

УДК 553.94(470.4+477.61/.62)

Р.Р. Хасанов¹, А.Ф. Исламов², А.Х. Богомолов³

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ КАМСКОГО И ДОНЕЦКОГО БАССЕЙНОВ⁴

Исследована минеральная составляющая ископаемых углей Волго-Уральского региона (Камский угольный бассейн) и Донецкого угольного бассейна. Установлены особенности среды осадконакопления и условий их преобразования. Ультрадисперсное вещество углей изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии с приставкой для рентгеновского микроанализа. Определены различия в составе минерального вещества углей из этих бассейнов.

Ключевые слова: ископаемые угли, Камский угольный бассейн, неорганическое вещество углей, ультрадисперсные минералы, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновский микроанализ.

The mineral component of coal of the Volga-Ural region (Kama coal basin) and the Donetsk coal basin is investigated. The features of the environment of sedimentation and the conditions of their transformation are studied. Ultradispersed substance of coals was studied by scanning electron microscopy with an attachment for X-ray microanalysis. Differences in the mineral matter of coal from these basins were identified.

Key words: buried coals, Kama coal basin, coal inorganic matter, ultra-disperse minerals, scanning electron microscopy, X-ray microanalysis.

Введение. Минеральное вещество углей — не только важный технологический параметр энергетических углей, но и показатель условий торфонакопления и углеобразования. Известно [Металлогения..., 1988], что особенности его состава и локализации в угольном веществе зависят от таких факторов, как геодинамическая обстановка, климатические условия литогенеза, петрографический состав питающей провинции, фациальные условия торфонакопления, а также характер и степень углефикации и метаморфизма углей. Минеральное вещество углей — специфический объект для исследования, так как размерность большей части аутигенных минералов не позволяет выполнить их качественную диагностику оптико-микроскопическими и рентгенографическими методами. Для этих целей может быть эффективно использован комплекс растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа [Исследования..., 2009; Рид, 2008]. Проведено сравнение минеральной составляющей углей Камского угольного бассейна, расположенного в Волго-Уральском регионе, с углями одновозрастного Донецкого угольного бассейна.

Объекты исследования. В раннюю эпоху каменноугольного периода значительная часть Восточно-Европейской платформы (ВЕП) оказалась охваченной процессами углеобразования. В этот отрезок геоло-

гического времени сформировались значительные массы ископаемых углей, локализованных в пределах современных Подмосквовного, Кизеловского, Донецкого и Камского бассейнов [Угольная база..., 2000]. Последний из-за значительной глубины залегания до настоящего времени не разрабатывался и продолжает оставаться относительно малоизученным. Однако интенсивные геолого-разведочные работы на нефть, осуществлявшиеся в Волго-Уральском регионе в последние десятилетия, привели в том числе и к вскрытию многочисленных угольных залежей, связанных с отложениями визейского возраста [Блудоров, 1964; Угольная база..., 2000]. Изучение ядерного материала позволило получить сведения о качестве и химико-технологических свойствах углей Камского бассейна, что позволяет провести их сравнительный анализ с углями других бассейнов. Рассмотрим результаты сравнения микроминеральной составляющей камских углей с углями Донецкого бассейна, имеющего длительную историю изучения.

Камский угольный бассейн расположен на востоке Восточно-Европейской платформы, в центральной части Волго-Уральской антеклизы [Угольная база..., 2000]. Основные запасы углей Камского бассейна связаны с визейским ярусом нижнего отдела каменноугольной системы в пределах западного и север-

¹ Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского (Приволжского) федерального университета, зав. кафедрой региональной геологии и полезных ископаемых, докт. геол.-минерал. н.; *e-mail:* rinat.khassanov@kpfu.ru

² Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского (Приволжского) федерального университета, кафедра региональной геологии и полезных ископаемых, ассистент, канд. геол.-минерал. н.; *e-mail:* rinat.khassanov@kpfu.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих полезных ископаемых, доцент; *e-mail:* nvrgoncl@geol.msu.ru

⁴ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-05-97028-р_поволжье_a).

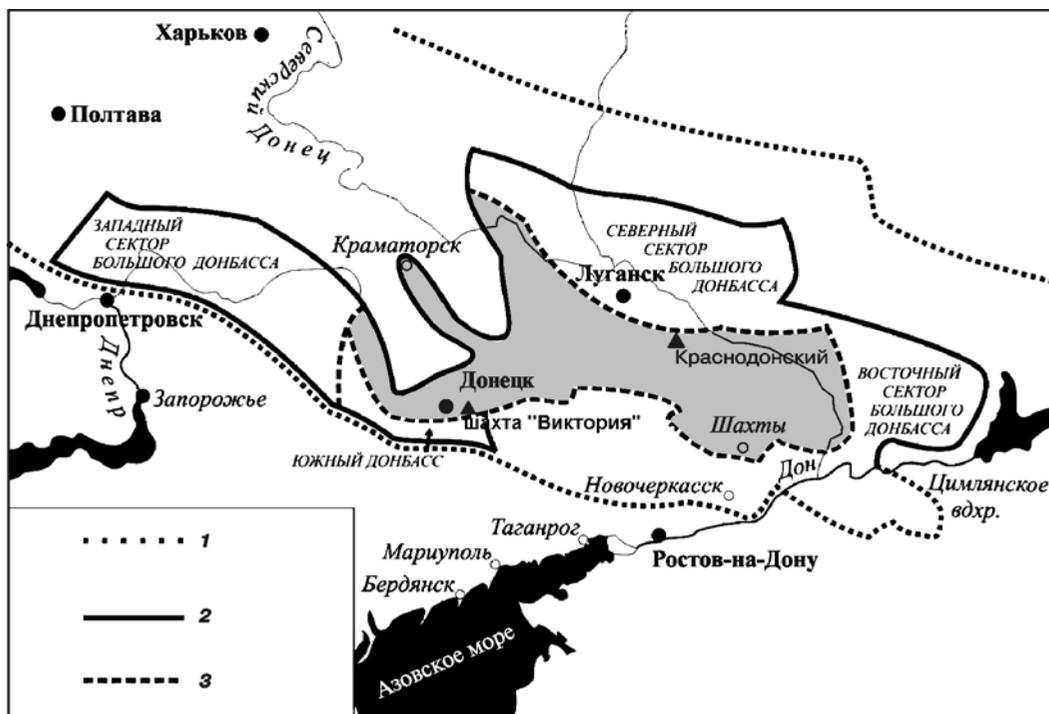


Рис. 1. Схема Донецкого угольного бассейна, по URL: <http://donbass.name/2009/01/07/doneckijj-ugolnyjj-bassejijn.html>: 1–2 — границы распространения: 1 — каменноугольных отложений Донбасса, 2 — промышленной угленосности; 3 — условные границы между секторами

ного бортов Южно-Татарского свода (Республика Татарстан). Угленосные отложения локализованы в изолированных эрозионных и карстовых врезках на древней поверхности турнейской карбонатной толщи. В состав визейской угленосной формации входят песчаники, алевролиты, аргиллиты, карбонатные породы (известняки, доломиты, реже мергели). По природному типу визейские угли гумусовые, по марочному составу они относятся к каменным (марка Д), участками соответствуют бурым (ЗБ). Визейские угли характеризуются невысокой зольностью (15–26%) и высокой сернистостью. Содержание серы (S^d) в углях варьирует от 1,49 до 10,22%, в большинстве случаев не выходит за пределы 3,0–4,5%. В химическом составе неорганического вещества визейских углей преобладают оксиды кремния и алюминия (в среднем 48,90 и 39,73% соответственно).

Донецкий угольный бассейн расположен на юго-востоке ВЕП и представляет собой отрицательную структуру, существовавшую между Украинским и Воронежским щитами в палеозойское время [Угольная база..., 2000]. Бассейн вытянут в северо-западном направлении (рис. 1). Угленосность связана с каменноугольными отложениями, мощность которых в центральной части бассейна достигает 18 км. Угленосная толща залегает на песчано-глинистых отложениях позднедевонского возраста, содержащих прослой известняков. В основании каменноугольных отложений залегают массивные известняки, которые перекрыты терригенной толщей с пластами углей (более 300) и известняков. Мощность угольных пластов составляет в среднем 0,6–1,0 м. По природному типу угли от-

носятся к гуммитам. Зольность варьирует в пределах 7–20%, сернистость в среднем 1,5–3%.

Методика исследований. Минеральный состав неорганического вещества углей изучали традиционными методами оптической микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Исследование ультрадисперсного компонента проводилось электронно-микроскопическим методом с приставкой для рентгеновского микроанализа [Исследования..., 2009] в лаборатории электронной микроскопии Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета. Для исследований использовали растровый электронный микроскоп «РЭММА-202М» с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДЭА), а также прибор «Carl Zeiss EVO GM», который представляет собой модификацию стандартного высокоразрешающего микроскопа, дополненную четырьмя энергодисперсионными спектрометрами и специальным программным обеспечением. Такая модификация увеличивает возможности рентгеновского микроанализа, ускоряя процесс съемки спектров, позволяет получать рентгеновский сигнал из труднодоступных участков образца (пор, углублений, поверхностей со сложным рельефом). В качестве проводящего слоя для электронов образцы углей покрывали тонким слоем золота, что способствует получению высококонтрастных снимков даже органической составляющей. Угли изучали во вторичных (SE) и обратнорассеянных (BSE) электронах. Преимущество первого способа заключается в «точности» отображения рельефа на снимках и четкости изображения, а второго — в выявлении неоднородных

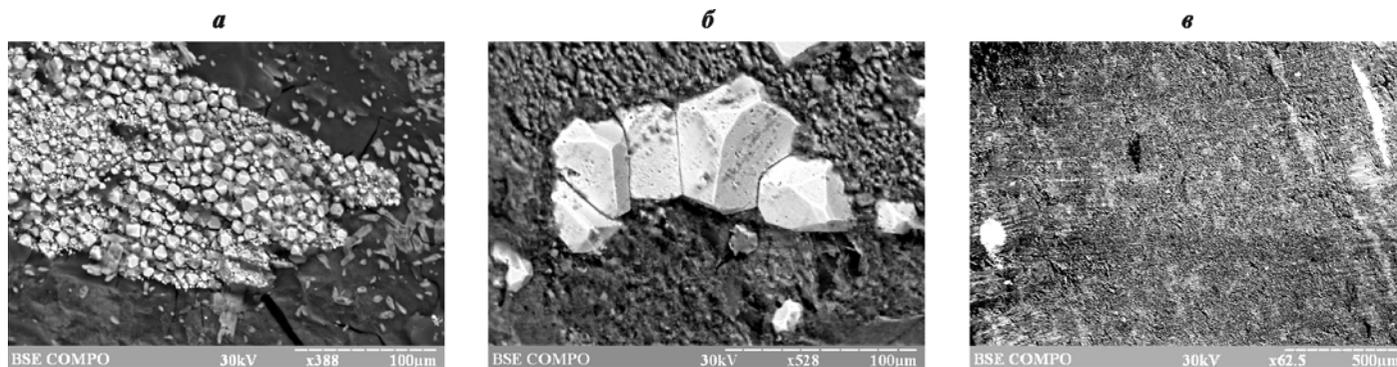


Рис. 2. Формы выделения пирита в визейских углях: *а* — мелкозернистые агрегаты, *б* — эвгдральные, *в* — трещинные

областей, как правило, связанных с различием ассоциированных минеральных фаз. Получение разности в контрасте изображений в отраженных электронах вызвано тем, что эмиссия этих электронов зависит от порядкового номера химического элемента, входящего в состав минеральных агрегатов углей, т.е. яркость окраски отдельных зерен зависит от средней атомной массы элементов отражающей фазы, что позволяет качественно диагностировать минералы и во многих случаях выявлять неоднородности их строения. Поэтому, например, на плоской поверхности образца участок вещества с более высоким средним порядковым номером атомов отражает большее количество электронов, в результате он выглядит на экране светлее относительно других участков образца. Полученный контраст называют композиционным.

Таким образом, изображение в отраженных электронах позволяет определить количество минеральных фаз в образце и наблюдать его микроструктуру. В том случае, когда поверхность образца имеет ярко выраженные неровности, дополнительно к композиционному возникает топографический контраст [Рид, 2008].

Результаты исследований и их обсуждение. В результате исследований уточнен минеральный состав ископаемых углей Камского и Донецкого бассейнов. Изученные образцы Камского угольного бассейна в полной мере характеризуют основные параметры угленосности бассейна. Обширная коллекция фактического материала получена в ходе геолого-разведочного бурения осадочного чехла в связи с нефтеразведочными работами.

Угли Камского бассейна характеризуются относительно невысоким содержанием неорганического вещества. Основной минеральный компонент неорганического вещества углей — каолинит. Остальные минералы присутствуют в резко подчиненном количестве, и по происхождению их можно подразделить на аллотигенные и аутигенные.

Аллотигенные минералы представлены достаточно широко, среди них четко диагностируются зерна кварца, полевых шпатов, кальцита, гипса, слюды (в основном мусковита), а также встречаются рутил, сфалерит, магнетит, ильменит (имеет форму обломков

размером несколько десятков микрон). Их состав тесно связан с составом вмещающих пород, а также достаточно четко отражает палеоусловия болотной седиментации. В обрамлении торфяников преобладали карбонатные породы турнейского яруса, которые служили основным источником минерального вещества для торфяников. В угленосную визейскую формацию входят терригенные комплексы, сложенные песчаниками, алевролитами, аргиллитами, исходным материалом для которых послужили выступы кристаллических пород, расположенные западнее бассейна осадконакопления, а также частично размываемые девонские отложения в сводовой части Татарского свода. Визейский век на рассматриваемой территории характеризовался жарким и влажным климатом, временами с элементами засушливости, о чем свидетельствуют остатки кустарниковых растений-углеобразователей, а на прилегающих к торфяникам водосборах протекал латеритный процесс. Минеральное питание торфяников отличалось однообразностью.

Среди аутигенных минералов в визейских углях Камского бассейна один из наиболее распространенных — пирит, который представлен тремя генерациями (рис. 2).

Пирит первой генерации образуется на стадии раннего диагенеза. Он сложен мелкими кристаллами (0,1–10 мкм), которые образуют скопления от нескольких кристаллов до нескольких сотен, представляющих собой сплошную зернистую массу (рис. 2, *а*), где среди мелких зерен встречаются выделения более крупного размера и более совершенного кубооктаэдрического габитуса. Возможно, мелкие зерна пирита являются центрами роста более крупных зерен, но вероятно, что образование и тех и других происходило одновременно, но за счет действия разных сил, в первом случае — бактериальной деятельности, во втором — в результате химического осаждения минерала из раствора [Kortensky, Kostova, 1996]. Пирит второй генерации представлен эвгдральными выделениями (рис. 2, *б*), характерная особенность которых — совершенство форм кристаллов. Эвгдральный пирит образует крупные (10–100 мкм) кристаллы правильной формы. Это более поздняя генерация пирита.

Последняя, третья (эпигенетическая) генерация пирита выполняет трещины, пустоты и полости в породе (рис. 2, в). Эпигенетический пирит сложен ультрадисперсными (нано)частицами, размерность которых затрудняет визуальную диагностику даже под электронным микроскопом. Встречается также барит, для которого характерны массовые скопления кристаллов.

Трещинная минерализация в визейских углях Камского бассейна представлена также карбонатами и галитом. Можно предположить, что галит образовался на стадии эпигенеза в результате контакта углей с пластовыми минеральными водами. В угольном пласте, вскрытом в пределах Ивинской площади (Татарстан), галит встречается по всему разрезу пласта (мощность угольной залежи 6,6 м) и образует в его кровельной части соляную корку. Вероятно, образование галита связано с подземными минеральными водами, богатыми хлоридом натрия. Угольный пласт в этом случае выступал в качестве экранирующего горизонта.

В визейских углях Камского бассейна выявлено повышенное содержание элементов группы редких земель (РЗЭ) [Хасанов и др., 2010]. Наиболее высокой концентрацией характеризуется цериевая группа (Ce, La, Nd, Pr), несколько повышено содержание Gd, Sm и Y. Повышенная, иногда аномальная концентрация Ce в приконтактовых участках пластов — важная особенность распределения РЗЭ в исследуемых углях (зафиксировано ее локально высокое значение в 630 г/т при зольности углистой породы 72,1%). В результате электронно-микроскопического изучения выявлены некоторые минеральные формы нахождения РЗЭ в углях, объясняющие природу геохимических аномалий церия в приконтактовых зонах пластов. В участках с аномальным содержанием церия нами обнаружены выделения минералов РЗЭ в реликтовом растительном веществе (рис. 3). Спектры энергодисперсионного

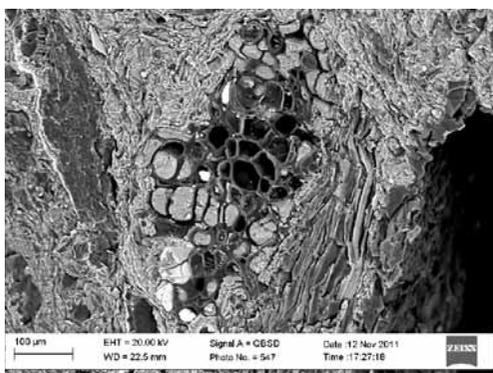


Рис. 3. Выделения минералов редкоземельных элементов. Фрагменты растительной ткани с минеральными включениями

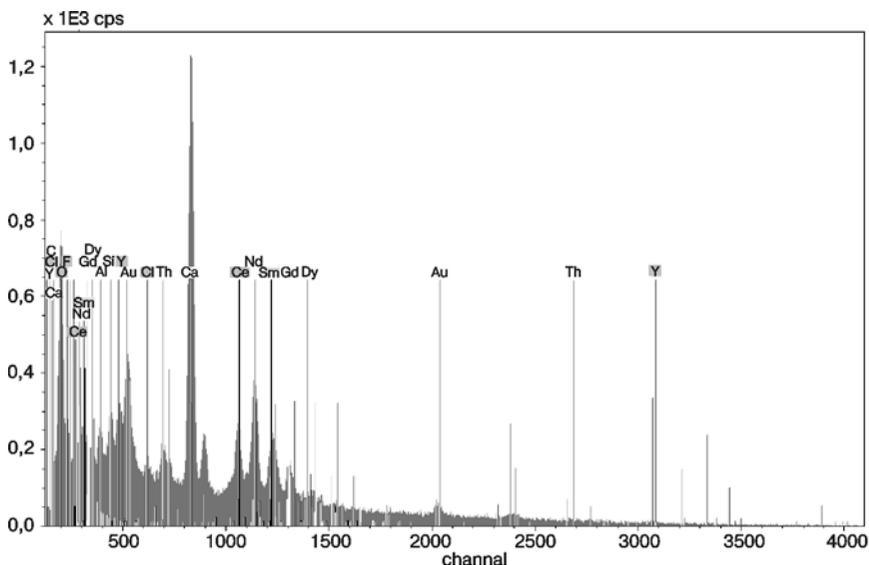


Рис. 4. Спектр энергодисперсионного элементного анализа редкоземельного минерала

ного анализа минеральных зерен в трех определениях показывают постоянное присутствие таких главных компонентов, как РЗЭ (Ce, Nd, Sm, Gd, Y), C, F, O, Ca; в качестве примесей отмечены также Al, Si, Cl, Th. В одном определении зафиксирован Dy (рис. 4). Повторяемость состава и соотношение атомных количеств главных компонентов позволяет предположить, что это однородная минеральная фаза, которая представляет собой разновидность РЗЭ фтор-карбонатов. Аутигенный характер этого минерального выделения четко проявлен на электронных снимках (рис. 3), где видна приуроченность минералов РЗЭ к инертинитовым участкам углей, что может быть связано с их более высокой проницаемостью для фильтрующихся через угольный пласт растворов.

Для сравнения нами изучены образцы донецких углей. Они характеризуются так называемый Старый Донбасс, расположенный в центральной части синклинория, и представлены антрацитом. В результате исследований установлено, что минералогический состав изученных углей Донецкого бассейна имеет существенно иные особенности. Во многом это связано с глубиной преобразования органического вещества. Образцы из Донбасса относятся к антрацитам, в то время как угли Камского бассейна попадают в интервал между бурыми и каменными углями. Глубокая степень преобразования затрагивает и минеральную составляющую, которая более разнообразна.

Образец «краснодонский» на снимках имеет характерный раковистый излом (рис. 5), подчёркнуто, что местами видны очертания клеточного растительного строения углей, однако сохранились они благодаря минеральному веществу, заполняющему эти когда-то пустотные пространства (рис. 6). Рентгеновский микроанализ показал, что пустоты заполнены альбитом. Кроме того, встречаются выделения сульфата бария (рис. 7, 8), который аналогично камским

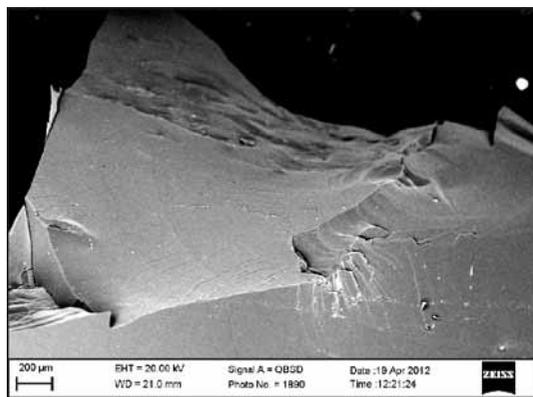


Рис. 5. Общий вид образца «краснодонский»

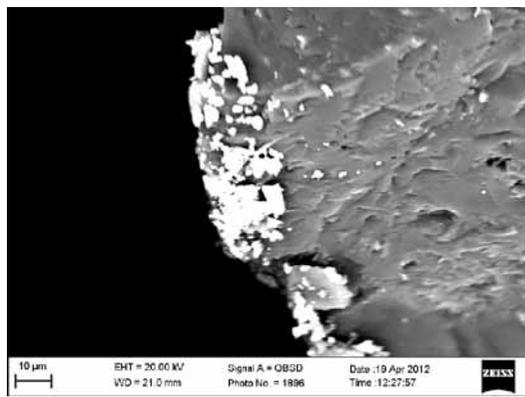


Рис. 7. Выделения барита, образец «краснодонский»

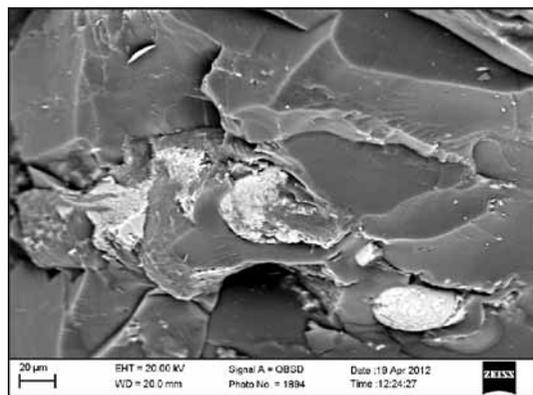


Рис. 6. «Клеточные» выделения альбита

углям характеризуется скоплениями (рис. 6) зерен разного размера (1–10 мкм). По всей видимости, барит имеет эпигенетическую природу.

Образец «виктория» характеризуется более высокой степенью минерализации (рис. 9). Для него также характерна реликтовая текстура клеточного строения (рис. 10), в минеральной массе в больших количествах содержится альбит. На снимках заметны продольные сечения клеточного пространства палеорастений. Наряду с этим обнаружены явно аутигенные выделения марказита, представленные копьевидными агрегатами (рис. 11), а также конусообразными выделениями, сросшимися в сферолиты (рис. 12).

Следует отметить, что марказит в визейских углях Камского бассейна не выявлен, несмотря на их высокую сернистость (известно, что марказит кристаллизуется в восстановительных условиях из слабокислых растворов, для него характерна более низкотемпературная кристаллизация по сравнению с пиритом).

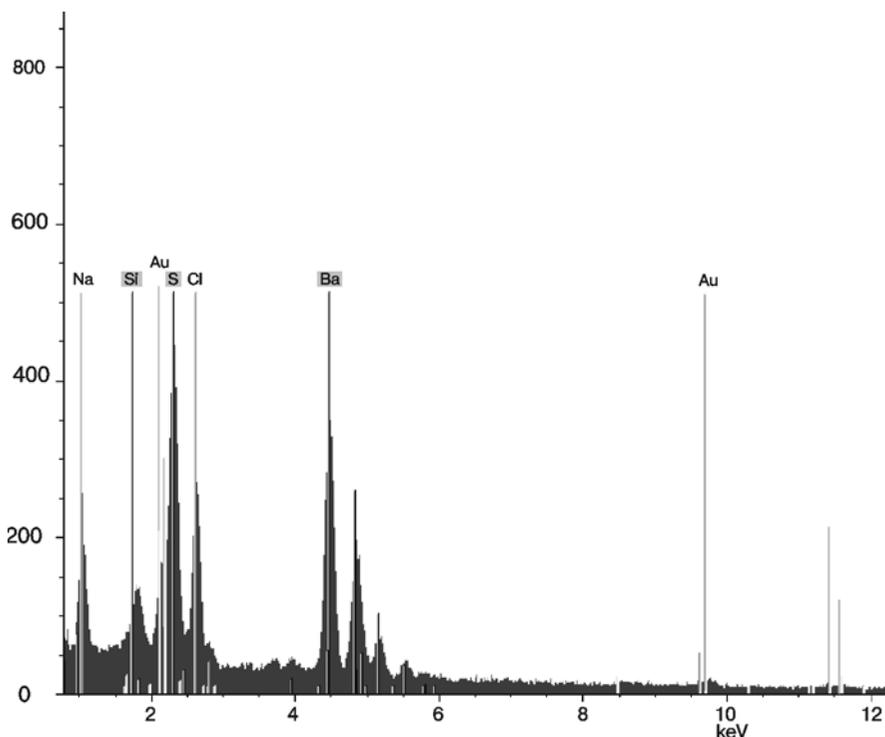


Рис. 8. Рентгеновский спектр барита

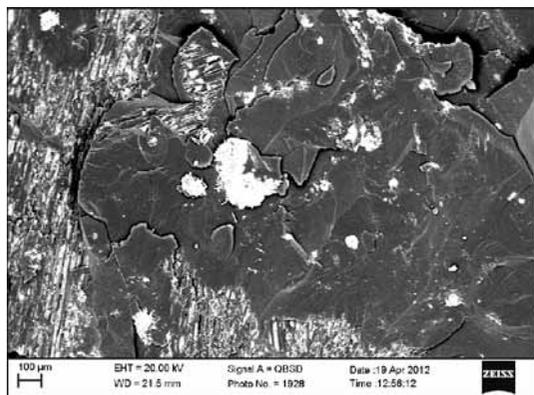


Рис. 9. Общий вид образца «виктория»

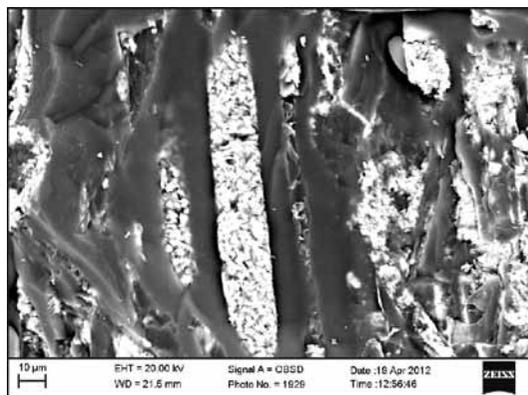


Рис. 10. Выделения альбита



Рис. 11. Выделения марказита

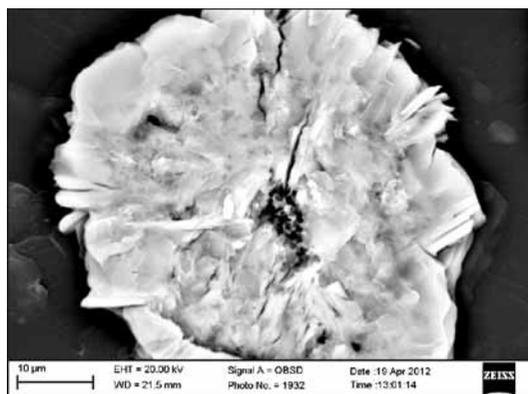


Рис. 12. Выделения марказита

Заключение. На основании вышеизложенного можно констатировать следующее. Образование минеральных фаз в угольном веществе происходило на разных стадиях формирования углей, что обусловило их чрезвычайно многообразие. Угли Камского и Донецкого бассейнов существенно отличаются по минеральному составу неорганического вещества, что, вероятно, связано с различиями в составе терригенного питания в период болотной седиментации. Для Камского бассейна характерно преимущественно карбонатное обрамление торфяников, а для Донецко-

го угольного бассейна — преобладание терригенных комплексов пород. Однако высокая степень метаморфизма органического вещества донецких углей привела к очевидному однообразию минерального состава неорганического вещества углей.

Характер эпигенетического (позднего) минералообразования для Камского и Донецкого бассейнов обусловлен разной степенью угольного метаморфизма и изменением состава растворов, влиявших на угольные пласты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Блудоров А.П. История палеозойского угленакпления на юго-востоке Русской платформы. М.: Наука, 1964. 275 с.

Исследования тонкодисперсного неорганического вещества визейских углей Камского бассейна методом композиционного контраста // Мат-лы Междунар. минералогического семинара «Минералогическая интервенция в микро- и наномир» (9–11 июня 2009 г.). Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 107–108.

Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР // Закономерности концентраций элементов и методы их изучения. М.: Наука, 1988. 256 с.

Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Технофера, 2008. 232 с.

Угольная база России. Т. 1. Угольные бассейны и месторождения европейской части России (Северный Кавказ, Восточный Донбасс, Подмосковный, Камский и Печорский бассейны, Урал). М.: Геоинформмарк, 2000. 483 с.

Хасанов Р.Р., Гафуров Ш.З., Исламов А.Ф. Редкоземельные элементы в визейских угольных пластах Волго-Уральского региона // Уч. зап. Казан. ун-та. Сер. Естест. науки. 2010. Т. 152, кн. 4. С. 116–122.

Kortensky J., Kostova I. Occurrence and morphology of pyrite in Bulgarian coals // Intern. J. of Coal Geology. 1996. Vol. 29. P. 273–292.

Поступила в редакцию
05.03.2013