



## THE CONCENTRATION OF POTENTIALLY HAZARDOUS ELEMENTS AND YTTRIUM IN COAL FROM THE KARATAEVSKY MINE, IRKUTSK BASIN

E.A. Mikheeva <sup>1✉</sup>, A.V. Blinov <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 128 Lermontov St, Irkutsk 664033, Russia

<sup>2</sup>Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1a Favorsky St, Irkutsk 664033, Russia

**ABSTRACT.** It is now known that coals throughout the world contain many valuable elements. In the Irkutsk Region, coal mining is provided by the resources of the Irkutsk coal-bearing basin. The Irkutsk basin is a large area of the Jurassic continental sedimentary deposits in the south of the Siberian craton, with the Cheremkhovo, Prisayan and Kuda formations. The upper Cheremkhovo formation is the primary coal-bearing formation of the Irkutsk basin. This paper presents the geochemical data on the Karataevsky coal mine. Trace element concentrations were obtained using X-ray fluorescence spectrometry. The average Th content (14.24 ppm) in the studied coal seam is higher than that in most of the world coals. The Co (35 ppm), F (1008 ppm), Sn (12 ppm), Th (34 ppm) concentrations in the coal shale consisting primarily of kaolinite (90 %) are higher than in ordinary coals. The coals should be used considering the concentrations of potentially hazardous elements that are high relative to the world coals. The studied coals can be interesting in terms of their slight enrichment in Y, with an average concentration of 19.7 ppm, which is 2.4 times higher than that in the world coal.

**KEYWORDS:** Irkutsk basin; coal; yttrium; hazardous elements; enrichment

**FUNDING:** The reported study was funded by RFBR and the Government of the Irkutsk Region as part of project 20-45-383008. This work involved the equipment of the "Geodynamics and Geochronology" Shared Research Facilities of the Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (grant 075-15-2021-682).

### SHORT COMMUNICATION

Received: December 9, 2021

Revised: February 21, 2022

Accepted: March 21, 2022

**Correspondence:** Ekaterina A. Mikheeva, [mikheeva@crust.irk.ru](mailto:mikheeva@crust.irk.ru)

**FOR CITATION:** Mikheeva E.A., Blinov A.V., 2022. The Concentration of Potentially Hazardous Elements and Yttrium in Coal from the Karataevsky Mine, Irkutsk Basin. *Geodynamics & Tectonophysics* 13 (2s), 0611. doi:10.5800/GT-2022-13-2s-0611

## ПОТЕНЦИАЛЬНО ОПАСНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИТТРИЙ В УГЛЕ КАРАТАЕВСКОГО РАЗРЕЗА, ИРКУТСКИЙ БАССЕЙН

Е.А. Михеева<sup>1</sup>, А.В. Блинов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия

<sup>2</sup> Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

**АННОТАЦИЯ.** На сегодняшний день известно, что угли можно рассматривать как источник ценных элементов. В Иркутской области угледобыча обеспечивается ресурсами Иркутского угольного бассейна. Иркутский бассейн – крупная площадь развития континентальных осадочных отложений юрского возраста на юге Сибирской платформы с выделенными черемховской, присаянской и кудинской свитами. Все угольные месторождения бассейна связаны с верхней подсвитой черемховской свиты. В данной работе рассматриваются геохимические данные пласта Каратаевского угольного разреза. Концентрации микроэлементов получены с помощью рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Среднее содержание Th в изученном пласте выше, чем в большинстве углей мира, и составляет 14.24 ppm. В углистом сланце, состоящем преимущественно из каолинита (90 %), концентрации Co (35 ppm), F (1008 ppm), Sn (12 ppm), Th (34 ppm) выше нормы углей. При эксплуатации углей необходимо учитывать повышенные относительно мирового угля концентрации потенциально опасных элементов. Исследованные угли могут представлять интерес в связи со слабым обогащением Y, со средней концентрацией 19.7 ppm, что в 2.4 раза выше, чем в мировом угле.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** Иркутский бассейн; уголь; иттрий; опасные элементы; обогащение

**ФИНАНСИРОВАНИЕ:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Иркутской области в рамках научного проекта № 20-45-383008. В работе задействовано оборудование ЦКП «Геодинамика и геохронология» Института земной коры СО РАН в рамках гранта № 075-15-2021-682.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

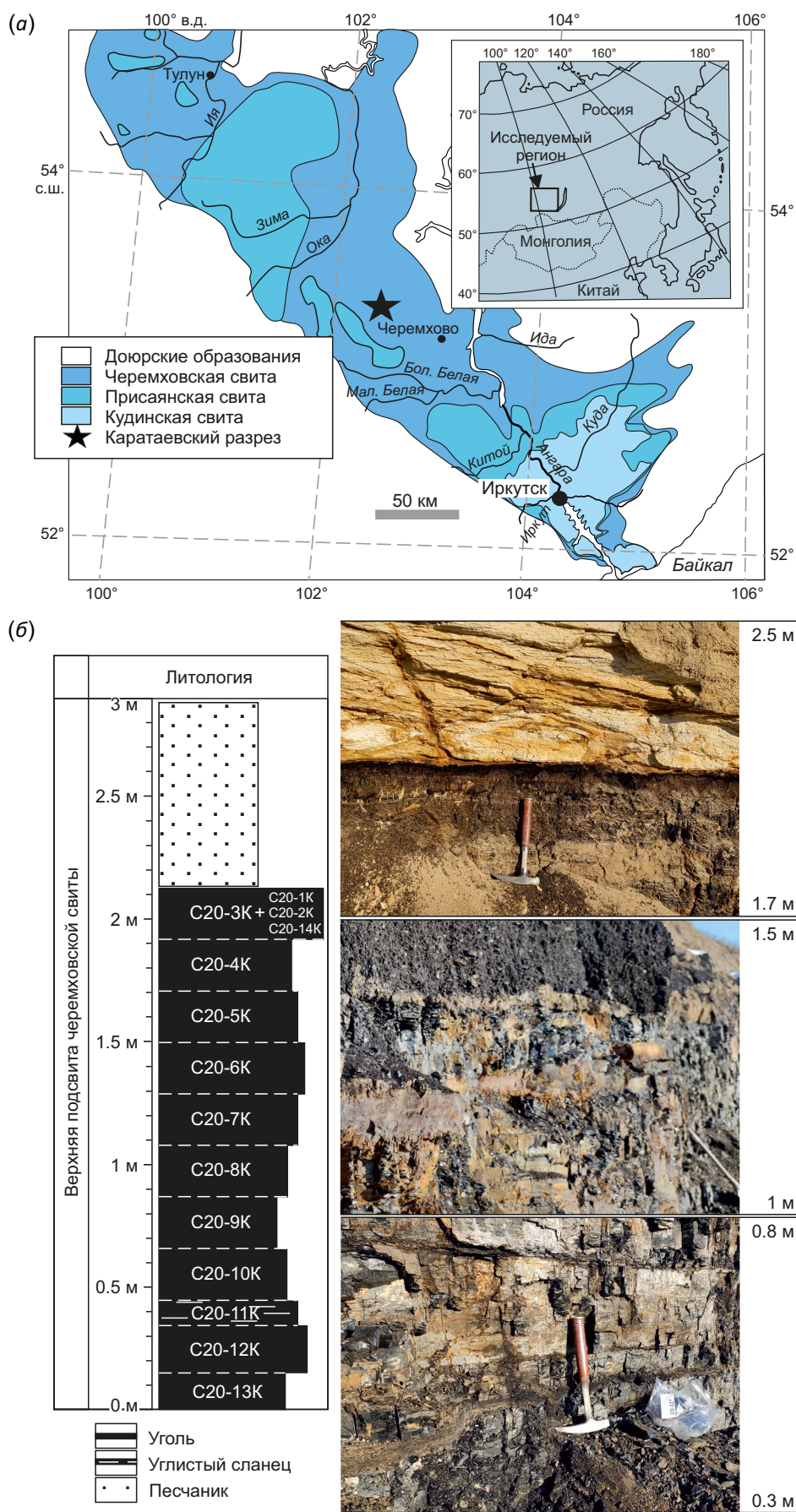
На сегодняшний день известно, что угли можно рассматривать как источник ряда элементов, таких как Ge, Ga, U, V, Se, редкоземельных элементов (РЗЭ) и Y, Sc, Nb, Au, Ag, элементов платиновой группы и Re, а также некоторых неблагородных металлов, таких как Al и Mg [Dai, Finkelman, 2018]. В Иркутской области угледобыча в основном обеспечивается ресурсами Иркутского угольного бассейна. Иркутский бассейн – крупная площадь развития континентальных осадочных отложений юрского возраста на юге Сибирской платформы. В настоящее время для отложений бассейна действует региональная стратиграфическая шкала, принятая в 1981 г., по которой, с учетом дополняющих ее исследований В.М. Скобло с соавторами, выделены черемховская, присаянская и кудинская свиты [Skoblo et al., 2001; Saks et al., 1981]. Все угольные месторождения бассейна связаны с верхней подсвитой черемховской свиты. По результатам геохимических исследований нижней и верхней подсвит черемховской свиты и нижней подсвиты присаянской свиты, со времени накопления которой нет промышленных залежей углей, установлено изменение климата от теплого и влажного до жаркого и засушливого. Изменение климата привело к практически полной остановке процессов угленакопления в Иркутском бассейне [Mikheeva et al., 2021].

По результатам геолого-съёмочных работ выявлено, что для углей юго-восточной части бассейна (например, Малоиретское проявление) характерны повышенные содержания Ge (до 0.1 %) и Ga (до 0.07 %),

сконцентрированных в золе углей [State Geological Map..., 2009]. Также в угленосных отложениях отмечены участки с содержанием урана до 0.04 % [State Geological Map..., 2009]. Установлено, что тонштейны и угли Азейского месторождения содержат высокие концентрации РЗЭ, Y, Zr, Hf, U, Th, Ta, Sn, Ga, Cu, Pb, Se, Hg, Sb и Te [Arbuzov et al., 2016].

В северо-западной части Иркутского бассейна опробован Каратаевский угольный разрез (52°14'38.6" с.ш., 104°16'14.0" в.д., рис. 1, а), расположенный в Заларинском районе Иркутской области, примерно в 27 км от пос. Залари. В этой части бассейна геолого-съёмочными работами установлены проявления Ge [State Geological Map..., 2009]. Юрские отложения в районе исследования представлены черемховской свитой, которая залегает на размытых отложениях кембрийского возраста. В черемховской свите здесь выделены нижняя, грубозернистая, и верхняя, непосредственно угленосная, подсвиты. Общая мощность свиты составляет от 5 до 200 м.

Нижняя подсвита мощностью от 5 до 50 м сложена брекчиями, конгломератами, гравелитами, песчаниками и глинами переотложенной коры выветривания. Верхняя подсвита мощностью от 5 до 150 м по литологическому составу достаточно однородна и сложена песчаниками, алевролитами, аргиллитами, глинами, углисто-глинистыми сланцами и пластами угля промышленной мощности. В составе подсвиты в районе исследования выделяют три угольных пласта мощностью от 0.5 до 8.6 м, помимо которых отмечают большое



**Рис. 1.** Схематичная карта распространения отложений Иркутского угольного бассейна (а). Каратаевский угольный разрез (б).  
**Fig. 1.** A schematic map of the distribution of deposits of coals in the Irkutsk Basin (a). Karataevsky mine (b).

количество мелких пропластков с рабочими мощностями в их раздувах [State Geological Map..., 1962].

На исследованном Каратаевском разрезе прослеживается один угленосный горизонт общей мощностью менее 3 м, перекрытый песчаниками (рис. 1, б). Строевание пласта простое. В угольном пласте ближе к подошве обнаружен слой углистого сланца (рис. 1, б). Угли полосчатые, штриховато-полосчатые и штриховатые. Излом неравноугловатый, раковистый или гладкий. Отдельность неправильно-призматическая.

## 2. МЕТОДЫ

Исследовано 14 образцов (тринадцать углей и один углистый сланец), отобранных из Каратаевского угольного разреза в центральной части Иркутского бассейна (рис 1, а; табл. 1). Опробование проводилось бороздовым методом, вкрест простирания угольного пласта. Выветрелый слой разреза удален перед отбором проб, образцы для исследований извлекали на участке шириной 20–40 см и глубиной 20–30 см, а затем помещали

в полиэтиленовые пакеты во избежание загрязнения и окисления, масса каждого образца составила от 1 до 2.5 кг.

Подготовка проб и аналитические процедуры проводились в Центре коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН (г. Иркутск). Исследуемые образцы измельчали до размерности  $\leq 0.2$  мм и делили на две репрезентативные части. Часть образца ( $< 0.2$  мм) использовали для озоления, в то время как другая репрезентативная часть была дополнительно измельчена до пудры с использованием агатовой ступки и пестика для геохимического анализа. Зольность угля определяли по ГОСТу 11022-95. Тигель с навеской помещали в муфельную печь при комнатной температуре. В течение 60 мин повышали температуру печи до 500 °С и поддерживали ее в течение 30 мин. Далее продолжали нагревать до 815 °С в той же печи и выдерживали ее не менее 60 мин.

Микроэлементы анализировали с помощью рентгеновской флуоресценции с дисперсией по длине волны

**Таблица 1.** Содержания микроэлементов в образцах Каратаевского угольного разреза Иркутского угленосного бассейна  
**Table 1.** Trace element contents of the samples from the Karataevsky mine of the Irkutsk Coal Basin

#	C20-1K	C20-2K	C20-3K	C20-4K	C20-5K	C20-6K	C20-7K	C20-8K	C20-9K	C20-10K	C20-11K	C20-12K	C20-13K	C20-14K
S <sub>общ</sub>	3.34	2.99	3.62	5.42	6.13	5.34	5.20	5.78	6.19	6.39	1.65	7.31	8.80	4.56
Cl	122	53	70	184	112	127	69	119	120	227	41	146	126	194
F	575	460	357	335	315	233	274	342	356	303	1008	281	314	302
Sc	11	11	6.7	–	–	–	–	–	–	–	7.6	–	–	4.2
Ga	16	19	12	–	–	–	–	–	–	2.1	19	–	–	–
Ge	8.9	4.3	7.2	2.7	2.2	–	–	2.2	–	–	6.9	2.7	–	2.5
As	47	4.5	6.5	19	10	5.2	12	12	8.3	9.0	37	5.2	7.8	3.5
Br	11	6.3	4.9	11	8.2	4.9	6.7	7.9	8.1	10	11	10	11	5.8
Cs	6.8	12	6.2	–	–	–	–	–	–	–	9.9	5.3	–	–
Rb	9.8	15	5.6	–	–	–	–	–	–	–	23	5.7	5.5	5.1
Sr	124	165	144	36	47	48	46	40	33	32	34	24	31	75
Y	37	38	33	12	12	13	11	15	15	16	18	23	21	12
Zr	128	138	68	–	15	23	–	17	–	5.1	158	–	–	18
Nb	5.9	7.3	4.0	–	–	–	–	–	–	–	4.7	–	–	–
U	5.6	7.1	3.9	–	–	–	–	–	–	–	5.1	3.5	16	2.2
Th	22	23	10	–	–	–	–	6.4	–	5.6	34	6.5	–	6.4
Sn	–	8.2	–	–	–	–	–	–	–	–	12	6.2	4.1	–
Sb	5.8	4.4	–	4.4	4.1	4.2	–	4.4	5.2	5.7	8.2	6.0	5.7	–
Sm	5.3	5.3	–	–	–	–	–	–	–	–	6.3	–	–	–
V	49	64	33	5.7	5.2	7.2	4.1	12	2.7	4.1	20	7.6	56	9.4
Cr	15	19	9.1	–	–	–	–	2.9	–	–	15	–	8.0	3.9
Co	13	11	7.2	–	–	–	–	3	–	–	35	–	–	–
Ni	33	34	14	9.8	10	4.9	6.7	14	10	9.5	114	4.0	6.5	3.7
Cu	27	34	22	8.8	8.9	7.6	7	11	6.2	7.5	22	9.2	11	12
Zn	104	45	28	17	15	13	12	19	26	26	294	26	32	13
Pb	61	48	51	47	42	28	39	38	34	31	28	30	39	49
Ba	277	587	328	–	–	–	–	11	–	–	156	12	28	67
La	19	23	11	6.2	–	–	6.9	12	7.0	9.7	38	15	13	8.3
Ce	46	63	54	12	9.5	23	11	24	15	27	61	46	37	28
Nd	13	17	9.7	–	–	–	–	–	–	–	19	5.6	–	–

Примечание. Концентрации S<sub>общ</sub> в %, остальные элементы в ppm; – ниже предела обнаружения.

Note. S<sub>общ</sub> concentrations are presented as %, other elements concentrations – as ppm; – below detection limit.

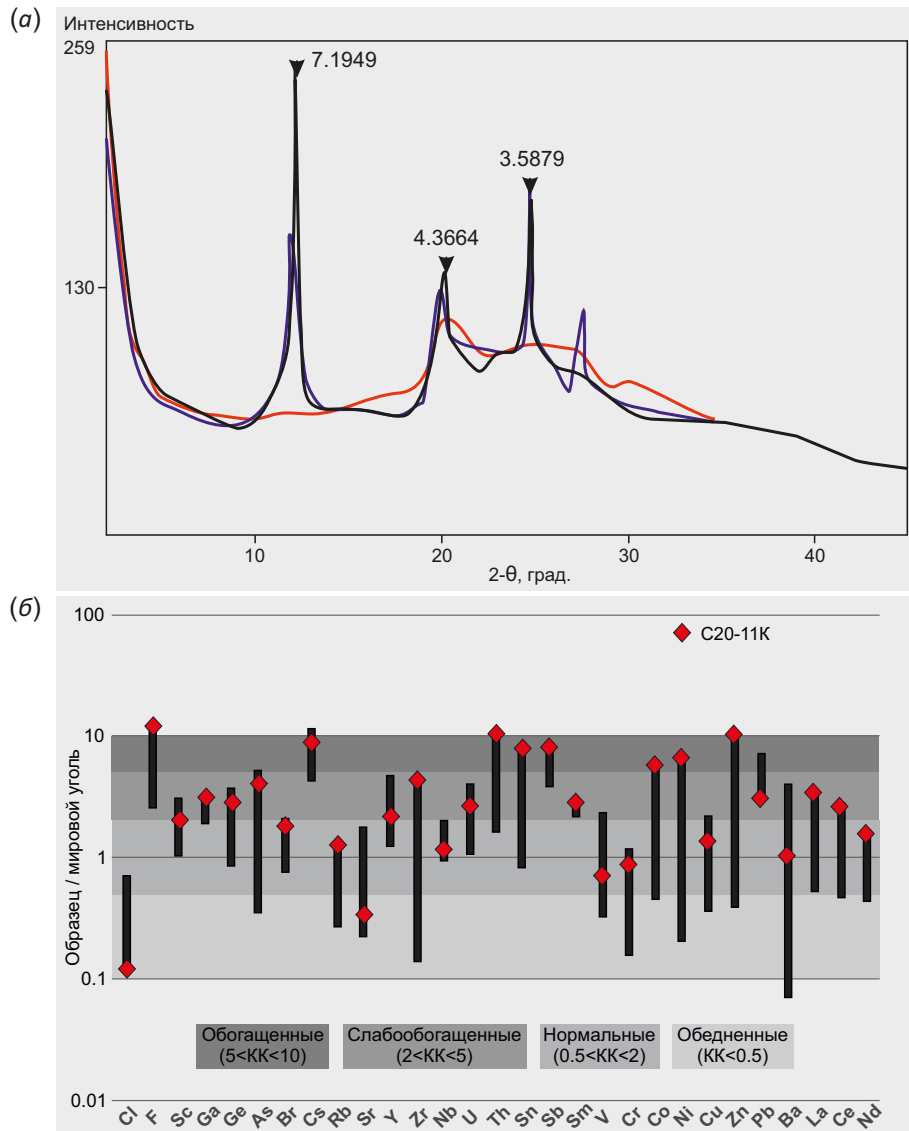


(XRF) на приборе S8 TIGER (Bruker AXS GmbH, Германия) – рентгеновском спектрометре с использованием программного обеспечения SpectraPLUS по методикам, описанным в работах [Shtel'makh et al., 2015; SpectraPLUS..., 2010]. Пробы с высокой зольностью также исследованы рентгеноструктурным методом. Для определения минерального состава пробы истирали в агатовой ступке со спиртом и исследовали методом порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0. Условия съемки: излучение – CuK $\alpha$ , Ni – фильтр, V=30 кВ, I=20 мА, шаг сканирования – 0.05°.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

Угли Каратаевского разреза в основном высокосернистые ( $S_{общ}$  от 5.20 до 8.80 %), прикровельная область пласта среднесернистая ( $S_{общ}$  от 3.34 до 3.62 %) с сернистым углистым сланцем (1.65 %). Зольность пласта изменяется так же, самые низкозольные пробы (2–6 %) составляют основную часть пласта, увеличивается зольность в кровле пласта (15–30 %) с самым высоким показателем в углистом сланце (68 %).

В Иркутском бассейне на Азейском месторождении исследованы тонштейны [Arbuzov et al., 2016], слой



**Рис. 2.** Особенности состава углей Каратаевского разреза. (а) – рентнограмма углистого сланца (С20-11К). Черная, синяя и красная линии обозначают условия сухого воздуха, насыщенного этиленгликолем и прокаленного соответственно; (б) – нормированный к мировому углю [Ketris, Yudovich, 2009] график распределения концентраций элементов углей Каратаевского разреза. Коэффициенты концентрации (КК) микроэлементов (по [Dai et al., 2015]) в углях Каратаевского разреза по сравнению с мировым углем.

**Fig. 2.** Specific features of the composition of coals from the Karataevsky mine. (а) – X-ray diffraction pattern of coal shale (C20-11K). Black, blue and red lines are dry-air saturation with ethylene glycol and calcination; (б) – a distribution curve of element concentrations in coals from the Karataevsky mine normalized for the world coal [Ketris, Yudovich, 2009]. Concentration coefficients (KK) of trace elements (after [Dai et al., 2015]) in the coals from the Karataevsky mine as compared to the world coal.

вулканического пепла в угленосных породах, которые характеризуются высоким содержанием каолинита, образованного при девитрификации осколков вулканического стекла [Bohor, Triplehorn, 1993; Spears, 2012]. На сегодняшний день существует большое количество работ, посвященных исследованиям тонштейнов [Dai et al., 2011; Anggara et al., 2018; Jurigan et al., 2019; Spears, Arbuzov, 2019; Guerra-Sommer et al., 2008; Ducassou et al., 2019]. Слой углистого сланца из исследованного Каратаевского разреза по результатам рентгеноструктурного анализа (рис. 2, а) состоит из каолинита (90 %) с примесью кварца (10 %). Образец углистого сланца относительно углей исследованного пласта обогащен F, Ga, Ge, As, Br, Cs, Rb, Zr, Th, Sn, Sb, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, La, Ce, Nd (рис. 2, б).

Геохимические данные сопоставлены со средним составом мировых углей [Ketris, Yudovich, 2009]. Для этого использовался коэффициент концентрации ( $KK = \frac{\text{отношение концентраций элементов в исследованных углях к мировому углю}}{\text{отношение концентраций элементов в исследованных углях к мировому углю}}$ ), который применяют для определения обогащения или истощения микроэлементов [Dai et al., 2015]. По сравнению с мировыми углями [Ketris, Yudovich, 2009] угли Каратаевского месторождения слабо обогащены Sc, Ga, Y, U, Sm ( $2 < KK < 5$ ) и обогащены F, Cs, Th, Sb и Pb ( $5 < KK < 10$ ). Угли, содержащие тонштейны, обычно обогащены Zr, Hf, Nb, Ta, Ga, PЗЭ и Y [Zhao et al., 2015]. Содержания Ge, As, Br, Rb, Sr, Zr, Nb, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ba, La, Ce, Nd в нормальном соотношении ( $0.5 < KK < 2.0$ ) с мировым углем [Ketris, Yudovich, 2009]. Остальными элементами (Cl и Sn) угли Каратаевского разреза обеднены ( $KK < 0.5$ ) [Ketris, Yudovich, 2009].

На основе экологической значимости в углях выделяют четыре группы элементов, представляющих интерес: I (As, Cd, Cr, Hg, Se), IIА (B, Cl, Mn, F, Mo, Ni, Pb), IIВ (Be, Cu, P, Th, U, V, Zn) и III (Ba, Co, Sb, Sn, Tl) [Swaine, Goodarzi, 1995]. Группы IIА и IIВ можно рассматривать как одну [Swaine, 2000]. Элементы группы I опасны при некоторых обстоятельствах с наиболее неблагоприятными эффектами, связанными с As и Se, группу IIА следует учитывать при рекультивации и работе с отходами, группы IIВ и III не оказывают вредного воздействия [Swaine, Goodarzi, 1995].

Из наиболее опасных элементов исследованный угольный пласт в кровле и слое углистого сланца (С20-11К) слабо обогащен As (среднее 13.4 ppm), а содержание Cr (среднее 10.4 ppm) в пределах нормальных значений.

Угольный пласт обогащен от кровли до подошвы F (среднее 390 ppm) и Pb (среднее 40.4 ppm). Максимальная концентрация F (1008 ppm) определена в образце углистого сланца, а кровля пласта обогащена слабо. Концентрации Pb выше средних значений характерны только для кровли и подошвы пласта. Концентрации Ni (среднее 19.6 ppm) и Zn (среднее 47.9 ppm) в пределах исследованного пласта варьируются от обедненных до обогащенных значений, с повышенными значениями в кровле и максимальными в образце

углистого сланца (С20-11К). Слабообогащенные концентрации Co (среднее 13.8 ppm) установлены в кровле пласта, максимальное его содержание в углистом сланце. Углистый сланец и нижележащие угли обогащены Sn со средним значением 7.6 ppm. Слабое обогащение Cs (среднее 8 ppm) установлено в кровле пласта и образце углистого сланца. Концентрации U (среднее 6.2 ppm) и Th (среднее 14.2 ppm) определены в кровле, подошве пласта и углистом сланце. Среднее содержание Th в изученном пласте выше, чем в большинстве углей, согласно [Swaine, 2000]. В углистом сланце концентрации Co (35 ppm), F (1008 ppm), Sn (12 ppm), Th (34 ppm) выше нормы в углях по [Swaine, 2000]. Содержание Zn в сланце практически достигает верхней границы нормы (300 ppm [Swaine, 2000]) и составляет 294 ppm.

Из ценных элементов весь исследованный угольный пласт Каратаевского разреза слабо обогащен Y (среднее 19.7 ppm). Концентрация Y в углях варьируется от 11 до 38 ppm со значениями выше средних в кровле пласта. Установленные значения выше, чем в мировом угле (8.2 ppm [Ketris, Yudovich, 2009]), но ниже, чем в тонштейнах Азейского месторождения Иркутского бассейна.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Состав исследованных углей Каратаевского разреза Иркутского бассейна не исключает возможную вулканогенную природу углистого сланца. При эксплуатации углей необходимо учитывать повышенные концентрации потенциально опасных элементов, в особенности Th, F, Pb, Co, Ni, Sn, Zn. Исследованные угли могут представлять интерес в связи со слабым обогащением Y, со средней концентрацией 19.7 ppm, что в 2.4 раза выше, чем в мировом угле.

#### 5. ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ / CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

The authors contributed equally to this article.

#### 6. КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ / CONFLICT OF INTERESTS

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов. Авторы прочитали рукопись и согласны с опубликованной версией.

The authors have no conflicts of interest to declare. The authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

#### 7. ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

Anggara F., Amijaya D.H., Harijoko A., Tambaria Th.N., Sahri A.A., Nur Asa Z.A., 2018. Rare Earth Element and Yttrium Content of Coal in the Banko Coalfield, South Sumatra Basin, Indonesia: Contributions from Tonstein Layers. International Journal of Coal Geology 196, 159–172. <http://doi.org/10.1016/j.coal.2018.07.006>.

- Arbuzov S.I., Mezhibor A.M., Spears D.A., Ilenok S.S., Shaldybin M.V., Belaya E.V., 2016. Nature of Tonsteins in the Azeisk Deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia). *International Journal of Coal Geology* 153, 99–111. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2015.12.001>.
- Bohor B.F., Triplehorn D.M., 1993. Tonsteins: Altered Volcanic Ash Layers in Coal-Bearing Sequences. *Geological Society of America, Special Paper* 285, 44 p. <https://doi.org/10.1130/SPE285-p1>.
- Dai S., Finkelman R.B., 2018. Coal as a Promising Source of Critical Elements; Progress and Future Prospects. *International Journal of Coal Geology* 186, 155–164. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2017.06.005>.
- Dai S., Seredin V.V., Ward C.R., Hower J.C., Xing Yu., Zhang W., Song W., Wang P., 2015. Enrichment of U–Se–Mo–Re–V in Coals Preserved within Marine Carbonate Successions: Geochemical and Mineralogical Data from the Late Permian Guiding Coalfield, Guizhou, China. *Mineralium Deposita* 50, 159–186. <http://dx.doi.org/10.1007/s00126-014-0528-1>.
- Dai S., Wang X., Zhou Yi., Hower J.C., Li D., Chen W., Zhu X., Zou J., 2011. Chemical and Mineralogical Compositions of Silicic, Mafic, and Alkali Tonsteins in the Late Permian Coals from the Songzao Coalfield, Chongqing, Southwest China. *Chemical Geology* 282 (1–2), 29–44. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.01.006>.
- Ducassou C., Mercuzot M., Bourquin S., Rossignol C., Pellenard P., Beccalletto L., Poujol M., Hallot E., Pierson-Wickmann A.C., Hue C., Ravier E., 2019. Sedimentology and U-Pb Dating of Carboniferous to Permian Continental Series of the Northern Massif Central (France): Local Palaeogeographic Evolution and Larger Scale Correlations. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 533, 109228. <http://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.06.001>.
- Guerra-Sommer M., Cazzulo-Klepzig M., Formoso M.L.L., Menegat R., Fo J.G.M., 2008. U–Pb Dating of Tonstein Layers from a Coal Succession of the Southern Paraná Basin (Brazil): A New Geochronological Approach. *Gondwana Research* 14 (3), 474–482. <http://doi.org/10.1016/j.gr.2008.03.003>.
- Jurigan I., Ricardi-Branco F., Neregato R., Dos Santos T.J.S., 2019. A New Tonstein Occurrence in the Eastern Paraná Basin Associated with the Figueira Coalfield (Paraná, Brazil): Palynostratigraphy and U-Pb Radiometric Dating Integration. *Journal of South American Earth Sciences* 96, 1023772. <http://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.102377>.
- Ketris M.P., Yudovich Y.E., 2009. Estimations of Clarkes for Carbonaceous Biolithes: World Averages for Trace Element Contents in Black Shales and Coals. *International Journal of Coal Geology* 78 (2), 135–148. <http://doi.org/10.1016/j.coal.2009.01.002>.
- Mikheeva E.A., Demonterova E.I., Ivanov A.V., 2021. Geochemistry of the Cheremkhovo and Lower Prisayan Formations from the Jurassic Irkutsk Coal-Bearing Basin: Evidence for Provenance and Climate Change in Pliensbachian–Toarcian. *Minerals* 11 (357). <https://doi.org/10.3390/min11040357>.
- Saks V.N., Golbert A.V., Dagis A.S., Mesezhnikov M.S., Shatsky S.B. (Eds), 1981. Decisions of the III Stratigraphic Inter-Ministerial Meeting on the Mesozoic and Cenozoic of the Middle Siberia: Explanatory Note, 1981. SNIIGGiMS, Novosibirsk, 91 p. (in Russian) [Решения III межведомственного регионального стратиграфического совещания по мезозою и кайнозою Средней Сибири: Объяснительная записка / Ред. В.Н. Сакс, А.В. Гольберт, А.С. Дагис, М.С. Месежников, С.Б. Шацкий. Новосибирск: СНИИГГиМС, 1981. 91 с.].
- Shtel'makh S.I., Cherkashina T.Yu., Pashkova G.V., 2015. X-Ray Fluorescence Determination of Trace Elements in Carbonaceous Rock and Fluorite Ore Using S8 Tiger Spectrometer. *Analytics and Control* 19 (2), 121–129 (in Russian) [Штельмах С.И., Черкашина Т.Ю., Пашкова Г.В. Рентгенофлуоресцентное определение примесных элементов в карбонатных породах и флюоритовых рудах с использованием спектрометра S8 Tiger // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 2. С. 121–129]. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2015.19.2.001>.
- Skoblo V.M., Lyamina N.A., Rudnev A.F., Luzina I.V., 2001. Continental Upper Mesozoic of the Pribaikalie and Transbaikalia. SB RAS Publisher, Novosibirsk, 332 p. (in Russian) [Скобло В.М., Лямина Н.А., Руднев А.Ф., Лузина И.В. Континентальный верхний мезозой Прибайкалья и Забайкалья. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 332 с.].
- Spears D.A., 2012. The Origin of Tonsteins, an Overview, and Links with Seatearths, Reclays and Fragmental Clay Rocks. *International Journal of Coal Geology* 94, 22–31. <http://doi.org/10.1016/j.coal.2011.09.008>.
- Spears D.A., Arbuzov S.I., 2019. A Geochemical and Mineralogical Update on Two Major Tonsteins in the UK Carboniferous Coal Measures. *International Journal of Coal Geology* 210, 103199. <http://doi.org/10.1016/j.coal.2019.05.006>.
- SpectraPLUS, 2010. Software Package for X-ray Spectrometers. Version 2.2.3.1. Bruker AXS, Karlsruhe, 495 p.
- State Geological Map of the Russian Federation, 2009. Angara-Yenisei Series. Scale 1:1000000. Sheet N-48 (Irkutsk). Explanatory Note. VSEGEI Publishing House, Saint Petersburg, 574 p. (in Russian) [Государственная геологическая карта Российской Федерации. Серия Ангаро-Енисейская. Масштаб 1:1000000. Лист N-48 (Иркутск): Объяснительная записка. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2009. 574 с.].
- State Geological Map of the USSR, 1962. Novosibirsk Islands Series. Scale 1:200000. Sheet N-48-XIX. Explanatory Note. Gosgeoltekhizdat, Moscow, 87 p. (in Russian) [Государственная геологическая карта СССР. Серия Восточно-Саянская. Масштаб 1:200000. Лист N-48-XIX: Объяснительная записка. М.: Госгеолтехиздат, 1962. 87 с.].
- Swaine D.J., 2000. Why Trace Elements Are Important. *Fuel Processing Technology* 65–66, 21–33. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(99\)00073-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00073-9).
- Swaine D.J., Goodarzi F., 1995. Chapter 1: General Introduction. In: *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 1–4.
- Zhao L., Ward C.R., French D., Graham I.T., 2015. Major and Trace Element Geochemistry of Coals and Intra-Seam Claystones from the Songzao Coalfield, SW China. *Minerals* 5, 870–893. <https://doi.org/10.3390/min5040531>.