, либо формированием каолинита в стадию диагенеза, когда температура была незначительно повышена за счет геотермического градиента при погружении угольного пласта.

Пробы Аз-64-18 и Ч-12-15 каолинита из тонштейнов по величинам изотопных отношений кислорода и водорода попали в поле гидротермального (гипогенного) каолинита, что говорит о прогреве толщ (температуры образования каолинита составляют 44 и 53 °С соответственно) в процессе их формирования. Следствием прогрева является и высокая степень угольного метаморфизма. Угли Азейского бурого угольного месторождения имеют высокую для бурого угольных месторождений степень углефикации (марка ЗБ), а Черногорского относятся к каменным углям (марка Д). Изотопные составы данных объектов представлены в табл. 2.

Полученные нами изотопные данные для этих проб дополняют установленные ранее в результате геолого-геохимических исследований условия формирования угольных месторождений и подтверждают их. Отсутствие следов гидротермальной деятельности в угленосных отложениях Минусинского угольного бассейна отмечено в работе [58]. Для Азейского месторождения проведенные ранее исследования также отчетливо показали, что решающую роль в накоплении элементов-примесей в углях играет состав пород области питания бассейна угленакопления (петрофонд), наличие продуктов субсинхронного вулканизма, а также процессы гипергенного окисления угля [30].

Чрезвычайно легкий состав водорода (δD_{VSMOW} от -130 до -140 ‰) свидетельствует об участии метеорных вод в формировании каолинита тонштейнов из этих месторождений, а также тонштейнов Харанорского и Возновского месторождений, что, в свою очередь, указывает на континентальные условия углеобразования в этих осадочных бассейнах.

Значение изотопного состава для *пробы SP-1* $\delta^{18}O_{VSMOW}=16,1$ ‰ и $\delta D_{VSMOW}=-80,1$ ‰ находится между гидротермальным полем и линией выветривания, свидетельствуя о комбинированных условиях формирования. Повышенное значение $\delta^{18}O$ можно было бы рассматривать в качестве одного из критериев вовлеченности гидротермальных флюидов в процесс формирования угольного месторождения, что в свое время было, например, отмечено для месторождения Линканг (Китай) [59]. Однако предыдущие исследования [48] не указывают на гипогенный механизм формирования тонштейна SP-1. Скорее, высокие значения D/H и незначительно повышенные $^{18}O/^{16}O$ можно связать с морским влиянием на изучаемый угольный бассейн. Расчетная температура кристаллизации каолинита пробы SP-1 составила 32 °С. Это может быть связано как с особенностями климата этого периода, так и с формированием каолинита на стадии диагенеза. Более поздний прогрев с формированием каменных углей также мог привести к изменению изотопных отношений за счет изотопного обмена. Утяжеленный состав изотопов водорода и, в меньшей степени, кислорода, вероятно, связан с ярко выраженными параллельными условиями угленакопления и возможным сдвигом изотопных отношений в сторону утяжеления, обусловленным формированием каолинита с участием морских вод. Утяже-

ление кислорода в каолините также может быть связано с преобразованием каолинита на стадии катагенеза. На возможность такого взаимодействия указывает наличие на контакте угля и тонштейна новообразований барита, формирующих флюидную микроструктуру [48]. Исследования показали, что длительное взаимодействие подземных вод с породой в угленосных отложениях приводит к сдвигу изотопного равновесия для $\delta^{18}O_{VSMOW}$ в сторону утяжеления на 2–7 ‰ [60]. Влияние таких вод на каолинит в катагенезе, его перекристаллизация при температурах выше 100 °С могли привести к некоторому утяжелению кислорода в каолините тонштейна Шарлстон Мак из месторождения Йоркшир, а также для тонштейна Фаер Клэй.

Проба FC-1 каолинита из тонштейна Фаер Клэй по величинам изотопных отношений кислорода и водорода также попала в поле гидротермального каолинита, затрагивая границу влияния метаморфических вод. Изотопный состав характеризуется высокими значениями $\delta^{18}O_{VSMOW}=15,6$ ‰ и $\delta D_{VSMOW}=-62,9$ ‰, что может быть, как и в предыдущем случае, обусловлено прибрежно-морскими условиями формирования угольного месторождения. Хотя проба FC-1 по изотопным отношениям находится в гидротермальной области (рис. 2), по своим геохимическим характеристикам (в частности, распределению РЗЭ) этот тонштейн сильно напоминает прослой в пласте XI Кузнецкого угольного бассейна [61]. Расчетная температура образования каолинита составляет 43 °С. Это можно объяснить высокой стадией углефикации (угольного метаморфизма) углей, содержащих тонштейн FC-1, и возможным сдвигом изотопных отношений в сторону утяжеления, обусловленным перекристаллизацией каолинита с участием внутрипластовых вод. Из всех изученных тонштейнов для Фаер Клэй характерна наиболее высокая стадия угольного метаморфизма вмещающих его углей (табл. 1). При этом расчетная температура образования каолинита существенно ниже, чем максимальная температура прогрева угольного пласта в период его формирования, превышавшая 120 °С, что характерно для битуминозных углей с высоким содержанием летучих веществ (угли марки Ж), к которым относятся угли пласта Фаер Клэй [40].

Проба 1060 гидротермалита смешанного каолинит-монтмориллонитового состава из Краскинского комплекса по величинам изотопных отношений кислорода и водорода в ней $\delta^{18}O_{VSMOW}=9,6$ ‰ и $\delta D_{VSMOW}=-86,6$ ‰ закономерно попала в поле гидротермального каолинита (рис. 2). Для данного комплекса ранее [51] была обоснована гидротермальная природа поствулканических изменений. Расчетное значение температуры кристаллизации каолинита получилось самое высокое из изученных и составило почти 60 °С. Для него характерен и наиболее высокий из проанализированных образцов δD .

Следует отметить, что по величине δD_{VSMOW} каолинита все исследованные тонштейны отчетливо делятся на две группы: с низким δD_{VSMOW} (от -140,6 до -131,5 ‰) и относительно высоким δD_{VSMOW} (от -80,1

до $-62,9$ ‰). Как видно на рис. 2, различие между этими группами довольно значительно и очевидно. В первую группу входят тонштейны, сформировавшиеся в угольных пластах различной степени углефикации – от слабо метаморфизованных углей марки 2Б Харанорского месторождения (проба Хар-15-21) до каменных углей марки Д Черногорского месторождения (проба Ч-12-15). Возраст угольных месторождений также различен: от палеогена до позднего карбона. Несмотря на такой широкий диапазон характеристик этой группы углей, все они образуют на диаграмме (рис. 2) довольно компактный ореол с максимальным разбросом значений по $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ – от 4,8 до 12,0 ‰. Основной геологической особенностью, объединяющей эти месторождения в одну группу, является их формирование в континентальных условиях вне зон влияния морских вод. По-видимому, формирование каолинита исключительно при участии метеорных вод сказалось на облегченном изотопном составе водорода. Другие условия его образования, в том числе температура, не повлияли существенно на величину δD . При этом расчетная температура образования каолинита (табл. 2) закономерно возрастает от более молодых (олигоцен) к более древним (C_2) месторождениям. В этом же ряду отмечено последовательное снижение $\delta^{18}\text{O}$.

Вторая группа с относительно высоким δD отличается при этом очень близким изотопным составом кислорода. Вмещающие эти тонштейны угли близки по возрасту и имеют высокую степень угольного метаморфизма. Различия в изотопных отношениях Н/Д могут быть связаны с разным соотношением метеорной и морской воды в природных водах, участвующих в образовании каолинита. Влияние температуры образования каолинита если и сказывается, то только на изотопном составе водорода, так как частные значения $\delta^{18}\text{O}$ отличаются всего на 0,5 ‰, что сопоставимо с аналитической ошибкой. С другой стороны, повышенное изотопное отношение кислорода ($\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}=15,6-16,1$ ‰) в каолините из этих тонштейнов, наиболее высокое из всех изученных каолинитов, может быть результатом взаимодействия первичного каолинита с содовыми водами с утяжеленным кислородом при угольном метаморфизме при температурах выше 120 °С. Некоторое утяжеление водорода в процессе угольного метаморфизма также вероятно. Об этом свидетельствует более высокое $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ в каолините тонштейна FC-1 из более метаморфизованного угольного пласта Фаэр Клей по сравнению с каолинитом из тонштейна SP-1.

Из этих данных следует вывод, что определяющим фактором, влияющим на отношения изотопов кислорода и водорода в каолините, является исходный изотопный состав вод, участвовавших в формировании минералов. Последующие процессы термального воздействия, содового катагенеза и другие процессы в меньшей степени изменяли исходное соотношение изотопов в горных породах, послуживших источником каолинита. При низкотемпературных преобразованиях эти явления практически не проявлены. При

повышенных температурах (>100 °С) возможно некоторое утяжеление кислорода и водорода.

Заключение

Выполнены комплексные исследования изотопов кислорода и водорода каолинов различного генезиса и возраста из тонштейнов, кор выветривания и гидротермального аргиллизита.

Исследование изотопов кислорода и водорода свидетельствует, что все каолиниты из измененных гранитов фундамента Павловской впадины, как на германиевом месторождении Спецугли, так и на удалении от него на участке Павловский-2, образовались в гипергенных условиях в процессе формирования коры выветривания. Расчетные температуры кристаллизации каолинита из коры выветривания фундамента не превышают 21 °С. Предложенная ранее гидротермальная модель аргиллизации пород фундамента не нашла подтверждения.

Изотопные отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H каолинитов из тонштейнов весьма разнородны и зависят от физико-химических условий формирования угленосных отложений и стадии углефикации. Каолиниты тонштейнов угольных пластов параллических бассейнов из углей высокой стадии углефикации (каменные угли бассейна Кентукки, США, и бассейна Пеннин, Великобритания) обогащены ^{18}O и D на фоне тонштейнов из пластов бурых углей лимнических бассейнов. Каолины из тонштейнов угольных пластов Сибири и Дальнего Востока, сформировавшиеся в континентальных условиях под влиянием метеорных вод, отличаются низким $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}=131,5-104,6$ ‰ и пониженным $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}=4,8-12$ ‰.

Расчетные температуры образования глинистых минералов по изотопным данным в целом хорошо согласуются с условиями их формирования и преобразования при диа- и катагенезе. Наиболее высокие расчетные температуры получены для гидротермального каолинита из аргиллизитов. Краскинский каолинит, образованный в результате поствулканической аргиллизации вулканического стекла, закономерно попал в центр поля гидротермальных каолинитов.

Наиболее высокие расчетные температуры образования каолинита тонштейнов характерны для каменных углей и зрелых бурых углей. Это подтверждает ранее сделанный по изотопным данным вывод о том, что образование глинистых прослоев и их преобразование в угленосных отложениях часто происходит с участием как холодных метеорных, так и подогретых вод [62].

Определяющим фактором, влияющим на отношения изотопов кислорода и водорода в каолините, является исходный изотопный состав пород и вод, участвовавших в их образовании. Содовый катагенез и другие процессы в меньшей степени изменяли природное соотношение изотопов.

Проведенные нами исследования изотопных отношений кислорода и водорода $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H в каолинитах позволили дифференцировать их по температурным условиям происхождения, а также оценить

состав и свойства подземных и поверхностных вод, участвующих в процессе минералообразования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Росийского научного фонда в рамках проекта № 18-17-00004, <https://rscf.ru/en/project/18-17-00004/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Savin S.M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals // *Geochimica Cosmochimica Acta.* – 1970. – V. 34. – P. 25–42.
2. Taylor H.P. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits // *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits.* 2nd ed. – New York: John Wiley and Sons Publ., 1979. – P. 236–277.
3. Sheppard S.M.F., Gilg H.A. Stable-isotope geochemistry of clay minerals // *Clay Minerals.* – 1996. – V. 31. – № 1. – P. 1–24. URL: <https://doi.org/10.1180/claymin.1996.031.1.01> (дата обращения 04.10.2022).
4. Дубинина Е.О. Стабильные изотопы легких элементов в процессе контаминации и взаимодействия флюид-порода: автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – М., 2013. – 50 с.
5. Dill H.G. Kaolin: soil, rock and ore from the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments // *Earth-Science Reviews.* – 2016. – V. 161. – P. 16–129. URL: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.07.003> (дата обращения 03.10.2022).
6. Delgado A., Reyes E. Oxygen and hydrogen isotope compositions in clay minerals: a potential single-mineral geothermometer // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1996. – V. 60. – № 21. – P. 4285–4289. URL: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00260-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00260-8) (дата обращения 04.10.2022).
7. Tabor N.J., Montanez I.P. Oxygen and hydrogen isotope compositions of Permian pedogenic phyllosilicates: development of modern surface domain arrays and implications for paleotemperature reconstructions // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.* – 2005. – V. 223. – P. 127–146. URL: <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.04.009> (дата обращения 04.10.2022).
8. Hypogene kaolin deposits from felsic intrusive rocks (peninsular Malaysia) with special reference to rare earth elements and stable isotopes geochemistry / H. Baioumy, M. Farahat, M.H. Arifin, M.N.A.B. Anuar, K. Al-Kahtany // *Geosciences Journal.* – 2021. – V. 25. – № 6. – P. 863–876. URL: <https://doi.org/10.1007/s12303-021-0003-9> (дата обращения 03.10.2022).
9. Розанский К., Гонфьянтини Р. Изотопы в климатологических исследованиях // Бюллетень МАГАТЭ. – 1990. – № 4. – С. 10–16.
10. Oxygen isotope geochemistry of kaolinites from lateritic profiles: implications for pedology and paleoclimatology / S. Giral, S.M. Savin, J.-P. Girard, D.B. Nahon // *Chemical Geology.* – 1993. – V. 107. – P. 237–240. URL: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90182-I](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90182-I) (дата обращения 04.10.2022).
11. Paleoclimatic implications of hydrogen and oxygen isotopic compositions of Cretaceous–Tertiary kaolins in the Douala Sub-Basin, Cameroon / N. Bukalo, G.-I. Ekosse, J. Odiyo, J. Ogola // *Comptes Rendus Geoscience.* – 2019. – V. 351. – P. 17–26. URL: <https://doi.org/10.1016/j.crte.2018.11.007> (дата обращения 03.10.2022).
12. Тейлор Х.П. Применение изотопии кислорода и водорода к проблемам гидротермального изменения пород и рудообразования // Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. – М.: Мир, 1977. – С. 213–298.
13. Savin S.M., Hsieh J.C.C. The hydrogen and oxygen isotope geochemistry of pedogenic clay minerals: principles and theoretical background // *Geoderma.* – 1998. – V. 82. – № 1–3. – P. 227–253. URL: [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00103-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00103-1) (дата обращения 03.10.2022).
14. Savin S.M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales // *Geochimica Cosmochimica Acta.* – 1970. – V. 34. – P. 43–63.
15. Geology, geochemistry, mineralogy and genesis of the Spetsugli high-germanium coal deposit in the Pavlovsk coalfield, Russian Far East / S.I. Arbuзов, I.Yu. Chekryzhov, D.A. Spears, S.S. Ilenok, B.R. Soktoev, N.Yu. Popov // *Ore Geology Reviews.* – 2021. – V. 139. – P. B. URL: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104537> (дата обращения 03.10.2022).
16. Редкие металлы в буроугольных месторождениях Приморья и их ресурсный потенциал / В.И. Вялов, А.И. Ларичев, Е.В. Кузеванова, А.Х. Богомолов, М.И. Гамов // Региональная геология и металлогения. – 2012. – № 51. – С. 96–105.
17. Вялов В.И., Олейникова Г.А., Наставкин А.В. Особенности распределения германия в углях Павловского месторождения // Химия твердого топлива. – 2020. – № 3. – С. 42–49. URL: <https://doi.org/10.31857/S0023117720030111> (дата обращения 04.10.2022).
18. Вялов В.И., Наставкин А.В., Шишов Е.П. Особенности распределения сопутствующих германию промышленно ценных микроэлементов в углях Павловского месторождения (участок «Спецугли») // Химия твердого топлива. – 2021. – № 1. – С. 17–28. URL: <https://doi.org/10.31857/S0023117721010084> (дата обращения 04.10.2022).
19. Середин В.В. Аномальные концентрации элементов-примесей в месторождении германия «Спецугли» (Павловское бурое угольное месторождение, Южное Приморье). Сообщение 1. Сурьма // Литология и полезные ископаемые. – 2003. – № 2. – С. 183–191.
20. Середин В.В. Аномальные концентрации элементов-примесей в месторождении германия «Спецугли» (Павловское бурое угольное месторождение, Южное Приморье). Сообщение 2. Рубидий и цезий // Литология и полезные ископаемые. – 2003. – № 3. – С. 279–287.
21. Середин В.В. Au-PGE-минерализация на территории Павловского буроеугольного месторождения, Приморье // Геология рудных месторождений. – 2004. – Т. 46. – № 1. – С. 43–73.
22. Середин В.В. Редкоземельные элементы в германиеносных пластах месторождения «Спецугли» (Приморье, Россия) // Геология рудных месторождений. – 2005. – Т. 47. – № 3. – С. 265–283.
23. Германиеносные угли Лузановского грабена (Павловское буроеугольное месторождение, Южное Приморье) / В.В. Середин, Ю.А. Данильчева, Л.О. Магазина, И.Г. Шарова // Литология и полезные ископаемые. – 2006. – № 3. – С. 311–335.
24. Seredin V.V., Finkelman R.B. Metalliferous coals: a review of the main genetic and geochemical types // *International Journal of Coal Geology.* – 2008. – V. 76. – № 4. – P. 253–289. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.016> (дата обращения 03.10.2022).
25. Isotopic signatures of REY mineralization associated with lignite basins in South Primorye, Russian Far East / V.P. Nechaev, I.Y. Chekryzhov, S.V. Vysotskiy, A.V. Ignatiev, T.A. Velivetskaya, I.A. Tarasenko, A.I. Agoshkov // *Ore Geology Reviews.* – 2018. – V. 93. – P. 68–77. URL: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.01.018> (дата обращения 03.10.2022).
26. Вулканогенный пирокластический материал – источник редких металлов в углях Возновского буроеугольного месторождения, Приморский край, Россия / С.И. Арбузов, Е.В. Кикина, И.Ю. Чекрыжов, М.Г. Блохин, В.В. Иванов, Н.В. Зарубина, Ю. Сунь, Ц. Чжао // Комплексное использование потенциала каменных и бурых углей и создание комбинированных экологически безопасных технологий их освоения: Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием. – Благовещенск: Изд-во «Царское слово», 2017. – С. 95–99.
27. Минералогия и геохимия тонштейна из угольного пласта Новый-1а Харанорского месторождения (Забайкальский край) / А.В. Вергунов, С.И. Арбузов, Б.Р. Соктоев, С.С. Ильенок, И.Ю. Чекрыжов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 8. – С. 15–26. URL: <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/8/3677> (дата обращения 04.10.2022).
28. Возраст угленакопления в Иркутском бассейне по данным датирования аксессуарных цирконов из тонштейна Азейского

- месторождения (LA-ICP-MS) / Е.А. Михеева, Е.И. Демонтерова, В.Б. Хубанов, А.В. Иванов, А.В. Аржанникова, С.Г. Аржанников, А.В. Блинов // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. – 2020. – Т. 65. – № 3. – С. 420–433. URL: <https://doi.org/10.21638/spbu07.2020.301> (дата обращения 03.10.2022).
29. Nature of tonsteins in the Azeisk deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia) / S.I. Arbutov, A.M. Mezhibor, S.S. Penok, M.V. Shaldybin, E.V. Belaya, D.A. Spears // International Journal of Coal Geology. – 2016. – V. 153. – P. 99–111. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.12.001> (дата обращения 03.10.2022).
30. Ильенко С.С., Арбузов С.И. Металлоносные угли Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 8. – С. 132–144.
31. Минералого-геохимическая идентификация продуктов эксплозивного вулканизма в углях Минусинского бассейна / С.И. Арбузов, С.С. Ильенко, А.В. Вергунов, М.В. Шалдыбин, В.М. Соболенко, П.Е. Некрасов // Материалы IX Всероссийской петрографической конференции с международным участием. – Томск: Изд-во Томского ЦНТИ, 2017. – С. 35–37.
32. Вергунов А.В. Минералогия и геохимия тонштейнов в углях черногорского месторождения Минусинского бассейна // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 6. – С. 118–129. URL: <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/6/3242> (дата обращения 14.10.2022).
33. Andrews Jr. W.M., Hower J.C., Hiatt J.K. Lithologic and geochemical investigations of the Fire Clay coal bed, southeastern Kentucky, in the vicinity of sandstone washouts // International Journal of Coal Geology. – 1994. – V. 26. – № 1–2. – P. 95–115. URL: [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(94\)90034-5](https://doi.org/10.1016/0166-5162(94)90034-5) (дата обращения 03.10.2022).
34. Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: a review of their nature and significance / S. Dai, C.R. Ward, I.T. Graham, D. French, J.C. Hower, L. Zhao, X. Wang // Earth-Science Reviews. – 2017. – V. 175. – P. 44–74. URL: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.10.005> (дата обращения 03.10.2022).
35. Eble C.F., Hower J.C., Andrews Jr. W.M. Paleocology of the Fire Clay coal bed in a portion of the eastern Kentucky coal field // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 1994. – V. 106. – № 1–4. – P. 287–305. URL: [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(94\)90015-9](https://doi.org/10.1016/0031-0182(94)90015-9) (дата обращения 04.10.2022).
36. Coal quality trends for the Fire Clay coal bed, southeastern Kentucky / J.C. Hower, W.M. Andrews Jr., G.D. Wild, C.F. Eble, F.T. Dulong, T.L. Salter // Journal of Coal Quality. – 1994. – V. 13. – № 1. – P. 13–26.
37. Hower J.C., Ruppert L.F., Eble C.F. Lanthanide, yttrium and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky // International Journal of Coal Geology. – 1999. – V. 39. – № 1–3. – P. 141–153. URL: [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(98\)00043-3](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(98)00043-3) (дата обращения 03.10.2022).
38. Distribution of rare earth elements in eastern Kentucky Coals: indicators of multiple modes of enrichment? / J.C. Hower, C.F. Eble, S. Dai, H.E. Belkin // International Journal of Coal Geology. – 2016. – V. 160–161. – P. 73–81. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.04.009> (дата обращения 03.10.2022).
39. Rare earth minerals in a «no tonstein» section of the dean (Fire Clay) coal, Knox county, Kentucky / J.C. Hower, D. Berti, M.F. Hochella, S.M. Mardon // International Journal of Coal Geology. – 2018. – V. 193. – P. 73–86. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.05.001> (дата обращения 03.10.2022).
40. Aspects of rare earth element enrichment in Central Appalachian coals / J.C. Hower, C.F. Eble, J.S. Backus, P. Xie, J. Liu, B. Fu, M.M. Hood // Applied Geochemistry. – 2020. – V. 120. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104676> (дата обращения 03.10.2022).
41. Mardon S.M., Hower J.C. Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: examples from a Kentucky power plant // International Journal of Coal Geology. – 2004. – V. 59. – № 3–4. – P. 153–169. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2004.01.004> (дата обращения 03.10.2022).
42. The Pennsylvanian Fire Clay tonstein of the Appalachian basin – its distribution, biostratigraphy, and mineralogy / C.L. Rice, H.E. Belkin, T.W. Henry, R.E. Zartman, M.J. Kunk // Special Paper of the Geological Society of America. – 1994. – V. 294. – P. 87–104. URL: <http://dx.doi.org/10.1130/SPE294-p87> (дата обращения 04.10.2022).
43. Rice C.L. Pennsylvanian system // The geology of Kentucky – a text to accompany the geologic map of Kentucky. – U.S. Geological Survey, 1986. – V. 1151–H. – P. 31–43. URL: <https://pubs.usgs.gov/pp/p1151h/penn.html> (дата обращения 03.10.2022).
44. Euramerican tonsteins: overview, magmatic origin and depositional-tectonic implications / P.C. Lyons, D.A. Spears, W.F. Outerbridge, R.D. Congdon, H.T. Evans // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 1994. – V. 106. – P. 113–139. URL: [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(94\)90006-X](https://doi.org/10.1016/0031-0182(94)90006-X) (дата обращения 04.10.2022).
45. Bouroz A. Correlations des tonsteins d'origine volcanique entre les bassins houillers De Sarre-Lorraine et du Nord-Pas-De-Calais // Comptes Rendus Series D. Academie des Sciences. – 1967. – V. 264. – P. 2729–2732.
46. Spears D.A., Kanaris-Sotiriou R. A geochemical and mineralogical investigation of some British and other European tonsteins // Sedimentology. – 1979. – V. 26. – № 3. – P. 407–425. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1979.tb00917.x> (дата обращения 04.10.2022).
47. Geochemistry and origin of carboniferous (Mississippian; Viséan) bentonites in the Namur-Dinant basin, Belgium: evidence for a Variscan volcanic source / M.A. Pointon, D.M. Chew, B. Delcampre, G.D. Sevastopulo // Geologica Belgica. – 2018. – V. 21. – № 1–2. – P. 1–17. URL: <http://dx.doi.org/10.20341/gb.2017.011> (дата обращения 03.10.2022).
48. Spears D.A., Arbutov S.I. A geochemical and mineralogical update on two major tonsteins in the UK carboniferous coal measures // International Journal of Coal Geology. – 2019. – V. 210. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.05.006> (дата обращения 03.10.2022).
49. Spears D.A. The role of seawater on the trace element geochemistry of some UK coals and a tribute to Goldschmidt // Minerals. – 2017. – V. 7. – № 8. URL: <https://doi.org/10.3390/min7080148> (дата обращения 03.10.2022).
50. Новые данные по возрасту угленосных отложений Юго-Западного Приморья и их значение для стратиграфии кайнозоя Дальневосточного региона / А.А. Чашин, Б.И. Павлюткин, И.Ю. Чекрыжов, В.Б. Хубанов, Ц. Юкиясу, С.А. Чашин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 1. – С. 15–25. URL: <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/1/3177> (дата обращения 04.10.2022).
51. Попов В.К., Чашин А.А. Кайнозойский вулканизм рифтогенных впадин юго-западного Приморья. – Владивосток: Изд-во «Дальнаука», 2016. – 64 с. URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_30478987_22337319.pdf (дата обращения 14.10.2022).
52. Игнатьев А.В., Веливетская Т.А. Лазерная методика подготовки проб для анализа стабильных изотопов кислорода силикатов и окислов // XVII Симпозиум по геохимии изотопов. – М: ГЕОХИ, 2004. – С. 96–97.
53. Крупенин М.Т., Крылов Д.П., Кузнецов А.Б. Изотопный состав кислорода и водорода как индикатор условий образования талька и кварца при магнетитовом метасоматозе // Вестник Уральского отделения Российского минералогического общества. – 2012. – № 9. – С. 75–83.
54. Lepokurova O.E. Sodium-bicarbonate groundwaters in southeastern West Siberia, Russia: compositions, types, and formation conditions // Applied Geochemistry. – 2020. – V. 116. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104579> (дата обращения 03.10.2022).
55. Stable isotope constraints on the origin of kaolin deposits from Variscan granitoids of Galicia (NW Spain) / N. Clauer, A.E. Fallick, E. Galan, P. Aparicio, A. Miras, J.C. Fernandez-Caliani, A. Aubert // Chemical Geology. – 2015. – V. 417. – P. 90–101. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.09.022> (дата обращения 03.10.2022).
56. McDonough W.F., Sun S. The composition of the Earth // Chemical Geology. – 1995. – V. 120. – № 3–4. – P. 223–253. URL: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4) (дата обращения 14.10.2022).
57. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. – Oxford: Blackwell Scientific Publ., 1985. – 312 p.

58. Редкометалльный потенциал углей Минусинского бассейна / С.И. Арбузов, В.В. Ершов, Л.П. Рихванов, Т.Ю. Усова, В.В. Кяргин, А.А. Булатов, Н.Е. Дубовик. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2003. – 347 с.
59. Geological and geochemical constraints on the origin of the giant Lincang coal seam-hosted germanium deposit, Yunnan, SW China: a review / R.Z. Hu, H.W. Qi, W.C. Su, X.W. Bi, J.T. Peng, H. Zhong, M.F. Zhou // *Ore Geology Reviews*. – 2009. – V. 36. – № 1–3. – P. 221–234. URL: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2009.02.007> (дата обращения 14.10.2022).
60. Лепокурова О.Е. Содовые подземные воды юга Кузбасса: изотопно-химические особенности и условия формирования // *Геохимия*. – 2018. – № 9. – С. 904–919. URL: <https://doi.org/10.1134/S0016752518090066> (дата обращения 04.10.2022).
61. Geochemistry, mineralogy, and genesis of rare metal (Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga) coals of the seam XI in the South of Kuznetsk basin, Russia / S.I. Arbutov, D.A. Spears, A.V. Vergunov, S.S. Ilenok, A.M. Mezhibor, V.P. Ivanov, N.A. Zarubina // *Ore Geology Reviews*. – 2019. – V. 113. URL: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103073> (дата обращения 03.10.2022).
62. A model for Nb-Zr-REE-Ga enrichment in Lopingian altered alkaline volcanic ashes: key evidence of H-O isotopes / S. Dai, V.P. Nechaev, I.Yu. Chekryzhov, L. Zhao, S.V. Vysotskiy, I. Graham, C.R. Ward, A.V. Ignatiev, T.A. Velivetskaya, L. Zhao, D. French, J.C. Hower // *Lithos*. – 2018. – V. 302–303. – P. 359–369. URL: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.01.005> (дата обращения 03.10.2022).

Поступила 19.10.2022 г.

Прошла рецензирование 22.10.2022 г.

Информация об авторах

Блохин М.Г., кандидат биологических наук, заместитель директора по научной работе Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

Арбузов С.И., доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета; первый заместитель директора по научной работе Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

Чекрыжов И.Ю., научный сотрудник лаборатории геохимии Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

UDC 543.51:553.96

STUDY OF OXYGEN AND HYDROGEN ISOTOPE RATIOS AS INDICATORS OF TONSTEINES, WEATHERING CRUSTS AND ARGILLISITE KAOLINITE ENVIRONMENTAL CONDITIONS FORMATION

Maksim G. Blokhin¹,
blokhin@fegi.ru

Sergey I. Arbuzov^{2,1},
siarbusov@mail.ru

Igor Yu. Chekryzhov¹,
chekr2004@mail.ru

¹ Far East Geological Institute FEB RAS,
159, Prospekt 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok, 690022, Russia.

² National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the study is caused by the need for reliable assessment of environmental conditions of formation of different-type and different-age exogenous and endogenous hydrothermal mineralization. The use of such a powerful and modern tool for trustworthy identification of mineral formation conditions as the analysis of the oxygen isotopic composition of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and hydrogen D/H of clay minerals, taking into account the complex of geochemical studies, allows determining the origination conditions of argillized rocks and developing possible models of formation of different-type mineralization often associated with them.

The main aim of the research is to study the oxygen and hydrogen isotopic ratios of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H in samples of kaolinite of different origin to establish individual factors of physical and chemical conditions of its formation, affecting the isotopic composition of the studied samples.

Objects: kaolinite of different age and origin from Siberia and the Russian Far East, as well as from England and the United States: from the weathering crusts of granites, argillized volcanic ashes (tonsteins) from coal beds, kaolinite-smectite hydrothermal argillite developed on volcanic glass.

Methods. High-temperature decomposition of the samples under vacuum conditions was carried out to extract water from them with its subsequent decomposition to obtain hydrogen. Oxygen was extracted from the samples using a laser fluorination technique. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H isotopic ratios was determined by isotopic mass spectrometry. The results obtained were processed using the methods of mathematical statistics.

Results. The values of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H isotopic ratios were obtained for samples of weathered kaolinite from brown-coal deposits of Primorsky Krai, kaolinite from tonsteins of Voznovskoe deposit of Primorsky Krai, Kuznetsk, Minusinsk and Irkutsk coal basins of Siberia, kaolinite of tonstein of the Fire Clay coal bed in eastern Kentucky, USA, and tonstein of the Edgemoor mine in Lancashire, northwest England, as well as hydrothermal argillite of the Kraskinskoe perlite occurrence (Primorye). Using the obtained data, crystallization temperatures of the studied kaolinites were calculated, which agreed well with the results of indirect estimates of the conditions of their formation and transformation during diagenesis and catagenesis by other methods. The results of the study made it possible to estimate some indices (first of all, temperature) of physical and chemical conditions of kaolinite formation, composition and properties of ground and surface waters participating in kaolinite formation. The hypergenic nature of the formation of rare-metal mineralization in the germanium-coal deposit of Spetsugli was confirmed. The influence of the degree of coal metamorphism and conditions of coal formation on $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H isotopic ratios in kaolinite from volcanogenic tonstones was shown.

Key words:

Kaolinite, tonsteins, weathering crusts, hydrothermal argillites, oxygen and hydrogen isotopes, isotope mass spectrometry.

The research was carried out under the support of the grant of the Russian Science Foundation (Project no. 18-17-00004), <https://rscf.ru/en/project/18-17-00004/>

The authors are grateful to Tatiana A. Velivetskaya, Dr. Sc., Head of Laboratory of Stable Isotopes at FEGI FEB RAS, for her careful review of the article and valuable comments, which improved the quality of the presented material.

REFERENCES

- Savin S.M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1970, vol. 34, pp. 25–42.
- Taylor H.P. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 2nd ed. New York, John Wiley and Sons Publ., 1979. pp. 236–277.
- Sheppard S.M.F., Gilg H.A. Stable-isotope geochemistry of clay minerals. *Clay Minerals*, 1996, vol. 31, no. 1, pp. 1–24. Available at: <https://doi.org/10.1180/claymin.1996.031.1.01> (accessed 4 October 2022).
- Dubina E.O. *Stabilnye izotopy legkikh elementov v protsesse kontaminatsii i vzaimodeystviya slyuid-poroda*. Avtoreferat Dis. Dokt. nauk [Stable isotopes of light elements in the process of contamination and fluid-rock interaction. Dr. Diss. Abstract]. Moscow, 2013. 50 p.
- Dill H.G. Kaolin: soil, rock and ore from the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments. *Earth-Science Reviews*, 2016, vol. 161, pp. 16–129. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.07.003> (accessed 3 October 2022).
- Delgado A., Reyes E. Oxygen and hydrogen isotope compositions in clay minerals: a potential single-mineral geothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, vol. 60, no. 21, pp. 4285–4289. Available at: [https://doi.org/10.1016/0016-7136\(96\)00101-1](https://doi.org/10.1016/0016-7136(96)00101-1) (accessed 3 October 2022).

- ble at: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00260-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00260-8) (accessed 3 October 2022).
7. Tabor N.J., Montanez I.P. Oxygen and hydrogen isotope compositions of Permian pedogenic phyllosilicates: development of modern surface domain arrays and implications for paleotemperature reconstructions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, vol. 223, pp. 127–146. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.04.009> (accessed 4 October 2022).
 8. Baioumy H., Farahat M., Arifin M.H., Anuar M.N.A.B., Al-Kahtany K. Hypogene kaolin deposits from felsic intrusive rocks (peninsular Malaysia) with special reference to rare earth elements and stable isotopes geochemistry. *Geoscience Journal*, 2021, vol. 25, no. 6, pp. 863–876. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12303-021-0003-9> (accessed 3 October 2022).
 9. Rozanskiy K., Gonfiantini R. Izotopy v klimatologicheskikh issledovaniyakh [Isotopes in climatological research]. *Byulleten MAGATE*, 1990, no. 4, pp. 10–16.
 10. Giral S., Savin S.M., Girard J.-P., Nahon D.B. Oxygen isotope geochemistry of kaolinites from lateritic profiles: implications for pedology and paleoclimatology. *Chemical Geology*, 1993, vol. 107, pp. 237–240. Available at: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90182-I](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90182-I) (accessed 3 October 2022).
 11. Bukalo N., Ekosse G.-I., Odiyo J., Ogola J. Paleoclimatic implications of hydrogen and oxygen isotopic compositions of Cretaceous–Tertiary kaolins in the Douala Sub-Basin, Cameroon. *Comptes Rendus Geoscience*, 2019, vol. 351, pp. 17–26. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.crte.2018.11.007> (accessed 3 October 2022).
 12. Taylor H.P. Primenenie izotopii kisloroda i vodoroda k problemam gidrotermalnogo izmeneniya porod i rudoobrazovaniya [Application of oxygen and hydrogen isotope to the problems of hydrothermal rock alteration and ore formation]. *Stabilnye izotopy i problemy rudoobrazovaniya* [Stable isotopes as applied to problems of ore deposits]. Moscow, Mir Publ., 1977. pp. 213–298.
 13. Savin S.M., Hsieh J.C.C. The hydrogen and oxygen isotope geochemistry of pedogenic clay minerals: principles and theoretical background. *Geoderma*, 1998, vol. 82, no. 1–3, pp. 227–253. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00103-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00103-1) (accessed 3 October 2022).
 14. Savin S.M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1970, vol. 34, pp. 43–63.
 15. Arbutov S.I., Chekryzhov I.Yu., Spears D.A., Ilenok S.S., Soktoev B.R., Popov N.Yu. Geology, geochemistry, mineralogy and genesis of the Spetsugli high-germanium coal deposit in the Pavlovsk coalfield, Russian Far East. *Ore Geology Reviews*, 2021, vol. 139, P. B. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104537> (accessed 3 October 2022).
 16. Vyalov V.I., Larichev A.I., Kuzevanov E.V., Bogomolov A.H., Gamov M.I. Redkie metally v burougolnykh mestorozhdeniyakh Primorya i ikh resursnyy potencial [Rare metals in brown coal deposits of Primorye and their resource potential]. *Regionalnaya geologiya i metallogeniya*, 2012, no. 51, pp. 96–105.
 17. Vyalov V.I., Oleinikova G.A., Nastavkin A.V. Distribution of germanium in coals of the Pavlovsk deposit. *Solid Fuel Chemistry*, 2020, vol. 54, no. 3, pp. 163–169. Available at <https://doi.org/10.3103/S0361521920030118> (accessed 05 October 2022).
 18. Vyalov V.I., Shishov E.P., Nastavkin A.V. Distribution of industrially valuable trace elements associated with germanium in the coals of the Pavlovsk deposit (Spetsugli section). *Solid Fuel Chemistry*, 2021, vol. 55, no. 1, pp. 14–25. Available at: <https://doi.org/10.3103/S0361521921010080> (accessed 5 October 2022).
 19. Seredin V.V. Anomalous trace elements contents in the Spetsugli germanium deposit (Pavlovka brown coal deposit), southern Primorye. Communication 1. Antimony. *Lithology and Mineral Resources*, 2003, vol. 38, pp. 154.
 20. Seredin V.V. Anomalous concentrations of trace elements in the Spetsugli germanium deposits (Pavlovka brown coal deposit, southern Primorye). Communication 2. Rubidium and cesium. *Lithology and Mineral Resources*, 2003, vol. 38, pp. 233.
 21. Seredin V.V. The Au-PGE mineralization at the Pavlovsk brown coal deposit, Primorye. *Geology of Ore Deposits*, 2004, vol. 46, no. 1, pp. 36–63.
 22. Seredin V.V. Rare earth elements in germanium-bearing coal seams of the Spetsugli deposit (Primor'e region, Russia). *Geology of Ore Deposits*, 2005, vol. 47, no. 3, pp. 238–255.
 23. Seredin V.V., Danilicheva Yu.A., Magazina L.O., Sharova I.G. Geobearing coals of the Luzanovka graben, Pavlovka brown coal deposit, southern Primorye. *Lithology and Mineral Resources*, 2006, vol. 41, no. 3, pp. 280–301. Available at: <https://doi.org/10.1134/S0024490206030072> (accessed 5 October 2022).
 24. Seredin V.V., Finkelman R.B. Metalliferous coals: a review of the main genetic and geochemical types. *International Journal of Coal Geology*, 2008, vol. 76, no. 4, pp. 253–289. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.016> (accessed 3 October 2022).
 25. Nechaev V.P., Chekryzhov I.Y., Vysotskiy S.V., Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Tarasenko I.A., Agoshkov A.I. Isotopic signatures of REY mineralization associated with lignite basins in South Primorye, Russian Far East. *Ore Geology Reviews*, 2018, vol. 93, pp. 68–77. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.01.018> (accessed 3 October 2022).
 26. Arbutov S.I., Kikina E.V., Chekryzhov I.Yu., Blokhin M.G., Ivanov V.V., Zarubina N.V., Sun Y., Zhao Q. Vulkanogenny piroklasticheskiy material – istochnik redkikh metallov v uglyakh Voznovskogo burougolnogo mestorozhdeniya, Primorskiy kray, Rossiya [Volcanogenic pyroclastic material as a source of rare metals in the coals of the Voznovsky lignite deposit, Primorsky Krai, Russia]. *Kompleksnoe ispolzovanie potentsiala kamennykh i burykh ugley i sozdanie kombinirovannykh ekologicheskii bezopasnykh tekhnologiy ikh osvoeniya. Materialy Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Comprehensive use of the potential of hard and brown coals and the creation of combined environmentally friendly technologies for their development. Proc. of the All-Russian Scientific Conference with International Participation]. Blagoveshchensk, Tsarskoe Slovo Publ., 2017. pp. 95–99.
 27. Vergunov A.V., Arbutov S.I., Soktoev B.R., Ilenok S.S., Chekryzhov I.Yu. Mineralogy and geochemistry of tonstein from coal seam Novy-1a, Kharanor deposit (Zabaykalsky krai). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 8, pp. 15–26. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/8/3677> (accessed 5 October 2022).
 28. Mikheeva E.A., Demonterova E.I., Khubanov V.B., Ivanov A.V., Arzhannikova A.V., Arzhannikov S.G., Blinov A.V. Age of the coal accumulation in the Irkutsk Basin based on accessory zircon dating in the Azeisk deposit tonstein (LA-ICP-MS). *Vestnik SPbGU. Nauki o Zemle*, 2020, vol. 65, no. 3, pp. 420–433. Available at: <https://escjournal.spbu.ru/article/view/6556/6419> (accessed 3 October 2022).
 29. Arbutov S.I., Mezhibor A.M., Ilenok S.S., Shal'dybin M.V., Belaya E.V., Spears D.A. Nature of tonsteins in the Azeisk deposit of the Irkutsk coal basin (Siberia, Russia). *International Journal of Coal Geology*, 2016, vol. 153, pp. 99–111. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.12.001> (дата обращения 3.10.2022).
 30. Ilenok S.S., Arbutov S.I. Mineral modes of rare elements in coals and ashes of coals of Azey deposit in Irkutsk coal basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 2, pp. 6–20. In Rus.
 31. Arbutov S.I., Ilenok S.S., Vergunov A.V., Shal'dybin M.V., Sobolenko V.M., Nekrasov P.E. Mineralogo-geokhimicheskaya identifikatsiya produktov eksplozivnogo vulkanizma v uglyakh Minusinskogo basseyna [Mineralogical and geochemical identification of explosive volcanism products in the coals of the Minusinsk basin]. *Materialy IX Vserossiyskoy petrograficheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Materials of the IX All-Russian petrographic conference with international participation]. Tomsk, Tomsk CNTI Publ., 2017. pp. 35–37.
 32. Vergunov A.V. Mineralogy and geochemistry of tonsteins in coals of Chernogorskoe deposit of the Minusinsk basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 6, pp. 118–129. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/06/3242> (accessed 14 October 2022).
 33. Andrews Jr. W.M., Hower J.C., Hiett J.K. Lithologic and geochemical investigations of the Fire Clay coal bed, southeastern Kentucky, in the vicinity of sandstone washouts. *International Journal of Coal Geology*, 1994, vol. 26, no. 1–2, pp. 95–115. Available at: [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(94\)90034-5](https://doi.org/10.1016/0166-5162(94)90034-5) (accessed 3 October 2022).
 34. Dai S., Ward C.R., Graham I.T., French D., Hower J.C., Zhao L., Wang X. Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: a review of their nature and significance. *Earth-Science Reviews*, 2017, vol. 175, pp. 44–74. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.10.005> (accessed 3 October 2022).
 35. Eble C.F., Hower J.C., Andrews Jr. W.M. Paleogeology of the Fire Clay coal bed in a portion of the eastern Kentucky coal field. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1994, vol. 106, no. 1–4, pp. 287–305. Available at: [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(94\)90015-9](https://doi.org/10.1016/0031-0182(94)90015-9) (accessed 3 October 2022).
 36. Hower J.C., Andrews Jr. W.M., Wild G.D., Eble C.F., Dulong F.T., Salter T.L. Coal quality trends for the Fire Clay coal bed, southeastern Kentucky. *Journal of Coal Quality*, 1994, vol. 13, no. 1, pp. 13–26.
 37. Hower J.C., Ruppert L.F., Eble C.F. Lanthanide, yttrium and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, eastern Kentucky. *International Journal of Coal Geology*, 1999, vol. 39, no. 1–3, pp. 141–153.

- Available at: [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(98\)00043-3](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(98)00043-3) (accessed 3 October 2022).
38. Hower J.C., Eble C.F., Dai S., Belkin H.E. Distribution of rare earth elements in Eastern Kentucky Coals: indicators of multiple modes of enrichment? *International Journal of Coal Geology*, 2016, vol. 160–161, pp. 73–81. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.04.009> (accessed 3 October 2022).
 39. Hower J.C., Berti D., Hochella M.F., Mardon S.M. Rare earth minerals in a «no tonstein» section of the dean (Fire Clay) coal, Knox county, Kentucky. *International Journal of Coal Geology*, 2018, vol. 193, pp. 73–86. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.05.001> (accessed 3 October 2022).
 40. Hower J.C., Eble C.F., Backus J.S., Xie P., Liu J., Fu B., Hood M.M. Aspects of rare earth element enrichment in Central Appalachian coals. *Applied Geochemistry*, 2020, vol. 120. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104676> (accessed 3 October 2022).
 41. Mardon S.M., Hower J.C. Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: examples from a Kentucky power plant. *International Journal of Coal Geology*, 2004, vol. 59, no. 3–4, pp. 153–169. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2004.01.004> (accessed 3 October 2022).
 42. Rice C.L., Belkin H.E., Henry T.W., Zartman R.E., Kunk M.J. The Pennsylvanian Fire Clay tonstein of the Appalachian basin – its distribution, biostratigraphy, and mineralogy. *Special Paper of the Geological Society of America*, 1994, vol. 294, pp. 87–104. Available at: <http://dx.doi.org/10.1130/SPE294-p87> (accessed 4 October 2022).
 43. Rice C.L. Pennsylvanian system. *The geology of Kentucky – a text to accompany the geologic map of Kentucky*. U.S. Geological Survey Publ., 1986, vol. 1151–H, pp. 31–43. Available at: <https://pubs.usgs.gov/pp/p1151h/penn.html> (accessed 3 October 2022).
 44. Lyons P.C., Spears D.A., Outerbridge W.F., Congdon R.D., Evans H.T. Euramerican tonsteins: overview, magmatic origin and depositional-tectonic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1994, vol. 106, pp. 113–139. Available at: [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(94\)90006-X](https://doi.org/10.1016/0031-0182(94)90006-X) (accessed 3 October 2022).
 45. Bourou A. Correlations des tonsteins d'origine volcanique entre les bassins houillers De Sarre-Lorraine et du Nord-Pas-De-Calais. *Comptes Rendus Series D. Academie des Sciences*, 1967, vol. 264, pp. 2729–2732.
 46. Spears D.A., Kanaris-Sotiriou R. A geochemical and mineralogical investigation of some British and other European tonsteins. *Sedimentology*, 1979, vol. 26, no. 3, pp. 407–425. Available at: <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1979.tb00917.x> (accessed 4 October 2022).
 47. Pointon M.A., Chew D.M., Delcambre B., Sevastopulo G.D. Geochemistry and origin of carboniferous (Mississippian; Viséan) bentonites in the Namur-Dinant basin, Belgium: evidence for a Variscan volcanic source. *Geologica Belgica*, 2018, vol. 21, no. 1–2, pp. 1–17. Available at: <http://dx.doi.org/10.20341/gb.2017.011> (accessed 3 October 2022).
 48. Spears D.A., Arbutov S.I. A geochemical and mineralogical update on two major tonsteins in the UK carboniferous coal measures. *International Journal of Coal Geology*, 2019, vol. 210. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.05.006> (accessed 3 October 2022).
 49. Spears D.A. The role of seawater on the trace element geochemistry of some UK coals and a tribute to Goldschmidt. *Minerals*, 2017, vol. 7, no. 8. Available at: <https://doi.org/10.3390/min7080148> (accessed 3 October 2022).
 50. Chashchin A.A., Pavlyutkin B.I., Chekryzhov I.Yu., Khubanov V.B., Tsutsumi Y., Chashchin S.A. New data on the age of coal-bearing strata in the southwestern Primorye and their significance for Cenozoic stratigraphy of the Far East. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 1, pp. 15–25. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/1/3177> (accessed 5 October 2022).
 51. Popov V.K., Chashchin A.A. *Kaynozoykiy vulkanizm riftogennykh vpadin yugo-zapadnogo Primorya* [Cenozoic volcanism of rift basins in southwestern Primorye]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2016. 64 p. Available at: https://elibrary.ru/download/elibrary_30478987_22337319.pdf (accessed 14 October 2022).
 52. Ignatyev A.V., Velivetskaya T.A. Lazernaya metodika podgotovki prob dlya analiza stabilnykh izotopov kisloroda silikatov i oksidov [Laser method of sample preparation for the oxygen stable isotope analyses of silicates and oxides]. *XVII Simpozium po geokhimi izotopov* [XVII Symposium on isotopic geochemistry]. Moscow, GEOHI Publ., 2004, pp. 96–97.
 53. Krupenin M.T., Krylov D.P., Kuznetsov A.B. Izotopny sostav kisloroda i vodoroda kak indikator usloviy obrazovaniya talka i kvartsa pri magnezitovom metasomatoze [The isotopic composition of oxygen and hydrogen as an indicator of the conditions for the formation of talc and quartz during magnesite metasomatism]. *Vestnik Uralskogo otdeleniya Rossiyskogo mineralogicheskogo obshchestva*, 2012, no. 9, pp. 75–83. In Rus.
 54. Lepokurova O.E. Sodium-bicarbonate groundwaters in southeastern West Siberia, Russia: compositions, types, and formation conditions. *Applied Geochemistry*, 2020, vol. 116. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104579> (accessed 3 October 2022).
 55. Clauer N., Fallick A.E., Ga'lan E., Aparicio P., Miras A., Fernánde z-Caliani J.C., Aubert A. Stable isotope constraints on the origin of kaolin deposits from Variscan granitoids of Galicia (NW Spain). *Chemical Geology*, 2015, vol. 417, pp. 90–101. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.09.022> (accessed 3 October 2022).
 56. McDonough W.F., Sun S.-s. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 1995, vol. 120, no. 3–4, pp. 223–253. Available at: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4) (accessed 14 October 2022).
 57. Taylor S.R., McLennan S.M. The Continental crust: its composition and evolution. Oxford, Blackwell Scientific Publ., 1985. 312 p.
 58. Arbutov S.I., Ershov V.V., Rikhvanov L.P., Usova T.Yu., Kyargin V.V., Bulatov A.A., Dubovik N.E. *Redkometalny potential ugley Minusinskogo basseyna* [Rare metal potential of coals of the Minusinsk basin]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2003. 347 p.
 59. Hu R.Z., Qi H.W., Su W.C., Bi X.W., Peng J.T., Zhong H., Zhou M.F. Geological and geochemical constraints on the origin of the giant Lincang coal seam-hosted germanium deposit, Yunnan, SW China: a review. *Ore Geology Reviews*, 2009, vol. 36, no. 1–3, pp. 221–234. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2009.02.007> (accessed 14 October 2022).
 60. Lepokurova O.E. Sodic groundwaters in the southern Kuznetsk basin: isotopic and chemical characteristics and genesis. *Geochemistry International*, 2018, vol. 56, no. 9, pp. 934–949. Available at: <https://doi.org/10.1134/S0016702918090069> (accessed 5 October 2022).
 61. Arbutov S.I., Spears D.A., Vergunov A.V., Ilenok S.S., Mezhibor A.M., Ivanov V.P., Zarubina N.A. Geochemistry, mineralogy, and genesis of rare metal (Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga) coals of the seam XI in the South of Kuznetsk basin, Russia. *Ore Geology Reviews*, 2019, vol. 113. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103073> (accessed 03 October 2022).
 62. Dai S., Nechaev V.P., Chekryzhov I.Yu., Zhao L., Vysotskiy S.V., Graham I., Ward C.R., Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Zhao L., French D., Hower J.C. A model for Nb-Zr-REE-Ga enrichment in Lopingian altered alkaline volcanic ashes: key evidence of H-O isotopes. *Litos*, 2018, vol. 302–303, pp. 359–369. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.01.005> (accessed 3 October 2022).

Received: 19 October 2022.
Reviewed: 22 October 2022.

Information about the authors

Maksim G. Blokhin, Cand. Sc., deputy director for science, Far East Geological Institute FEB RAS.

Sergey I. Arbutov, Dr. Sc., professor, NATIONAL Research Tomsk Polytechnic University; first deputy director for science, Far East Geological Institute FEB RAS.

Igor Yu. Chekryzhov, researcher, Far East Geological Institute FEB RAS.