



Минералого-геохимические свойства углей Мугунского месторождения (Иркутский угольный бассейн)

Н. Р. Джумаян¹, В. И. Силаев², Е. А. Васильев³, А. Ф. Хазов²,
И. В. Смолева², Б. А. Макеев²

¹АО «ВНИГРИУголь», Ростов-на-Дону; narinedzhumayan@mail.ru

²Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; silaev@geo.komisc.ru

³Санкт-Петербургский национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург
simphy12@mail.ru

Впервые получены результаты комплексных минералого-геохимических исследований углей Мугунского бурогоугольного месторождения раннесреднеюрского возраста. Изучены химический, фазовый и микроэлементный состав углей и угольных зол, термические свойства, раман-спектроскопия и изотопный состав углеродного вещества. Установлено, что источником терригенного материала для мугунских углей послужил пенеплен, характеризующийся высокой степенью латеритно-гипергенного изменения горных пород. Именно со степенью латеритизации терригенной примеси коррелируются многие геологические, минералого-геохимические и технологические свойства исследованных углей.

Ключевые слова: Мугунское месторождение, Иркутский угольный бассейн, бурый уголь, литогеохимия углей, минеральный состав углей.

Mineralogical and geochemical properties of coals of the Mugun deposit (Irkutsk coal basin)

N. R. Dzhumayan¹, V. I. Silaev², E. A. Vasiliev³, A. F. Khazov², I. V. Smoleva², B. A. Makeev²

¹JSC VNIGRIUgol, Rostov-on-Don

²Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

³Saint Petersburg National University of Mineral Resources «Gorny», Saint Petersburg

For the first time, the results of complex mineralogical and geochemical studies of coals of the Mugun lignite deposit of Early-Middle Jurassic age have been obtained. The chemical, phase and microelement composition of coals and coal ash, thermal properties, Raman spectroscopy and isotopic composition of carbon matter have been studied. It has been established that penepplain, characterized by a high degree of laterite-hypergene alteration of rocks, served as a source of terrigenous material for Mugun coals. Many geological, mineralogical, geochemical and technological properties of the studied coals are correlated with the degree of lateritization of the terrigenous admixture.

Keywords: Mugun deposit, Irkutsk coal basin, brown coal, coal lithochemisrty, mineral composition of coals.

Введение

Мугунское месторождение углей открыто в 1946 году, поисковые и геологоразведочные работы проводились с 1960-х годов, а освоение месторождения началось в 1993 г. [19]. В настоящее время месторождение обрабатывается и угли используются только как твердое топливо, хотя по своим свойствам они потенциально представляют значительный интерес в качестве сырья для получения обеззолённых гиперуглей — новой и весьма продуктивной отрасли безотходных экологически безвредных углехимических производств [1, 10, 30]. Однако современное состояние изученности мугунских углей сильно сдерживает реализацию этой перспективы. Задача настоящей статьи состоит в заполнении этого пробела впервые полученными для углей Иркутского бассейна результатами комплексных спектроскопических, минералого- и изотопно-геохимических исследований.

Объект и методы исследований

Район Мугунского угольного месторождения находится в пределах северо-западной части Иркутского угленосного бассейна, приуроченного к Ангаро-Чулымскому прогибу. Основная часть месторождения расположена в крупной эрозионно-тектонической депрессии, фундамент которой сложен ордовикскими терригенными породами, а чехол — раннесреднеюрскими угленосными отложениями, характеризующимися ненарушенным пологим или слабонаклонным залеганием пластов (рис. 1). В это время на рассматриваемой территории сформировалась аллювиально-озерно-болотная угленосная формация, в рамках которой максимальная продуктивность была сосредоточена в зоне перехода от аллювиальных отложений к озерно-болотным [18]. Основным источником обломочного материала для угленосных отложений выступали терригенно-осадочные и метаморфические по-

Для цитирования: Джумаян Н. Р., Силаев В. И., Васильев Е. А., Хазов А. Ф., Смолева И. В., Макеев Б. А. Минералого-геохимические свойства углей Мугунского месторождения (Иркутский угольный бассейн) // Вестник геонаук. 2022. 2(326). С. 19–36. DOI: 10.19110/geov.2022.2.3.

For citation: Dzhumayan N. R., Silaev V. I., Vasiliev E. A., Khazov A. F., Smoleva I. V., Makeev B. A. Mineralogical and geochemical properties of coals of the Mugun deposit (Irkutsk coal basin). Vestnik of Geosciences, 2022, 2(326), pp. 19–36, doi: 10.19110/geov.2022.2.3.

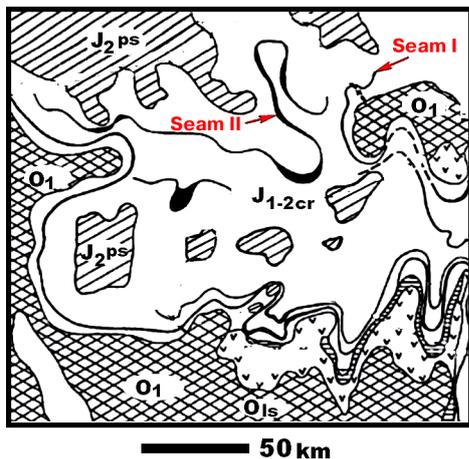


Рис. 1. Геологическое строение Мугунского угольного месторождения по [19] с показом наиболее продуктивных пластов, из которых были отобраны образцы для исследований

Fig. 1. The geological structure of the Mugun coal deposit according to [19] showing the most productive seams from which samples were taken for research

роды Восточного Саяна, Верхнеленского сводового поднятия и Северо-Байкальского нагорья.

Несогласно залегающая на эродированных палеозойских отложениях юрская угленосная толща подразделена на три свиты (снизу вверх): заларинскую, черемховскую и присаянскую. На Мугунском место-

рождении промышленная угленосность связана с так называемым горизонтом рабочих пластов черемховской свиты, отвечающей плинсбахскому и тоарскому ярусам нижней юры [12]. Здесь наиболее выдержанными и отрабатываемыми в настоящее время являются пласты I и II (пачки 1, 2), представительные образцы которых и послужили непосредственным объектом наших исследований.

Опробование угольных пластов и пачек осуществлялось в траншеях бороздовым методом вкрест простирания визуально наблюдаемых угольных литотипов в соответствии с требованиями ГОСТ 9815-75. Интервалы опробования варьировались от 10 до 30 см (табл. 1). В ходе исследований отобранных образцов применялся комплекс методов, включающий оптическую микроскопию, термографию (DTG-60A/60AH Shimadzu, Е. М. Тропников), рентгеновскую дифрактометрию (XRD-6000), рентгенофлуоресцентный анализ (XRD-6400 Shimadzu, С. Т. Неверов), аналитическую СЭМ (Tescan Vega, Е. М. Тропников, А. С. Шуйский), масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (X-SERIES 2 с аналитическим комплексом Thermo Scientific, А. С. Парамонов), рамановскую спектроскопию (Renishaw In Via с лазером 787 нм), изотопную масс-спектрометрию (Delta V. Advantage с аналитическим комплексом Thermo Fisher Scientific). Определение содержаний микроэлементов было осуществлено в ЦКП «Аналитический центр» ИГ КарНЦ РАН, остальные анализы проводились в АО «ВНИГРИУголь» и ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН.

Таблица 1. Реестр образцов углей, отобранных для исследований
Table 1. Register of coal samples selected for research

№ п/п	№ обр Sample No.	Геологическая привязка Geological interpretation
1	1.1	
2	1.2	
3	1.5	
4	1.8	
5	1.11	
6	1.15	
7	1.16	
8	1.17	
9	2.3	
10	2.6	
11	2.10	
12	2.14	
13	2.17	
14	4.4	
15	5.1	
16	5.2	
17	6.1	
18	6.2	
19	6.4	
20	6.5	
21	6.6	
22	6.8	
23	6.9	
24	8	
25	8.1	
26	9.1	
27	9.3	



Общая характеристика, химизм углей

Угли Мугунского месторождения гумусовые и, несмотря на некоторые колебания по мацеральному составу, весьма однообразные — преимущественно витринитовые [5], что вообще характерно для бурых углей [21]. По блеску среди них наблюдаются полублестящие, тусклоблестящие, полуматовые и реже матовые разновидности с повышенной зольностью (рис. 2). Текстура углей линзовидно-полосчатая, линзовидно-штриховидная, изредка массивная. Излом преимущественно неправильно-угловатый, ступенчатый по кливажу, реже по-

лураковистый и узловатый [3]. Угли — твердые и трещиноватые, согласно ГОСТ 25543-2013 относятся к бурым, технологической группе ЗБВ (третий бурый витринитовый).

Аналізу на химический состав подвергались продукты озоления углей, полученные ведущим технологом ИГ Коми НЦ УрО РАН О. В. Кокшаровой. Исходные образцы после растирки подвергались прокаливанию в муфельной печи в несколько этапов до достижения постоянной массы при взвешивании, т. е. до полного выгорания углеродного вещества. Полученные результаты показали следующее.

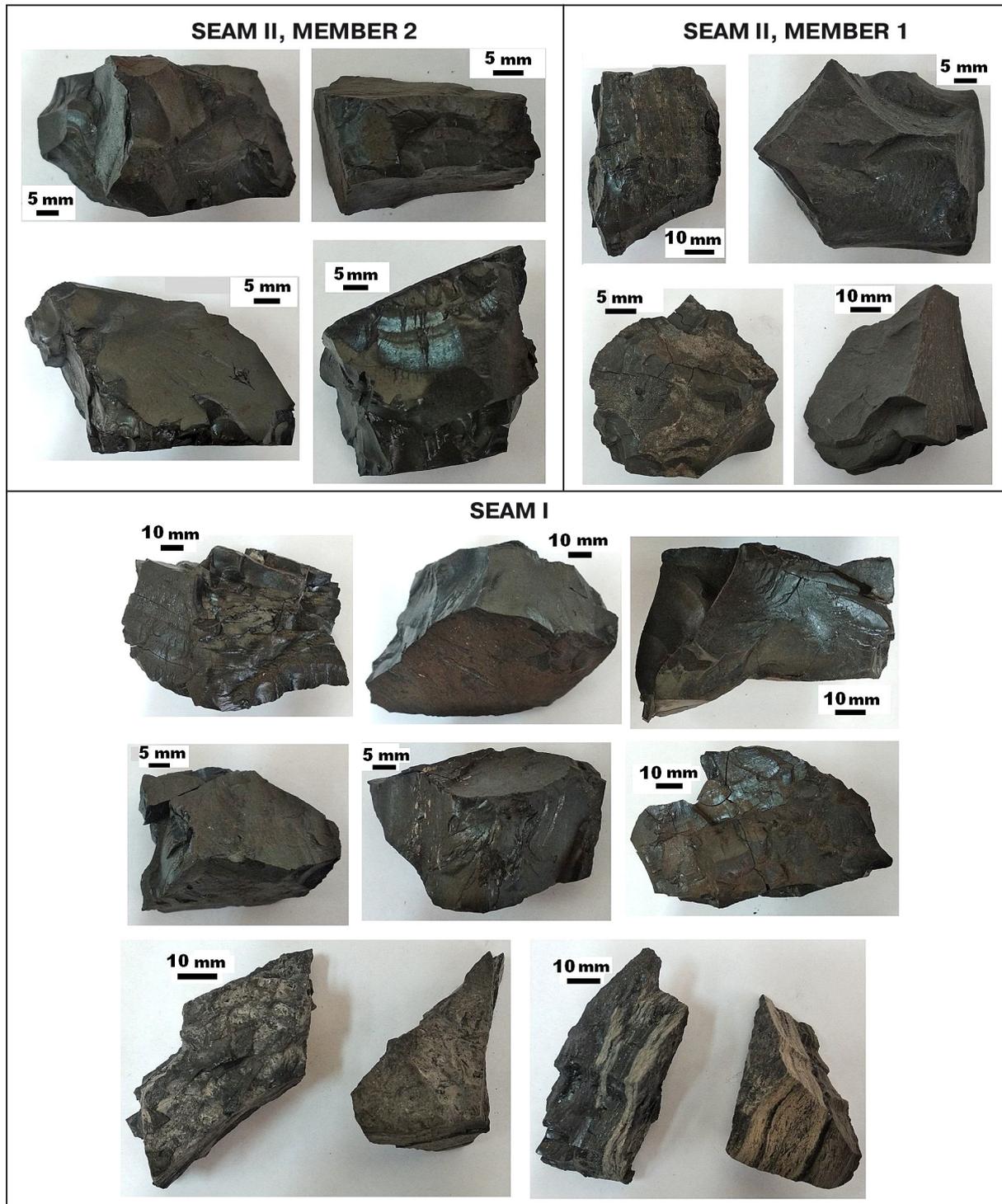


Рис. 2. Внешний вид и текстура исследованных образцов углей Мугунского месторождения

Fig. 2. Appearance and texture of the studied coal samples of the Mugun Deposit



Образцы углей из пачки 2 пласта II (10 определений) подразделились на малозольные с выходом золы в 2–3 вес. % (встречаемость до 90 %) и высокозольные с выходом золы 45–50 вес. %. Статистическая оценка зольности в этой группе образцов (среднее \pm СКО, в скобках коэффициент вариации в %) — 2.58 ± 0.3 вес. % (12).

Среди образцов из пачки 1 пласта II большая часть углей оказалась мало- и средnezольной, с выходом золы 5–20 вес. % (встречаемость 56 %), реже встречаются высокозольные угли с выходом золы 27–45 вес. %. Статистическая оценка зольности — 22.38 ± 15.6 вес. % (70).

В пласте I (12 определений) малозольные угли показали выход золы в 3–7 вес. % (встречаемость 83 %), а высокозольные — до 50 вес. %. Кроме того, здесь установлены углистые аргиллиты с содержанием золы 50–66 вес. %. Статистическая оценка зольности по пласту — 14.31 ± 20.74 вес. % (145).

Таким образом, исследованные образцы углей Мугунского месторождения в среднем на 75 % являются малозольными, т. е. достаточно качественными. При этом минимальной зольностью характеризуются угли пачки 2 пласта II, в пачке 1 пласта II зольность углей возрастает более чем в 1.5 раза, а в пласте I опять сокращается почти до аналогичного показателя в пачке 2 пласта II.

Химический состав золы в исследованных образцах мугунских углей весьма специфичен, характери-

зуется незначительной сернистостью, но высокой глиноземистостью и железистостью при аномально низкой для терригенных пород кремнеземистостью (табл. 2). Пересчет полученных данных на литохимические модули [22, 24] приводит к выводу о сильной и при этом широко варьирующей гидролитической измененности терригенной примеси в мугунских углях. Так, в углях пачки 2 пласта II терригенная примесь по литохимическим характеристикам соответствует супержелезистым супергидролизатам. В углях пачки 1 пласта II она отвечает гипонорможелезистым гипонормогидролизатам, а в углях пачки 2 пласта II снова поднимается до гипонорможелезистых нормо-супергидролизатов. Таким образом, выявляется общий для рассматриваемого разреза углей тренд возрастания степени гипергенного изменения терригенной примеси в направлении снизу вверх (рис. 3, а), что, очевидно, отражает хронологическую тенденцию усиления пепенизации на соответствующих территориях.

Также обращают на себя внимание крайне низкие во всех образцах значения модуля нормированной щелочности, колеблющиеся за редким исключением в пределах 0.004–0.13. Это свидетельствует о том, что в терригенной примеси исследованных углей очень мало полевых шпатов (для альбита $НЩ = 0.61$) и слюд ($НЩ = 0.3$). Это также признак высокой степени гипергенного изменения терригенного материала.

Таблица 2. Химический состав продуктов озоления углей

Table 2. Chemical composition of coal ashing products

Компоненты Components	Пласт II, пачка 2 / Seam II, member 2								
	1.1	1.10	1.11	1.15	1.16	1.17	1.2	1.5	1.8
SiO ₂	3.78	1.58	4.29	2.08	1.81	0.99	4.55	94.31	7.15
TiO ₂	0.2	не обн.	не обн.	0.18	не обн.				
Al ₂ O ₃	11.4	10.29	12.53	7.34	7.65	8.67	4.37	0.39	5.73
Fe ₂ O ₃	9.52	8.34	4.64	11.86	10.84	11.88	10.60	0.45	9.88
Cr ₂ O ₃	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
NiO	0.06	0.05	«	0.08	0.08	0.11	0.06	«	«
CoO	не обн.	не обн.	«	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	«	«
ZnO	«	«	«	«	«	«	«	«	«
MnO	0.19	0.15	«	0.21	0.21	0.21	0.16	«	«
MgO	7.56	9.09	7.39	7.33	7.03	6.52	8.50	0.57	7.11
CaO	43.22	43.40	42.62	47.29	45.16	46.40	46.52	2.54	43.59
SrO	0.16	0.07	не обн.	0.17	0.15	0.18	0.14	не обн.	0.16
Na ₂ O	0.36	не обн.	1.35	не обн.	0.84	0.48	0.37	«	1.17
K ₂ O	0.15	0.08	0.44	0.08	0.18	0.12	0.14	0.02	0.30
P ₂ O ₅	0.05	0.05	0.22	0.04	не обн.	0.06	0.05	не обн.	не обн.
SO ₃	23.35	26.90	26.52	23.34	26.05	24.38	24.54	1.72	24.91
Литохимические модули / Lithochemical modules									
Гидролизатный (ГМ) Hydrolyzate (HM)	7.59	17.54	5.72	12.84	14.1	27.34	5.16	0.01	3.18
Железный (ЖМ) Ferrous (FM)	0.84	0.83	0.37	1.61	1.44	1.39	2.46	1.15	1.72
Нормированной щелочности (НЩ) Normalized alkalinity (NA)	0.04	0.01	0.14	0.02	0.13	0.07	0.12	0.05	0.26



Продолжение таблицы 2 / Continuation of table 2

Компоненты Components	Пласт II, пачка 1 / Seam II, member 1								
	2.10	2.14	2.17	2.3	2.6	4.4	5.1	5.2(A)	5.2(B)
SiO ₂	10.55	24.87	18.18	48.61	32.15	47.91	50.66	56.16	47.15
TiO ₂	0.29	0.72	0.43	0.63	0.47	0.27	0.77	0.76	0.65
ZrO ₂	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0.02	0.02	0.04	0.02
Al ₂ O ₃	18.39	25.20	19.76	33.83	28.25	40.53	32.50	28.95	31.72
Fe ₂ O ₃	7.33	4.60	13.59	3.44	3.74	1.19	4.87	2.86	3.61
Cr ₂ O ₃	0.10	0.07	0.10	0.04	0.04	не обн.	0.05	0.03	0.05
NiO	0.04	0.03	0.16	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02
CoO	не обн.	не обн.	0.09	0.01	0.01	не обн.	0.01	0.01	0.01
CuO	«	«	не обн.	не обн.	не обн.	«	0.03	«	0.02
ZnO	«	0.04	0.21	0.02	0.08	0.01	0.04	0.16	0.04
MnO	0.25	0.17	0.17	0.05	0.11	0.03	0.05	0.04	0.06
MgO	4.44	3.03	3.38	2.10	2.34	0.75	2.63	1.68	2.01
CaO	31.47	22.79	20.98	5.18	16.22	4.84	2.91	3.40	7.43
SrO	0.08	0.07	0.07	0.01	0.04	0.02	0.01	0.02	0.02
Na ₂ O	0.21	не обн.	0.29	не обн.	не обн.	не обн.	0.12	0.10	не обн.
K ₂ O	0.18	0.34	0.69	2.14	0.46	0.47	2.75	2.57	2.0
P ₂ O ₅	0.05	0.04	0.10	0.09	0.07	0.06	0.10	0.16	0.07
SO ₃	26.62	18.03	21.78	3.83	15.99	3.89	2.46	3.05	5.12
Гидролизатный Hydrolyzate	2.89	1.35	2.04	0.82	1.08	0.89	0.8	0.61	0.81
Железный Ferrous	0.41	0.18	0.68	0.01	0.13	0.03	0.15	0.1	0.1
Нормированной щелочности Normalized alkalinity	0.01	0.01	0.05	0.06	0.01	0.01	0.09	0.09	0.06

Продолжение таблицы 2 / Continuation of table 2

Компоненты Components	Пласт I / Seam I						
	6.1	6.2	6.4	6.5	6.6	6.8	6.9
SiO ₂	33.87	27.91	6.58	10.64	7.44	25.51	18.92
TiO ₂	0.40	0.09	0.24	0.11	не обн.	0.13	2.00
ZrO ₂	не обн.	0.03	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0.09
Al ₂ O ₃	29.46	31.90	15.63	21.44	22.22	30.38	25.29
Fe ₂ O ₃	0.32	0.24	0.46	0.36	0.37	0.26	0.28
Cr ₂ O ₃	0.04	не обн.					
NiO	0.01	«	«	0.02	«	0.02	0.01
CoO	не обн.	не обн.	«	не обн.	«	не обн.	«
CuO	0.08	«	«	«	«	«	«
ZnO	«	«	«	«	0.21	«	«
MnO	0.23	0.24	0.57	0.48	0.43	0.21	0.36
MgO	3.64	3.93	7.83	7.25	7.29	4.27	5.65
CaO	18.20	20.66	42.71	36.35	35.28	21.40	28.04
SrO	0.07	0.08	0.15	0.15	0.10	0.09	0.11
Na ₂ O	не обн.	0.20	0.19	не обн.	0.16	0.20	0.11
K ₂ O	0.23	0.13	0.21	0.09	0.12	0.16	0.22
P ₂ O ₅	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0.06	не обн.	0.04
SO ₃	13.45	14.59	25.43	23.11	26.32	17.37	18.88
Гидролизатный Hydrolyzate	1.0	1.3	2.57	2.74	4.02	1.37	1.76
Железный Ferrous	0.02	0.01	0.06	0.04	0.04	0.02	0.02
Нормированной щелочности Normalized alkalinity	0.01	0.01	0.03	0.004	0.01	0.01	0.01

Компоненты Components	Пласт I / Seam I				
	8.1	8(A)	8(B)	9.1	9.3
SiO ₂	18.70	51.56	50.44	14.34	22.53
TiO ₂	0.20	0.29	0.52	0.39	0.22
ZrO ₂	не обн.	0.02	0.03	не обн.	не обн.
Al ₂ O ₃	26.99	44.08	41.67	22.77	27.65
Fe ₂ O ₃	0.48	0.21	0.21	0.31	0.53
Cr ₂ O ₃	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0.04
NiO	«	«	«	«	0.02
CoO	«	«	«	«	не обн.
CuO	0.03	«	«	0.03	0.02
ZnO	не обн.	«	«	не обн.	не обн.
MnO	0.39	«	0.02	0.33	0.20
MgO	5.60	0.54	0.74	5.57	4.41
CaO	28.31	1.80	3.06	32.88	25.88
SrO	0.09	0.01	0.02	0.14	0.11
Na ₂ O	0.14	не обн.	не обн.	0.31	0.17
K ₂ O	0.12	0.46	0.64	0.12	0.13
P ₂ O ₅	0.05	0.07	0.07	не обн.	0.04
SO ₃	18.90	0.96	2.58	22.81	18.05
Гидролизатный Hydrolyzate	1.78	0.88	0.86	2.03	1.46
Железный Ferrous	0.03	0.005	0.005	0.03	0.03
Нормированной щелочности Normalized alkalinity	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01

Примечание: ГМ = (TiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃+MgO)/SiO₂; ЖМ = (Fe₂O₃+MnO)/(TiO₂+Al₂O₃); НЩ = (Na₂O+K₂O)/Al₂O₃
 Note: ГМ = (TiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃+MgO)/SiO₂; ЖМ = (Fe₂O₃+MnO)/(TiO₂+Al₂O₃); НЩ = (Na₂O+K₂O)/Al₂O₃
 Не обн. — not found.

Необходимо подчеркнуть, что выявленные колебания степени гипергенной измененности терригенной примеси в мугунских углях обратно и сильно коррелируются с содержанием этой примеси. С ростом зольности углей состав зол явно изменяется в направлении от супергидролизатного до гипонормогидролизатного. Это весьма существенный вывод, поскольку он указывает на обратную корреляцию объема поступления терригенного материала в область углеобразования со степенью гипергенного изменения горных пород на подвергающихся эрозии территориях. Фактически это является формулой именно пенепленизации — постепенного выравнивания рельефа.

Следует, наконец, отметить, что на диаграмме М. Херрона (рис. 3, б) точки состава зол из мугунских углей сильно сдвинуты относительно невыветрелых терригенных пород в область аномального обогащения алюминием и железом в полном соответствии с различиями зол по степени гипергенной измененности. Это тоже подтверждает наш вывод о сносе терригенного материала в мугунские угли с территорий, на которых горные породы подвергались значительному химическому выветриванию.

Минерально-фазовый состав углей

Фазовый состав углей и зол анализировался методами рентгеновской дифрактомерии и аналитической сканирующей электронной микроскопии. Как известно, в углях углеродное вещество состоит из

трех рентгенографических фаз [9]: 1) промежуточной (Пф) с широким гало на дифрактограммах с максимумом при $d = 3-3.5 \text{ \AA}$ — аморфная смесь органических молекул; 2) полинафтеновой (Нф) с гало при $d = 4-5 \text{ \AA}$ — плоские молекулы с клатратной структурой, состоящие из конденсированных нафтеновых групп, разделенных метиленовыми мостиками, и парафиновые цепочки; 3) неизвестной пока в самостоятельном виде, но проявляющейся на дифрактограммах полосами при $d = 8$ и $15-20 \text{ \AA}$. Исследования мугунских углей показали, что их образцы по рентгенографическим свойствам можно подразделить на два типа (рис. 4—6).

К первому типу относятся малозольные угли, характеризующиеся на дифрактограммах только гало с максимумом при $4-4.5 \text{ \AA}$. Это соответствует преобладанию в соответствующем углеродном веществе полинафтеновой фазы. Состояние (зрелость) этой фазы можно оценить по величине уширения дифрактометрической полосы на половине ее высоты — FWHM. Анализ показал, что эта величина в рассматриваемом типе углей колеблется в пределах от 16 до 8, явно упорядочиваясь по группам образцов. Для образцов из пачки 2 пласта II она статистически составляет 14.1 ± 1.85 ; для образцов из пачки 1 пласта II — 8.6 ± 0.84 ; для образцов из пласта I — 11.96 ± 1.68 . Таким образом, из приведенных данных следует, что проанализированные образцы не только различаются по степени зрелости Нф (с ростом зрелости гало становится уже), но и различаются именно в соответствии с ростом

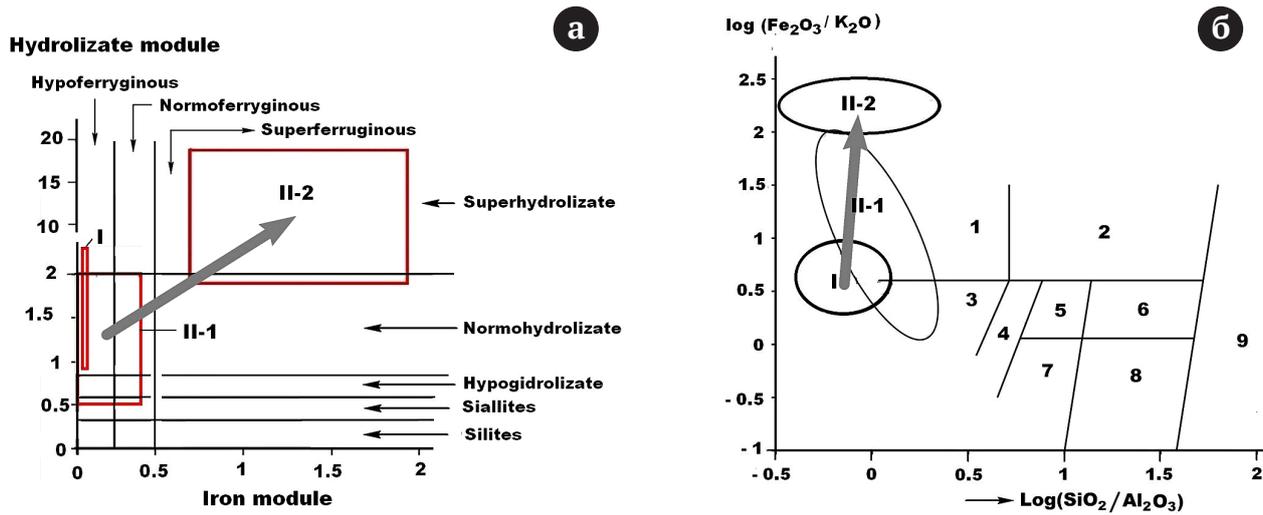


Рис. 3. Химизм золы мугунских углей в координатах литохимических модулей (а) и на диаграмме М. Херрона [28]. На а, б: I, II-1, II-2 — данные по образцам соответственно пласта I, пачки 1 пласта II и пачки 2 пласта II. Области состава литотипов на б: 1 — железненные глинистые сланцы, 2 — глинистые сланцы, 3 — железненные песчаники, 4 — вакки (глинистые песчаники), 5 — лититы (песчаники), 6 — сублититы, 7 — аркозы (полевошпатовые песчаники), 8 — субаркозы, 9 — кварцевые песчаники. Стрелками показан тренд гипергенного преобразования терригенной примеси в направлении снизу вверх по разрезу угольной толщи

Fig. 3. Chemistry of Mugun coal ash in coordinates of lithochemical modules (a) and on the diagram of M. Herron [28]. On a, b: I, II-1, II-2, data on samples, respectively, of layer I, member 1 of seam II, and member 2 of seam II. Areas of composition of lithotypes on b: 1 — ferruginous shales, 2 — shales, 3 — ferruginous sandstones, 4 — wackes (argillaceous sandstones), 5 — lithites (sandstones), 6 — sublithites, 7 — arkoses (feldspar sandstones), 8 — subarkoses, 9 — quartz sandstones. Arrows show the trend of hypergene transformation of terrigenous admixture in the direction from bottom to top along the section of the coal strata

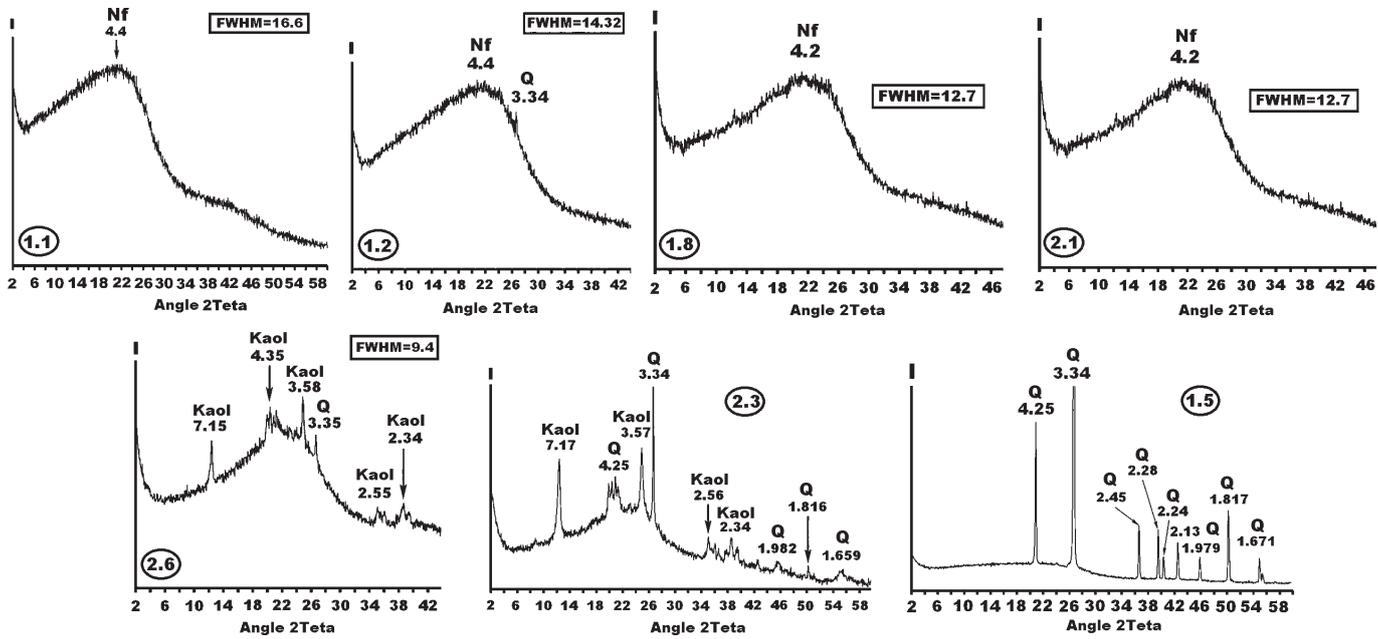


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы углей пачки 2 пласта II: полоса с определенной FWHM отвечает полинафтенной фазе (Нф). Узкие линии — отражения на минералах: Кв — кварц, Каол — каолинит. В кружках приведены номера образцов

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of seam II of member 2: a band with a certain FWHM corresponds to the polynaphthenic phase (Нф). Narrow lines — reflections on minerals: Кв — quartz, Каол — kaolinite. The circles show the sample numbers

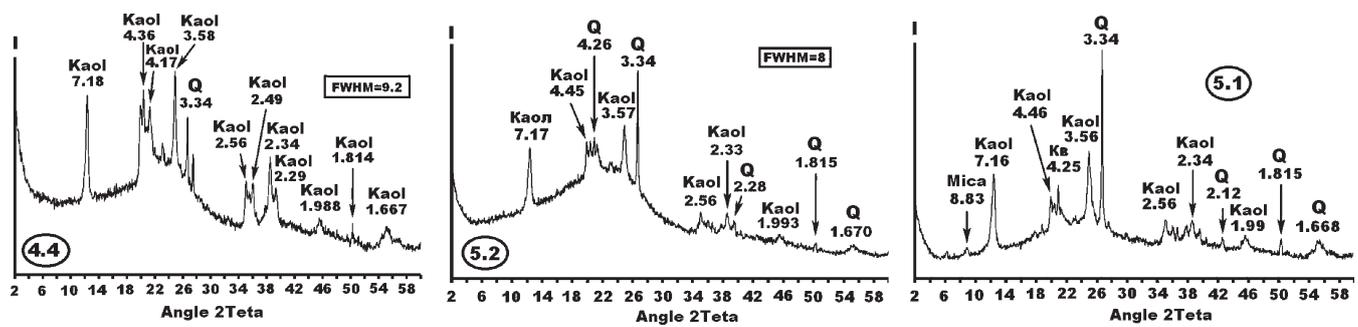


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы углей пачки 1 пласта II

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of coals of member 1 of seam II

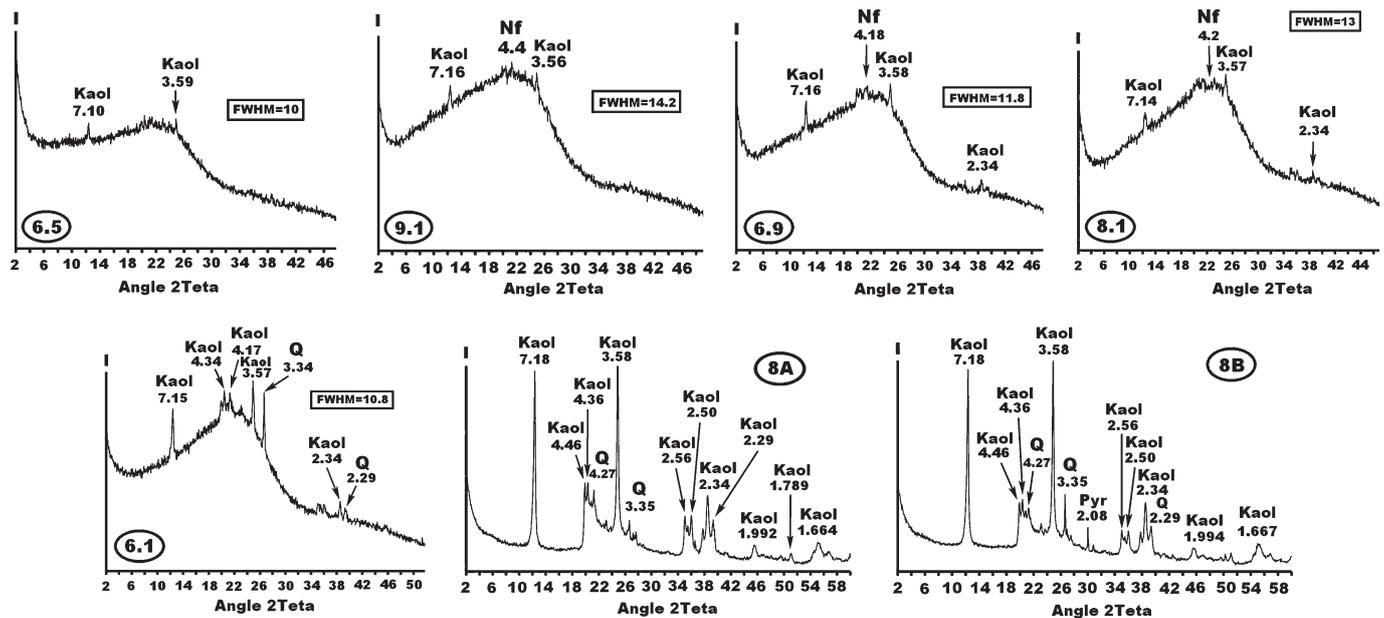


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы углей пласта I

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of coals of seam I

степени гипергенного изменения терригенной примеси. Образцы с наиболее измененной примесью в пачке 2 пласта II, венчающей угольный разрез, характеризуются углеродистым веществом с наименьшей степенью зрелости Нф.

Ко второму типу мы отнесли образцы высокозольных углей, в рентгеновских дифрактограммах которых гало проявляется в гораздо меньшей степени (подъем кривой в области 18–30° углов 2Тета), но при этом присутствует множество узких рефлексов, отвечающих в основном каолиниту и кварцу. Эти рефлексы, очевидно, соответствуют важнейшим минералам терригенной примеси в углях.

Часть минералов в мугунских углях была зарегистрирована в ходе электронно-микроскопических исследований [6]. Это прежде всего относительно крупные частицы каолинита размером (60–200) × (30–90) мкм и несколько более мелкие зерна кварца размером (70–80) × (15–20) мкм. Обнаружены также единичные индивиды циркона, барита, сфалерита размером (15–85) × (5–45) мкм и фрамбоиды пирита диаметром 30–50 мкм, особенно характерные для бурых углей [8]. Фазовая диагностика пирита осуществлена по важнейшим для него рентгеновским отражениям

(d , Å, в скобках индексы hkl): 3.12–3.13 (111); 2.70–2.71 (200); 2.42 (210); 2.21 (211); 1.912–1.914 (220); 1.631–1.633 (311); 1.561–1.563 (222). Особый интерес представляют находки в углях микрокристаллов пирита размером до 50 мкм очень редкого для этого минерала октаэдрического габитуса. Ранее аутигенный пирит с такой кристалломорфологией был описан в ископаемых копролитах земноводных раннетриасового и палеогенового возраста как результат кристаллизации в кислых условиях [16]. Кроме упомянутых выше минералов, в мугунских углях был установлен ильменит состава $(\text{Fe}_{0.98}(\text{Mg}, \text{Co})_{0.04})_{1.02}\text{TiO}_3$ [27].

Рентгеновское исследование непосредственно угольных зол значительно расширило ассортимент минеральных примесей в мугунских углях. Отмеченные ниже наиболее распространенные в золах минералы охарактеризованы системами соответствующих рентгеновских отражений (d , Å; в скобках индексы hkl).

Ангидрит: 3.85–3.89 (111); 3.48–3.49 (002); 3.14 (200); 2.85–2.86 (210); 2.78–2.79 (121); 2.47–2.48 (022); 2.33–2.34 (202); 2.21 (212); 2.17–2.19 (103); 2.08–2.09 (113); 2.000–2.003 (301); 1.930–1.937 (222); 1.866–1.870 (230); 1.745–1.747 (004); 1.647–1.649 (232); 1.588 (133); 1.562–1.564 (024).



Кварц: 4.23–4.27 (100); 3.33–3.34 (101); 2.45–2.47 (110); 2.27–2.28 (102); 2.23–2.24 (111); 2.12–2.13 (200); 1.975–1.981 (201); 1.814–1.817 (112); 1.800–1.801 (003); 1.669–1.676 (202); 1.658 (103); 1.543 (211).

Плагиоклаз: 6.48 (1 $\bar{1}0$); 4.69 (0 $\bar{2}2$); 4.04 (2 $\bar{0}2$); 3.91 (1 $\bar{1}2$); 3.68 (200); 3.62 (130); 3.26 (2 $\bar{2}0$); 3.19 (2 $\bar{0}4$); 3.13 (220); 3.04 (1 $\bar{3}2$); 2.94 (0 $\bar{4}2$); 2.84 (132); 2.02 (404); 1.966 (221); 1.928 (040); 1.886 (400); 1.713 (240); 1.691 (420); 1.601 (041).

Слюда: 9.93–10.07 (002); 5.00–5.03 (004); 4.46–4.48 (110); 3.33–3.34 (006); 2.99 (025); 2.85 (115); 2.57 (2 $\bar{0}2$); 2.51 (008); 2.00–2.01 (0010);

Гематит: 3.66–3.67 (012); 2.66–2.70 (104); 2.51–2.54 (110); 2.21 (113); 1.836–1.840 (024); 1.591–1.595 (018).

Муилитоподобная фаза (в печных золах): 5.39 (110); 3.77 (200); 3.42 (120); 3.39 (210); 2.89 (001); 2.69 (220); 2.54 (111); 2.43 (130); 2.40 (310); 2.29 (201); 2.21 (121); 2.12 (230).

Отсутствие в золах каолинита, наиболее типично для терригенной примеси в исследованных углях,

объясняется его диссоциацией при нагревании. Очевидно, что обнаруженная в золах муилитоподобная фаза и есть продукт термического превращения исходного каолинита.

Микроэлементы

В составе мугунских углей выявлено 49 микроэлементов с общим содержанием 295–1250 г/т [6], прямо коррелирующимся с содержанием в углях терригенной примеси. В собственно угольной золе такое содержание составляет 5660–6112 г/т (табл. 3). Сравнительная оценка этих данных с кларками в бурых и каменных углях, а также их золах [22] показывает следующее.

В образцах малозольных углей кларки концентрации (КК) микроэлементов составляют в среднем 0.71, что, очевидно, объясняется именно малым содержанием терригенной примеси. В образцах средневысокозольных мугунских углей значения КК уже достигают в среднем 1.21. Зола таких углей характеризуются

Таблица 3. Содержание микроэлементов (г/т) в углях и золах
Table 3. The content of trace elements (ppm) in coals and ashes

Элементы Elements	Угли / Coals								Зола / Ashes		
	1.1	2.4	2.9	4.5	5.3	6.5	8	9.2	1	2	3
Be	6.77	2.19	2.35	2.01	1.65	1.06	0.83	1.01	6.03	6.28	6.38
P	0	10.5	17.65	19.71	21.6	0	102.4	9.66	302.4	308.6	306.3
As	0	0	1.49	2.37	0	0	0	1.55	0	2.78	2.5
Rb	0.16	2.67	2.18	3.72	3.08	0.34	3.73	0.35	10.83	10.24	9.34
Zn	7.92	73.19	77.93	36.12	34.91	35.41	12.17	21.28	29.55	29.9	29.0
Pb	0.83	5.58	10.22	12.32	9.49	1.84	31.59	4.1	4.76	4.94	4.1
Bi	0.07	0.14	0.17	0.24	0.23	0.06	0.92	0.09	0.08	0.08	0.07
Th	0.11	3.77	6.34	8.0	7.48	0.92	25.67	3.36	34.74	35.0	30.28
Mo	0.62	2.1	1.61	1.68	1.7	1.57	0.8	0.98	7.42	7.83	7.26
Ag	0.02	0.04	0	0	0	0.03	0	0	0	0	0
Cd	0.01	0.16	0.16	0.15	0.19	0.04	0.12	0.14	0.29	0.25	0.26
Сумма элементов-эссенциалов (Э) Sum of essential elements	16.51	100.34	120.1	86.32	80.33	41.27	178.23	42.52	396.1	405.9	395.49
Li	9.64	15.3	36.25	55.14	47.1	5.0	168.5	13.68	149.8	152.0	146.6
Ti	27.43	375.3	412.4	583.4	609.2	54.02	1708.0	221.0	2005.0	2059.0	1994.0
V	0	29.93	44.52	33.5	34.01	1.06	7.78	9.65	104.6	107.9	102.5
Cr	4.11	22.72	24.39	23.8	24.56	4.32	5.37	10.59	76.3	77.62	73.56
Mn	29.39	71.49	75.25	71.69	71.95	170.8	65.75	94.56	1062.0	1040.0	955.0
Co	8.83	12.25	9.12	12.2	14.63	1.79	1.06	7.75	32.66	32.87	31.23
Ni	21.58	24.08	24.16	26.64	23.34	8.51	12.14	15.07	66.2	66.82	67.39
Cu	10.86	19.33	13.22	20.5	20.48	20.77	16.51	11.89	89.57	93.98	89.02
Sn	0.42	0.97	1.41	1.75	1.63	0.4	8.7	0.9	4.4	4.56	4.23
Sb	2.22	0.44	0.59	0.32	0.31	0.16	0.17	0.16	0.56	0.58	0.41
Zr	1.66	23.4	45.89	49.66	45.44	14.37	144.6	32.84	245.2	268.3	234.9
Sr	77.31	96.75	93.36	91.36	91.22	171.6	121.6	152.8	1015	1006	880.3
Y	14.57	20.3	21.64	20.6	18.98	18.98	7.09	4.49	10.8	87.9	73.65
Ga	4.95	4.73	10.67	7.4	5.68	1.38	16.15	2.93	13.44	13.66	12.4
Cs	0.02	0.23	0.18	0.26	0.25	0.04	0.25	0.03	1.01	0.94	0.79
Ba	19.79	40.59	43.21	56.76	51.25	19.14	49.02	16.87	200.9	195.7	159.7
Hf	0.05	0.7	1.51	1.67	1.43	0.4	3.89	0.96	7.07	6.73	6.56
U	0.07	1.37	6.23	2.26	2.1	0.57	1.86	0.86	10.24	9.96	9.32
Сумма физиогенно-активных элементов Sum of physiogenous active elements	232.9	759.88	864.0	1058.91	1063.56	493.31	23.84.44	597.03	5094.75	5224.52	4841.56



Элементы Elements	Угли / Coals								Золы / Ashes		
	1.1	2.4	2.9	4.5	5.3	6.5	8	9.2	1	2	3
Sc	3.84	7.3	9.46	7.94	7.58	4.47	6.11	6.78	25.08	25.21	21.24
Nb	0.14	3.7	15.57	6.69	5.69	0.59	8.96	2.64	18.31	18.77	17.69
Te	0	0	0	0	0.06	0.06	0.1	0	0	0.31	0
Ta	0.02	0.2	0.37	0.47	0.41	0.03	1.71	0.17	1.54	1.5	1.44
W	0.87	1.99	1.48	1.41	1.29	1.54	0.56	0.96	0.18	0.16	0.14
Tl	0.1	0.12	0.12	0.13	0.13	0.09	0.56	0.09	0.16	0.16	0.14
La	1.84	11.99	13.52	16.15	16.84	4.81	19.03	7.3	89.96	86.22	76.72
Ce	4.02	25.68	29.66	33.73	35.47	9.73	33.51	13.92	184.6	181	159.5
Pr	0.43	2.61	3.3	3.6	3.78	1.17	3.13	1.71	19.58	18.25	16.83
Nd	2.07	11.82	14.51	15.54	16.25	4.97	11.47	7.57	80.33	76.29	67
Sm	0.66	2.69	3.73	3.55	3.55	1.12	1.92	1.77	17.82	16.89	14.69
Eu	0.16	0.57	0.58	0.61	0.61	0.12	0.22	0.31	1.96	1.79	1.43
Gd	1.12	2.93	3.71	3.45	3.3	1.07	1.3	1.74	16.29	15.48	13.49
Tb	0.22	0.46	0.63	0.55	0.51	0.15	0.2	0.28	2.65	2.44	2.14
Dy	1.61	2.85	3.93	3.22	2.98	0.9	0.98	1.71	15.06	14.55	12.77
Ho	0.41	0.66	0.85	0.69	0.63	0.18	0.18	0.36	3.09	2.91	2.55
Er	1.33	1.88	2.54	2.09	1.89	0.56	0.5	1.11	9.17	8.68	7.69
Tm	0.17	0.26	0.39	0.3	0.27	0.08	0.07	0.17	1.32	1.26	1.1
Yb	1.02	1.69	2.67	1.98	1.84	0.55	0.48	1.11	8.8	8.41	7.43
Lu	0.16	0.28	0.42	0.31	0.29	0.09	0.07	0.17	1.33	1.27	1.12
Сумма элементов-антибионтов (АБ) Sum of antibiotic elements	20.19	79.68	107.44	102.41	103.37	32.28	91.06	49.87	497.23	481.55	425.11
Итого / Total	296.6	939.9	1091.54	1247.64	1247.26	566.86	269.29	689.42	5998.08	6111.92	5662.16

средним $KK = 1.25$. Таким образом, устанавливается факт обогащения микроэлементами большинства исследованных образцов мугунских углей и угольных зол относительно соответствующих кларков, что, скорее всего, объясняется гипергенной измененностью терригенной примеси.

По отношению к углеродному веществу микроэлементы в мугунских углях можно подразделить на три функциональные группы [14]: 1) элементы-эссенциалы, накапливающиеся в растительных и животных организмах; 2) физиогенно-активные элементы, промежуточные по отношению к организмам; 3) элементы-антибионты, токсичные для организмов и имеющие источником горные породы. Согласно полученным данным, суммарная концентрация микроэлементов в мугунских углях составляет (793.61 ± 397.61) г/т при коэффициенте вариации 50.1 %. В золах этих углей концентрация тех же элементов почти на порядок выше — (5921.07 ± 231.79) при гораздо более однородном распределении — коэффициент вариации 4 %.

Расчеты показали, что валовое содержание микроэлементов в исследованных образцах прямо коррелирует с зольностью углей (коэффициент 0.83), т. е. микроэлементы в углях в основном обеспечиваются именно золой. Тем не менее отношение групповых концентраций элементов-эссенциалов и антибионтов оказалось заметно выше именно в относительно бедных микроэлементами углях — 1.11 ± 0.4 , а не в золах — 0.86 ± 0.07 . То же демонстрируют и отношения содержания эссенциального Zn к физиогенно-активной Cu: в углях это отношение составляет (2.26 ± 1.74) г/т, а в золах — (0.33 ± 0.01) . Таким образом, как минимум часть эссенциальных микроэлементов обеспечивается преимущественно углеродным веществом.

В связи с выявленным фактом гипергенной измененности терригенной примеси в мугунских углях целесообразно рассмотреть пропорцию между групповым содержанием микроэлементов-гидролизатов и суммой щелочных и щелочно-земельных микроэлементов. Расчеты показали, что в углях отношение между этими группами элементов составляет 2.86 ± 1.78 , а в золах — 2.14 ± 0.14 . Таким образом, устанавливается, что и в углях, и в золах содержание элементов-гидролизатов, обычно накапливающихся именно в продуктах латеритного выветривания, значительно превышает содержание подвижных при гипергенезе щелочных и щелочно-земельных элементов. Это, конечно, согласуется с нормосупергидролизатным составом терригенной примеси в исследованных углях.

Среди выявленных микроэлементов особый интерес представляют лантаноиды, попадающие в угли исключительно с терригенным материалом и являющиеся в силу этого важным геохимическим индикатором. В нашем случае было проведено нормирование содержаний лантаноидов в мугунских углях и их золах на PAAS-эталон (среднее содержание элементов в постархейских австралийских сланцах). Полученные результаты (рис. 7) приводят к следующим выводам.

Исследованные образцы углей характеризуются в 5–10 раз меньшей концентрацией лантаноидов, чем типичные терригенные породы, а постугольные золы, напротив, по сравнению с эталонными породами заметно обогащены этими элементами. Кривые нормированных концентраций в углях и золах, кроме двух исключений, имеют субгоризонтальное простирание ($La_N/Yb_N = 0.36–0.78$). К исключениям из этого правила относятся, во-первых, кривая, полученная для образца углей из пачки 2 пласта II, характеризующегося золой с высокой степенью химического выветривания

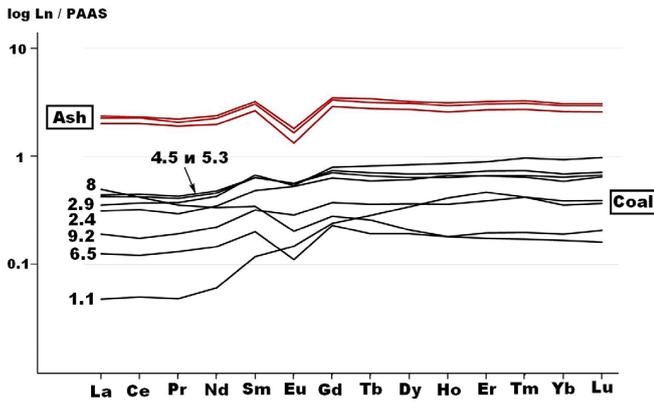


Рис. 7. Содержания лантаноидов в исследованных образцах углей и угольных зол, нормированные на среднюю концентрацию лантаноидов в постархейских австралийских сланцах (PAAS)

Fig. 7. Lanthanide contents in the studied samples of coals and coal ash, normalized to the average concentration of lanthanides in post-Archean Australian shales (PAAS)

(ГМ = 7.59), а во-вторых, кривая для образца № 8 из пласта I, отличающегося наименьшей степенью гидrolитического изменения (ГМ = 0.86–0.88) терригенной примеси. В первом аномальном случае выявлен тренд последовательного и сильного возрастания нормированных концентраций лантаноидов иттриевой подгруппы ($La_N/Yb_N = 0.13$), как это уже отмечалось для продуктов химического выветривания [25]. А во втором случае в образце углей с наименьшей степенью гипергенной измененности терригенной примеси, на-

против, наблюдается тренд понижения ($La_N/Yb_N = 2.98$) нормированных концентраций иттриевых лантаноидов. Таким образом, выявляется факт зависимости содержания лантаноидов в мугунских углях от степени гипергенного изменения в них терригенной примеси: PAAS-нормированные концентрации иттриевых лантаноидов в углях повышаются в направлении от углей с наименее гипергенно измененной терригенной примесью (пачка 2 пласта II) к углям с промежуточно измененной примесью (пласт I) и далее скачкообразно возрастают в углях с максимально измененной примесью (пачка 2 пласта II).

На всех кривых нормированных концентраций проявляется европиевый минимум, что характерно именно для горных пород, претерпевших на земной поверхности гипергенные преобразования и по этой причине практически не содержащих полевых шпатов и темноцветных силикатов.

Углеродное вещество

Наиболее общей характеристикой углеродного вещества в углях являются данные термического анализа [4]. На полученных нами довольно однообразных кривых нагревания в диапазоне 20–650 °C зарегистрированы один эндотермический и серия экзотермических эффектов (рис. 8–10, табл. 4). Эндотермический эффект с максимумом при 88–106 °C соответствует этапу «высушивания» препарата, т. е. потери абсорбционной химически слабо связанной воды. Экзотермические эффекты, обусловленные выгоранием углеродного вещества, представлены на кривой нагревания пиками и перегибами разной интенсивности в ди-

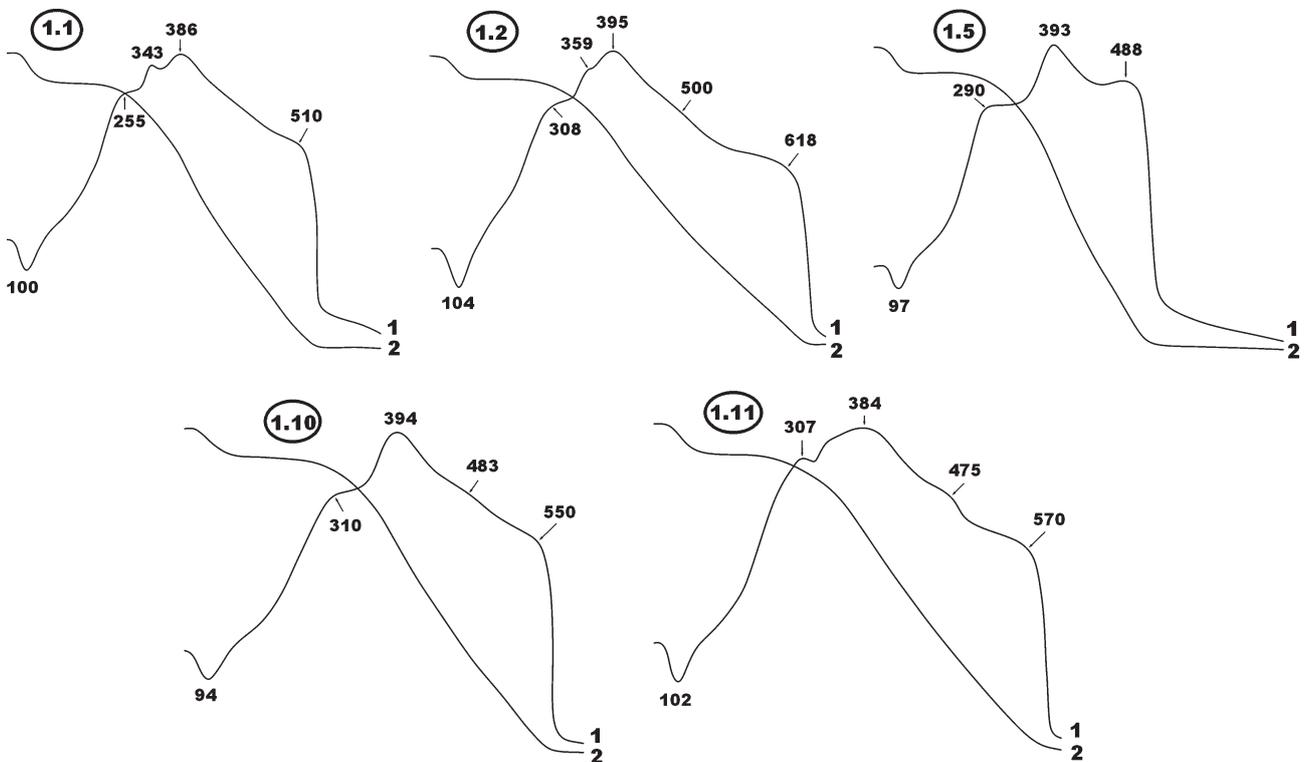


Рис. 8. Результаты термического анализа углей из пачки 2 пласта II: 1, 2 — соответственно кривые нагревания и потери веса. Цифры — температуры экстремумов в °C. В кружках — номера образцов

Fig. 8. Results of thermal analysis from member 2 of seam II: 1, 2 — heating and weight loss curves, respectively. Numbers are temperature extremes in °C. The circles show sample numbers

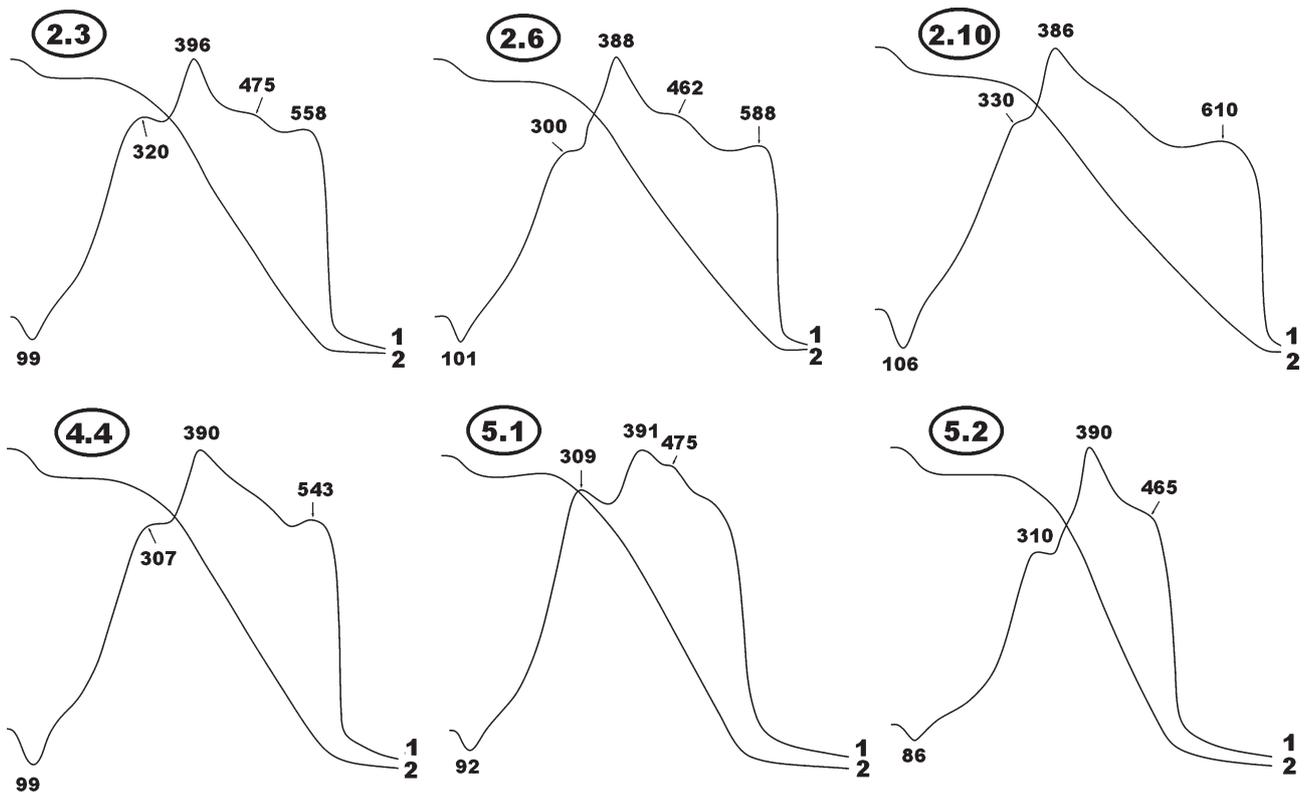


Рис. 9. Результаты термического анализа углей из пачки 1 пласта II: 1, 2 — соответственно кривые нагревания и потери веса. Цифры — температуры экстремумов в °С. В кружках — номера образцов

Fig. 9. Results of thermal analysis of coals from member 1 of seam II: 1, 2 — curves of heating and weight loss, respectively. Numbers are temperature extremes in °C. The circles show sample numbers

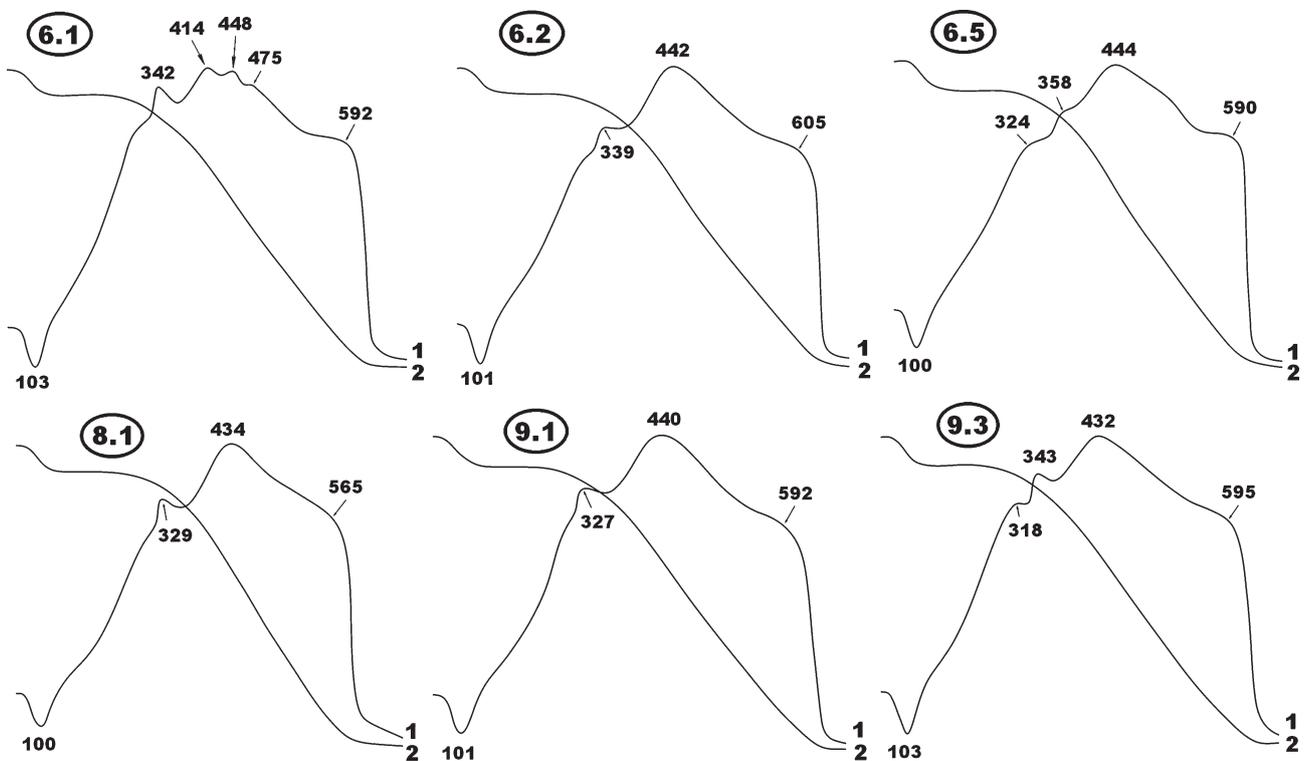


Рис. 10. Результаты термического анализа углей из пласта I: 1, 2 — соответственно кривые нагревания и потери веса. Цифры — температуры экстремумов в °С. В кружках — номера образцов

Fig. 10. Results of thermal analysis of coals from seam I: 1, 2 — heating and weight loss curves, respectively. Numbers are temperature extremes in °C. The circles show sample numbers



апазоне 255–610 °С. При этом на всех кривых выделяется основной пик наибольшей интенсивности, располагающийся примерно посредине вышеуказанного диапазона. Положение его максимума варьируется в среднем от 390 °С на термограммах образцов из пачек 1, 2 пласта II до 435 °С в образцах из пласта I. Возможно, причина такого расхождения состоит в том, что угли пласта I характеризуются более высокой степенью гумификации [7]. Это и приводит к увеличению в них содержания углерода и гуминовых кислот и, как следствие, к возрастанию термической устойчивости.

Полученные термические данные могут помочь в определении происхождения и степени углефикации первичного углеродного вещества. В качестве источника такой информации могут выступить скорре-

лированные температуры начала и максимума выгорания углеродного вещества, отвечающие основному экзотермическому пику на кривых нагревания [13]. На соответствующей диаграмме (рис. 11) практически все точки исследованных образцов попали на ступень II «лестницы Жерара», отвечающей термическим свойствам гумито-сапропелитов, низших керитов и асфальтитов. Очевидно, что это вполне соответствует бурым углям с относительно невысокой степенью углефикации исходного углеродного вещества.

Фазовый состав углеродного вещества в мугунских углях анализировался методом рамановской (комбинационного рассеяния) спектроскопии, весьма эффективной при исследованиях структурного состояния и степени метаморфизации подобного рода объ-

Таблица 4. Термические свойства углей и результаты их озоления
Table 4. Thermal properties of coals and the results of their ashing

Серия Series	№ обр. Sample No.	Зольность, мас. % Ash content wt. %	Термические эффекты, °С / Thermal effects, °С							Потеря веса при озолении, % Weight loss after ashing, %
			Энтотерми- ческий Ento- thermal	Экзотермические / Exothermal						
				1	2	3	4	5	6	
Пласт II, пачка 2	1.1	2.89	100	255	343	386	не обн.	510	не обн.	96.95
	1.10	2.56	94	310	394	«	550	«	97.28	
	1.11	2.87	102	307	384	475	570	«	96.13	
	1.15	2.69	101	322	388	482	не обн.	610	96.04	
	1.16	2.69	Не анализировался / Not analyzed							
	1.17	2.53	«							
	1.20	2.10	99	285	325	390	500	575	не обн.	96.9
	1.2	2.10	104	308	359	395	не обн.	не обн.	618	96.9
	1.5	45.20	97	290		393	488	«	не обн.	53.4
	1.8	2.80	Не анализировался / Not analyzed							
Среднее, интервал Average, interval		2.58 ± 0.30	94–104	255–322	325–359	384–395	475–500	510–575	610–618	90.51 ± 16.37
Пласт II, пачка 1 Seam II, member 1	2.10	5.05	106		330	386	495		610	86.13
	2.14	8.53	101	298	326	388	449	577	не обн.	83.4
	2.17	7.27	100	304		383	461	585	«	91.5
	2.3	27.33	99		320	396	475	558	«	72.1
	2.6	11.69	101	300		388	462	588	«	85.5
	4.4	33.39	99	307		390	не обн.	543	«	67.2
	5.1	44.31	92	309		391	440, 475		«	54.3
	5.2 (А)	44.23	86	310		390	465		«	51.1
5.2 (Б)	19.67	96	308		388	450	540	«	79.4	
Среднее, интервал Average, interval		22.38 ± 15.6	92–106	298–310	320–330	383–390	440–495	540–588	610	74.51 ± 14.41
Пласт I Seam I	6.1	9.29	103	330	342	414	448, 475	592	не обн.	91.9
	6.2	7.08	101	300	339	380	442	605	«	91.66
	6.4	3.3	Не анализировался / Not analyzed							
	6.5	3.99	100	325	358	444	515	590	не обн.	95.0
	6.6	3.56	98	319	353	436	512	592	«	96.5
	6.8	6.98	98	320		440		570	«	92.2
	6.9	6.42	102	315	351	437	не обн.	592	«	93.5
	8А	65.14	88	329	не обн.	424	475	не обн.	«	32.8
	8Б	51.06	94	315	«	418	не обн.	«	«	41.5
	8.1	5.21	100	329	«	435	«	565	«	94.4
	9.1	4.34	101	327	«	440	«	592	«	94.6
	9.3	5.35	103	325	«	432	«	595	«	93.4
Среднее Average		14.31 ± 20.74	88–103	300–329	339–358	380–444	442–515	565–605	не опр.	83.41 ± 23.0
Дерево обугленное (с вулкана Алайд) Charred tree (from Alaid volcano)		не опр.	91	303	345	434	не обн.	не обн.	не обн.	77.08
«		«	91	314	не обн.	431	«	«	«	73.86

Note. Не обн. / not found.

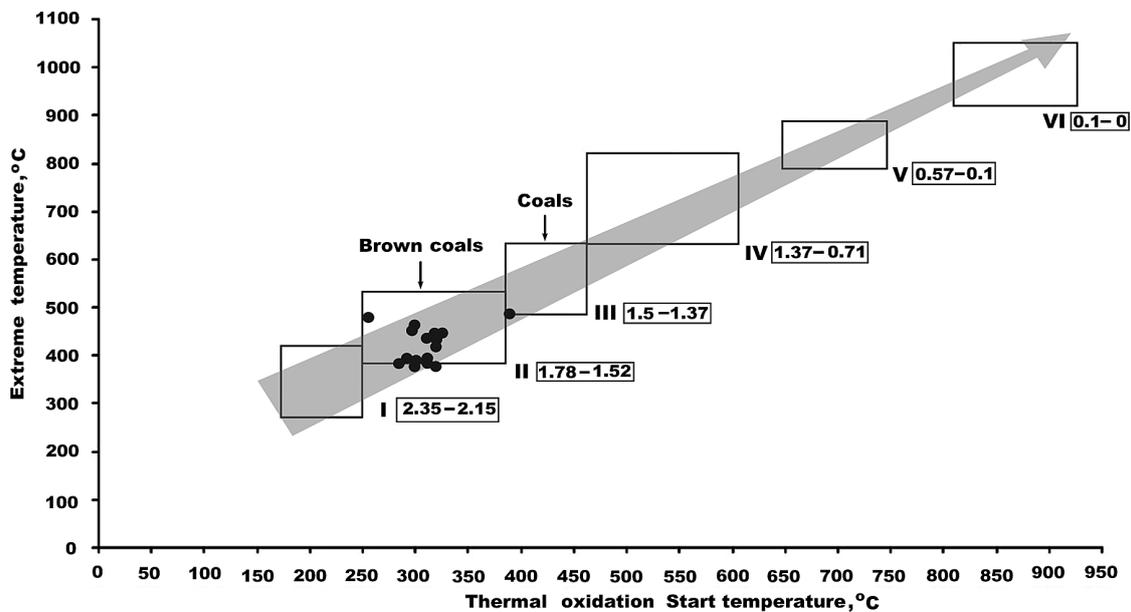


Рис. 11. Современный вариант «лестницы сгорания» Шарля Жерара (диаграмма термической устойчивости углеродных веществ). *Ступени:* I — современные растения, микрогрибы, желчные камни, остаточное ОВ в современных осадках, сапропелиты; II — гумито-сапропелиты, низшие кериты, асфальты; III — кериты, асфальтиты; IV — высшие кериты, антраксолиты, шунгиты; V — графит, карбонадо; VI — микроалмазы и алмазы с бриллиантовой огранкой. *Цифры в рамках* — значения модуля углеродизации (атомного отношения Н/С). Точками показаны данные для исследованных образцов углей. Стрелка — генеральный вектор углеродизации

Fig. 11. A modern version of Charles Gerard's «combustion ladder» (diagram of thermal stability of carbon substances). *Stages:* I — modern plants, microfungi, gallstones, residual OM in modern sediments, sapropelites; II — humito-sapropelites, lower kerites, asphalts; III — kerites, asphaltites; IV — higher kerites, anthraxolites, shungites; V — graphite, carbonado; VI — microdiamonds and brilliant-cut diamonds. *The numbers in the frames* are the values of the carbonization modulus (atomic ratio H/C). The dots show the data for the studied coal samples. The arrow is the general vector of carbonization

ектов [15]. Известно, что в соответствующих спектрах растительного и животного органического вещества выявляется только сильная люминесценция в интервале 640–815 нм при полном отсутствии рамановских линий. Это объясняется первичным органомолекулярным строением ОВ. В спектрах, полученных от углеродизированных осадков и бурых углей, преобладает люминесценция в области 650–810 нм, но уже с проявлением малоинтенсивных уширенных рамановских линий с максимумами при 1350–1380 см^{-1} (линия D, обусловленная A_{1g} -модой колебаний атомов углерода) и 1580–1605 см^{-1} (линия G, E_{2g} -мода). Такой спектр свидетельствует об углеродном веществе, уже полимеризованном на ранней стадии метаморфизации. В спектрах каменных углей преобладают рамановские линии — более интенсивная и менее уширенная D-линия с максимумом при 1350–1380 см^{-1} и G-линия с максимумом при 1580–1605 см^{-1} . Антрациты демонстрируют почти исключительно рамановские спектры с двумя интенсивными и узкими линиями D и G с максимумами соответственно при 1300–1350 и 1550–1600 см^{-1} при соотношении интенсивностей $D > G$. Такая спектроскопия свидетельствует о том, что антрациты уже обладают полукристаллическим строением, что иногда приводит к их отождествлению с графитоидами [20]. Наконец, графиты, в отличие от охарактеризованных выше углеродных веществ, обладают кристаллическим строением, что выражается присутствием в рамановских спектрах узкой и интенсивной G-линии с максимумом при 1590–1600 см^{-1} , сочетающейся с одной-двумя дополнительными ли-

ниями второго порядка с максимумами в области 2500–2650 см^{-1} . Иногда в КР-спектрах графитов появляется малоинтенсивная уширенная линия при 1290–1300 см^{-1} , свидетельствующая об ультрадисперсной («наноструктурной») примеси разупорядоченного графитоида.

В полученных для мугунских углей спектрах (рис. 12) явно преобладает люминесценция, на фоне которой для части образцов намечаются две сильно уширенные

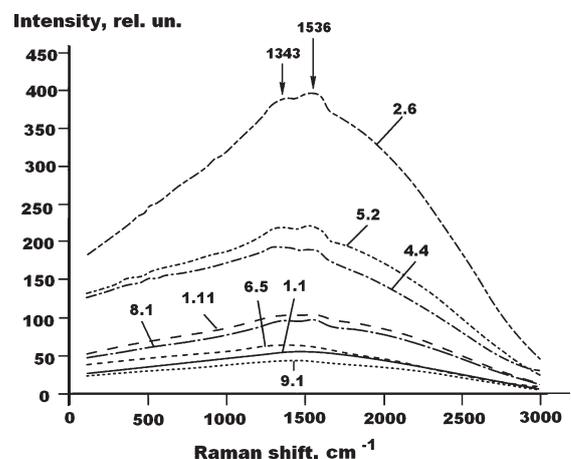


Рис. 12. КР-спектры, полученные от образцов мугунских углей; цифры у кривых — номера проанализированных образцов

Fig. 12. Raman spectra obtained from samples of Mugun coals; figures next to the curves are the numbers of the analyzed samples



малоинтенсивные рамановские линии с максимумами около 1340–1345 см⁻¹ (D-линия) и 1535–1540 см⁻¹ (G-линия). При этом установлено, что для малозольных углей (2.5–5.5 вес. %) характерен исключительно люминесцентный тип спектра, который обычно приписывают наименее углефицированному органическому веществу [26]. А вот средне- и высокозольным (11–45 вес. %) мугунским углям более свойственны смешанные люминесцентно-рамановские спектры с тенденцией увеличения интенсивности КР-линий по мере возрастания зольности углей. В целом полученные нами спектры вполне отвечают именно бурым углям.

Фундаментальной характеристикой органических веществ является изотопный состав углерода и азота [17]. В рассматриваемом случае изотопные данные (табл. 5) определенно свидетельствуют о континентальном древесно-растительном происхождении органического вещества мугунских углей, отличаясь как от соответствующих параметров в континентально-зоогенном первичном веществе (рис. 13), так и в органическом веществе морских осадков [11]. Это совпадает с данными углепетрографии и свидетельствует о гумусовой природе мугунских углей.

Таблица 5. Изотопный состав углерода и азота в углеродном веществе углей, ‰
Table 5. Isotopic composition of carbon and nitrogen in carbon matter of coals, ‰

Серия / Series	№ обр / Sample No.	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$
Пласт II, пачка 2 Seam II, member 2	1.1	-25.37	2.35
	1.10	-25.5	4.17
	1.15	-24.85	0.14
	1.2	-26.86	3.01
Среднее ± СКО / Average ± RMS		-25.65 ± 0.86	2.42 ± 1.69
Пласт II, пачка 1 Seam II, member 1	2.17	-26.8	0.98
	2.6	-24.9	0.12
	4.4	-26.44	0.3
	5.1	-26.01	0.30
	5.2	-25.11	1.5
Среднее ± СКО / Average ± RMS		-25.85 ± 0.82	0.59 ± 0.64
Пласт I Seam I	6.1	-26.32	1.64
	6.4	-25.25	0.65
	6.9	-25.06	0.65
	8	-25.31	0.34
	9.1	-26.13	-9.38
9.3	-26.3	0.85	
Среднее ± СКО / Average ± RMS		-25.73 ± 0.58	0.63 ± 0.66

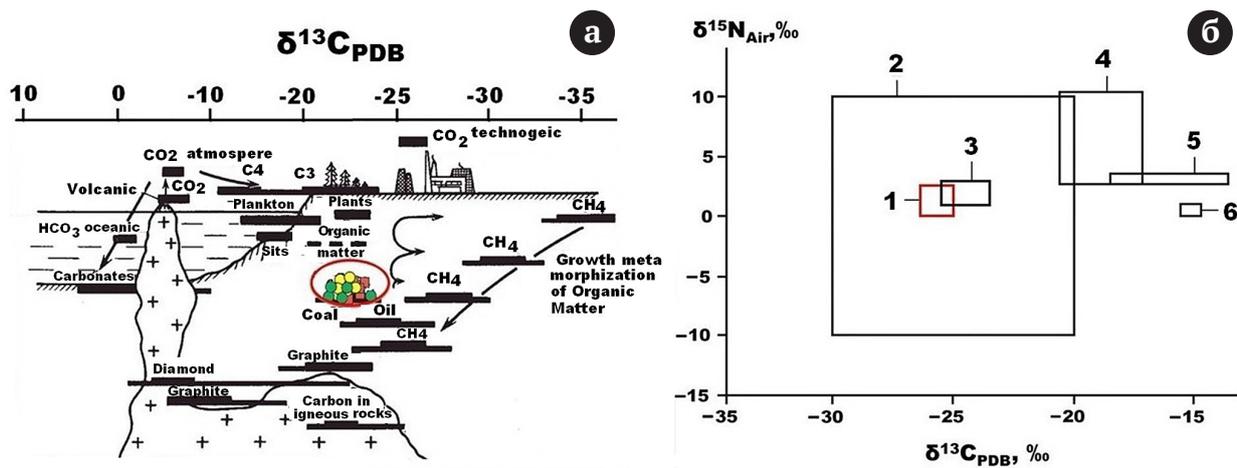


Рис. 13. Органическое вещество в координатах изотопного состава углерода и азота. **а:** данные по углям Мугунского месторождения (в красном кружке) на фоне схемы природных вариаций изотопного состава углерода [2]; **б:** 1 — угли Мугунского месторождения; 2 — современные травы, лишайники, мхи, грибы, кустарники [29]; 3 — современные деревья; 4–6 — соответственно бактерии, морские микроводоросли, микродрожжи [14]

Fig. 13. Organic matter in the coordinates of the isotopic composition of carbon and nitrogen. **a:** data on coals from the Mugun deposit (in the red circle) against the background of the scheme of natural variations in the carbon isotopic composition [2]; **b:** 1 — coals of the Mugun deposit; 2 — modern grasses, lichens, mosses, fungi, shrubs [29]; 3 — modern trees; 4–6, bacteria, marine microalgae, and microyeasts, respectively [14]



Заключение

Впервые получены результаты комплексных спектроскопических, минералого- и изотопно-геохимических исследований углей Мугунского бурогоугольного месторождения раннесреднеюрского возраста, входящего в состав Иркутского угленосного бассейна. Изученные образцы углей подразделились на малозольные с выходом золы в 2–10 вес. % (встречаемость до 90 %) и высокозольные с выходом золы до 50 вес. %.

Химический состав золы, полученной за счет мугунских углей, весьма специфичен, характеризуясь незначительной сернистостью, но высокой глиноземистостью и железистостью при аномально низкой для терригенных пород кремнеземистостью. Пересчет полученных данных на литохимические модули привел к выводу о сильной и при этом широко варьирующей гипергенной измененности терригенной примеси в исследованных углях, большей частью отвечающей нормосупержелезистым нормосупергидролизатам. Выявлены тенденция возрастания степени выветренности терригенной примеси в углях в направлении снизу вверх по угленосному разрезу и обратная корреляция объема поступления терригенного материала в область углеобразования со степенью гипергенного изменения горных пород на подвергающихся эрозии пенепленах.

По рентгенографическим свойствам исследованные образцы можно подразделить на два типа. К первому типу относятся малозольные угли, характеризующиеся на дифрактограммах только гало с максимумом при 4–4,5 Å. Это соответствует преобладанию в соответствующем углеродном веществе полинафтеновой фазы, зрелость которой обратно коррелирует со степенью гипергенного изменения терригенной примеси в углях. Ко второму типу отнесены образцы высокозольных углей, в рентгеновских дифрактограммах которых гало проявляется в гораздо меньшей степени, но присутствует множество узких рефлексов, отвечающих в основном каолиниту и кварцу.

В составе мугунских углей выявлено 49 микроэлементов с общим содержанием 295–1250 г/т, прямо коррелирующим с содержанием в углях терригенной примеси. Большинство изученных образцов мугунских углей и угольных зол обогащено относительно угольных кларков микроэлементами, что объясняется гипергенной измененностью терригенной примеси. По отношению к углеродному веществу микроэлементы в мугунских углях можно подразделить на три функциональные группы: 1) элементы-эссенциалы, накапливающиеся в растительных и животных организмах; 2) физиогенно-активные элементы, промежуточные по отношению к организмам; 3) элементы-антибиоты, обусловленные терригенной примесью. Расчеты показали, что групповые содержания микроэлементов прямо коррелируют с зольностью углей, т. е. микроэлементы всех функциональных групп в углях в основном обеспечиваются именно золой. Тем не менее обнаружено, что часть эссенциальных элементов связана с углеродным веществом. Выявлена также важная геохимическая информативность лантаноидов в мугунских углях. PAAS-нормированные концентрации иттриевых лантаноидов в углях повышаются в направлении от углей с наименее гипергенно изменен-

ной терригенной примесью к углям с промежуточно измененной примесью и далее скачкообразно увеличиваются в углях с максимально измененной примесью.

Результаты изучения термических свойств мугунских углей указали на соответствие последних гумито-сапропелитам, низшим керитам и асфальтитам, что вполне соответствует бурым углям с невысокой степенью углефикации.

В КР-спектрах, полученных для мугунских углей, явно преобладает люминесценция, на фоне которой для части образцов намечаются две сильно уширенные и малоинтенсивные рамановские линии с максимумами около 1340–1345 (D-линия) и 1535–1540 (G-линия) см⁻¹. При этом установлено, что для малозольных углей характерен исключительно люминесцентный тип спектра, а вот для высокозольных — смешанный люминесцентно-рамановский. При этом интенсивность рамановских линий возрастает с увеличением зольности углей.

Полученные изотопные данные свидетельствуют о континентальном древесно-растительном происхождении первичного органического вещества мугунских углей, что характеризует их как типичные гумусовые угли.

За ценное содействие в исследованиях авторы благодарят ведущего химика-технолога О. В. Кокшарову и аналитиков С. Т. Неверова, А. С. Парамонову (ИГ Кар НЦ РАН), Е. М. Тропникова и А. С. Шуйского. За полезное обсуждение полученных результатов авторы признательны профессору Ростовского госуниверситета д. г.- м. н. В. Е. Закруткину и научному сотруднику ИГ Коми НЦ УрО РАН к. г.- м. н. О. С. Котик.

Литература

1. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Кузьмин Д. В., Валяева О. В., Деревесникова А. А., Белый В. А. Химическая структура углей Воркутинского района и выделенных из них гиперуглей по данным аналитического пиролиза // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 8. С. 8–12.
2. Галимов Э. М. Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 1981. 247 с.
3. Джумаян Н. Р. Петрология углей Мугунского месторождения // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 28-й науч. конф. ИГ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2019. С. 42–46.
4. Джумаян Н. Р., Наставкин А. В. Исследование бурых углей Мугунского месторождения методом дериватографического анализа // Химия твердого топлива. 2018. № 4. С. 11–15.
5. Джумаян Н. Р., Наставкин А. В. Мицеральный и химический составы бурых углей Мугунского месторождения // Химия твердого топлива. 2019. № 4. С. 3–8.
6. Джумаян Н. Р., Шумилова Т. Г., Светов С. А. Элементы-примеси в углях Мугунского месторождения (Иркутский угольный бассейн) // Химия твердого топлива. 2021. № 6. С. 59–66.
7. Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розина Е. П. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.
8. Кизильштейн Л. Я. Генезис серы в углях. Ростов н/Д: Изд-во Ростовского ун-та, 1975. 200 с.



9. Королев Ю. М. Закономерности рентгеновских фазовых преобразований органических веществ в природных условиях и в лабораторно-технологических процессах // ДАН. 2002. Т. 382. № 2. С. 221–224.

10. Ожогина Е. Г., Серов И. В., Кривошецов Н. Н., Ануфриева С. И., Луговская И. Г., Шувалова Ю. Н., Чантурия Е. Л. Особенности вещественного состава каменных углей Хакасии и продуктов их сжигания // Углерод: минералогия, геохимия и космохимия: Материалы международной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 133–135.

11. Орлова А. Ю., Хисамов Р. С., Базаревская В. Г., Полудеткина Е. Н., Фадеева Н. П., Шарданова Т. А. Геохимия органического вещества отложений карбонатного девона Южно-Татарского свода // Георесурсы. 2021. Т. 2. № 2. С. 87–98.

12. Решения III Межведомственного регионального стратиграфического совещания по мезозою и кайнозою Средней Сибири / МСК СССР. Новосибирск, 1981. 91 с.

13. Силаев В. И., Ковалева О. В., Меньшикова Е. А., Петровский В. А. «Лестница сгорания» Шарля Жерара или шкала термической устойчивости углеродистых веществ в приложении к геологии // Органическая минералогия: Материалы III Российского совещания по органической минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 42–47.

14. Силаев В. И., Кокин А. В., Павлович Н. В., Шанина С. Н., Киселева Д. В., Васильев Е. А., Мартиросян О. В., Смолева И. В., Филиппов В. Н., Хазов А. Ф., Шуйский А. С., Шемелинина Т. Н., Игнатьев Г. В., Слюсарь А. В. Первые результаты комплексных исследований современных микроорганизмов физико-химическими и минералого-геохимическими методами // Вестник геонаук. 2021. № 9. С. 3–33.

15. Силаев В. И., Лютюев В. П., Петровский В. А., Хазов А. Ф. Опыт исследований природных углеродистых веществ и некоторых их синтетических аналогов методом рамановской спектроскопии // Минералогический журнал. 2013. Т. 35. № 3. С. 33–47.

16. Силаев В. И., Юшкин Н. П., Киселева Д. В., Лютюев В. П., Симакова Ю. С., Филиппов В. Н. Ископаемые копролиты мезокайнозойских животных как источник минералого-геохимической, палеонтологической и палеоэкологической информации // Литосфера. 2019. Т. 19. № 3. С. 393–415.

17. Силаев В. И., Смолева И. В., Антошкина А. И., Чайковский И. И. Опыт сопряженного анализа изотопного состава углерода и азота в углеродистых веществах разного происхождения // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского. Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 2012. Вып. 15. С. 342–366.

18. Тимофеев П. П. Юрская угленосная формация Южной Сибири и условия ее образования. М.: Наука, 1970. 207 с.

19. Угольная база России. Том III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири (южная часть) / Под ред. В. Ф. Череповского. М.: Геоинформцентр, 2002. 488 с.

20. Хотылев А. О., Козлова Е. В., Белохин В. С., Майорова А. А., Исакова Т. Г., Пронина Н. В., Калмыков Г. А., Хотылева О. В. Битумы как причина возникновение зон низкого электрического сопротивления в породах фундамента Западно-Сибирской плиты // Вестник МГУ. 2021. Сер. 4. Геология. № 3. С. 35–49.

21. Штах Э., Маковски М. П., Тейхмюллер М., Чандра Д., Тейхмюллер Р., Глушнев С. В. Петрология углей. М.: Мир, 1978. 554 с.

22. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. В лабиринтах геохимии // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 1. С. 26–31.

23. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Кларки лантаноидов в углях // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2005. № 10. С. 13–16.

24. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.

25. Юдович Я. Э., Козырева И. В., Кетрис М. П., Швецова И. В. Геохимия РЗЭ в зоне межформационного контакта на хр. Малдыньрд (Приполярный Урал) // Геохимия. 2001. № 1. С. 115–127.

26. Bridwell Ju. E., Jubb A. M., Hackley P. C., Hatcherian J. J. Compositional evolution of organic matter in Boguillas shale across a thermal gradient at the single particle level // Intern. J. of Coal Geology, 2021. V. 248.

27. Dzhumayan N. R., Nastavkin A. V. Scanning Electron Microscopy of Pyrite from Brown Coal (Mugum Coal Deposit, Irkutsk Basin) // Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation. Ekaterinburg: Springer, 2020. P. 29–34.

28. Herron, M. M. Geochemical Classification of Terrigenous Sands and Shales from Core or Log Data // Journal of Sedimentary Petrology. 1988. Vol. 58. P. 820–829.

29. Schwartz-Naebonne R., Longstaffe F. J., Kardunal K. J., Druckenmiller P., Hobson K. A., Jass C. N., Metcalfe J. Z., Zazula G. Reframing mammoth Steppe: Insights from analysis of isotopic niches // Quaternary Science Reviews, 2019. V. 215. P. 1–21.

29. Takanohashi T., Yanagida T., Ito M., Mainwaring D. E. Extraction and swelling of low-rank coals with Various solvents at room temperature // Energy and Fuels, 1996. V. 10. P. 1128–1132.

References

1. Bushnev D. A., Burdelnaya N. S., Kuzmin D. V., Valyaeva O. V., Derevesnikova A. A., Belyy V. A. *Khimicheskaya struktura ugley Vorkutinskogo rayona i vydelennykh iz nikh giperugley po dannym analiticheskogo piroliza* (Chemical structure of coals of the Vorkuta region and hypercoals isolated from them according to analytical data pyrolysis). Vestnik of the Institute of geology Komi SC UB RAS, 2018, No. 8, pp. 8–12.

2. Galimov E. M. *Priroda biologicheskogo fraktsionirovaniya izotopov* (Nature of biological isotope fractionation). Moscow: Nauka, 1981, 247 p.

3. Dzhumayan N. R. *Petrologiya ugley Mugunskogo mestorozhdeniya* (Petrology of coals of the Mugun deposit). Structure, substance, history of the lithosphere of the Timan-North Ural segment: Proceedings of the 28th scientific conference of the IG Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Syktvykar: Geoprint, 2019, pp. 42–46.

4. Dzhumayan N. R., Nastavkin A. V. *Issledovaniye burykh ugley Mugunskogo mestorozhdeniya metodom derivatograficheskogo analiza* (Study of brown coals of the Mugunskoye deposit by the method of derivatographic analysis). Chemistry of Solid Fuels, 2018, No. 4, pp. 11–15.

5. Dzhumayan N. R., Nastavkin A. V. *Mitseral'nyy i khimicheskii sostavy burykh ugley Mugunskogo mestorozhdeniya* (Micerall and chemical composition of brown coals of the Mugunskoye deposit). Chemistry of Solid Fuels, 2019, No. 4, pp. 3–8.

6. Dzhumayan N. R., Shumilova T. G., Svetov S. A. *Elementy-primesi v uglyakh Mugunskogo mestorozhdeniya (Irkutskiy ugol'nyy basseyn)* (Elements-impurities in coals of the Mugunskoye deposit (Irkutsk coal basin)). Solid Fuel Chemistry, 2021, No. 6, pp. 59–66.



7. Ivanova V. P., Kasatov B. K., Krasavina T. N., Rozinova E. P. *Termicheskiy analiz mineralov i gornykh porod* (Thermal analysis of minerals and rocks). Leningrad: Nedra, 1974, 399 p.
8. Kizilshtein L. Ya. *Genesis sery v uglyakh* (Genesis of sulfur in coals). Rostov-on-Don: Publishing House of Rostov University, 1975, 200 p.
9. Korolev Yu. M. *Zakonomernosti rentgenovskikh fazovykh preobrazovaniy organicheskikh veshchestv v prirodnykh usloviyakh i v laboratorno-tekhnologicheskikh protsessakh* (Regularities of X-ray phase transformations of organic substances in natural conditions and in laboratory technological processes), *Doklady Earth Sciences*, 2002, V. 382, No. 2, pp. 221–224.
10. Ozhogina E. G., Serov I. V., Krivoshchekov N. N., Anufrieva S. I., Lugovskaya I. G., Shuvalova Yu. N., Chanturia E. L. *Osobennosti veshchestvennogo sostava kamennykh ugley Khakassii i produktov ikh szhiganiya* (Features of the material composition of hard coals of Khakassia and their combustion products). Carbon: mineralogy, geochemistry and cosmochemistry: Proceedings of the international conference. Syktyvkar: Geoprint, 2003, pp. 133–135.
11. Orlova A. Yu., Khisamov R. S., Bazarevskaya V. G., Poludetkina E. N., Fadeeva N. P., Shardanova T. A. *Geokhimiya organicheskogo veshchestva otlozheniy karbonatnogo devona Yuzhno-Tatarskogo svoda* (Geochemistry of organic matter of carbonate Devonian sediments of the South Tatar arch). *Georesources*, 2021, V. 2, No. 2, pp. 87–98.
12. *Resheniya III Mezhdvdomstvennogo regional'nogo stratigraficheskogo soveshchaniya po mezozoyu i kaynozoyu Sredney Sibiri* (Decisions of the III Interdepartmental Regional Stratigraphic Conference on the Mesozoic and Cenozoic of Central Siberia). MSC USSR. Novosibirsk, 1981, 91 p.
13. Silaev V. I., Kovaleva O. V., Menshikova E. A., Petrovsky V. A. «*Lestnitsa sgoraniya*» *Sharlya Zherara ili shkala termicheskoy ustoychivosti uglerodistykh veshchestv v prilozhenii k geologii* ("Combustion ladder" by Charles Gerard or the scale of thermal stability of carbonaceous substances in application to geology). *Organic Mineralogy: Proceedings of the 3d Russian Meeting in organic mineralogy*. Syktyvkar: Geoprint, 2009, pp. 42–47.
14. Silaev V. I., Kokin A. V., Pavlovich N. V., Shanina S. N., Kiseleva D. V., Vasiliev E. A., Martirosyan O. V., Smoleva I. V., Filippov V. N., Khazov A. F., Shuisky A. S., Shchemelinina T. N., Ignatiev G. V., Slyusar A. V. *Pervyye rezul'taty kompleksnykh issledovaniy sovremennykh mikroorganizmov fiziko-khimicheskimi i mineralogo-geokhimicheskimi metodami* (The first results of complex studies of modern microorganisms by physical-chemical and mineralogical-geochemical methods). *Vestnik of Geosciences*, 2021, No. 9, pp. 3–33.
15. Silaev V. I., Lyutoev V. P., Petrovsky V. A., Khazov A. F. *Opyt issledovaniy prirodnykh uglerodistykh veshchestv i nekotorykh ikh sinteticheskikh analogov metodom ramanovskoy spektroskopii* (Experience in studying natural carbonaceous substances and some of their synthetic analogs by Raman spectroscopy). *Mineralogical Journal*, 2013, V. 35, No. 3, pp. 33–47.
16. Silaev V. I., Yushkin N. P., Kiseleva D. V., Lyutoev V. P., Simakova Yu. S., Filippov V. N. *Iskopayemye koprolity mezokaynozoykskikh zhyvotnykh kak istochnik mineralogo-geokhimicheskoy, paleontologicheskoy i paleoekologicheskoy informatsii* (Fossil coprolites of Meso-Cenozoic animals as a source of mineralogical-geochemical, paleontological and paleoecological information). *Lithosphere*, 2019, V. 19, No. 3, pp. 393–415.
17. Silaev V. I., Smoleva I. V., Antoshkina A. I., Chaikovskiy I. I. *Opyt sopryazhennogo analiza izotopnogo sostava ugleroda i azota v uglerodistykh veshchestvakh raznogo proiskhozhdeniya* (Experience of conjugated analysis of the isotope composition of carbon and nitrogen in carbonaceous substances of different origin). *Problems of Mineralogy, Petrography and Metallogeny: Scientific Readings of Memory P. N. Chirvinsky*. Perm: Publishing House of Perm University, 2012, Issue 15, pp. 342–366.
18. Timofeev P. P. *Yurskaya ugleznaya formatsiya Yuzhnoy Sibiri i usloviya yeye obrazovaniya* (Jura coal-bearing formation of Southern Siberia and conditions of its formation). Moscow: Nauka, 1970, 207 p.
19. *Ugol'naya baza Rossii* (Coal base of Russia). Volume III. Coal basins and deposits of Eastern Siberia (southern part). Ed. V. F. Cherepovsky. Moscow: OOO Geoinformatsentr, 2002, 488 p.
20. Hotylev A. O., Kozlova E. V., Belokhin V. S., Mayorova A. A., Isakova T. G., Pronina N. V., Kalmykov G. A., Khotyleva O. V. *Bitumy kak prichina vozniknoveniya zon nizkogo elektricheskogo soprotivleniya v porodakh fundamenta Zapadno-Sibirskoy plity* (Bitumens as a reason for the occurrence of low electrical resistance zones in the basement rocks of the West Siberian Plate). *Bulletin of Moscow State University*, 2021, Ser. 4, Geology, No. 3, pp. 35–49.
21. Shtakh E., Makovsky M. P., Teichmuller M., Chandra D., Teichmuller R., and Glushnev S. V. *Petrologiya ugley* (Petrology of Coals). Moscow: Mir, 1978, 554 p.
22. Yudovich Ya. E., Ketris M. P. *V labirintakh geokhimii* (In the labyrinths of geochemistry). *Bulletin of the Institute of Geology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*, 2012, No. 1, pp. 26–31
23. Yudovich Ya. E., Ketris M. P. *Klarki lantanoidov v uglyakh* (Clarke of lanthanides in coals). *Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS*, 2005, No. 10, pp. 13–16.
24. Yudovich Ya. E., Ketris M. P. *Osnovy litokhimii* (Fundamentals of lithochemistry). St. Petersburg: Nauka, 2000, 479 p.
25. Yudovich YA. E., Kozyreva I. V., Ketris M. P., Shvetsova I. V. *Geokhimiya RZE v zone mezhformatsionnogo kontakta na khr. Maldynyrd (Pripolyarnyy Ural)* (Geochemistry of rare-earth elements in the zone of interformation contact on the ridge Maldynyrd (Polar Urals)). *Geochemistry*, 2001, No. 1, pp. 115–127.
26. Bridwell Ju. E., Jubb A. M., Hackley P. C., Hatcherian J. J. Compositional evolution of organic matter in Boguillas shale across a thermal gradient at the single particle level. *Intern. J. of Coal Geology*, 2021, V. 248.
27. Dzhumayan N. R., Nastavkin A. V. *Scanning Electron Microscopy of Pyrite from Brown Coal (Mugum Coal Deposit, Irkutsk Basin)*. Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation. Ekaterinburg: Springer, 2020, pp. 29–34.
28. Herron, M. M. Geochemical Classification of Terrigenous Sands and Shales from Core or Log Data. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1988, V. 58, pp. 820–829.
29. Schwartz-Naebonne R., Longstaffe F. J., Kardunal K. J., Druckenmiller P., Hobson K. A., Jass C. N., Metcalfe J. Z., Zazula G. Reframing mammoth Steppe: Insights from analysis of isotopic niches. *Quaternary Science Reviews*, 2019, V. 215, pp. 1–21.
29. Takanohashi T., Yanagida T., Iito M., Mainwaring D. E. Extraction and swelling of low-rank coals with Various solvents at room temperature. *Energy and Fuels*, 1996, V. 10, pp. 1128–1132.

Поступила в редакцию / Received 17.01.2022