



УДК 561: 581.332: 552.52/.57: 551.734(234.83)

## МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ УГЛИСТО-ГЛИНИСТЫХ ДЕВОНСКИХ ПОРОД ДЛЯ ПАЛИНОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

И. Х. Шумилов, О. П. Тельнова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар  
shumilov@geo.komisc.ru; telnova@geo.komisc.ru

Представлен новый вариант методики обработки палеозойских континентальных отложений, содержащих уголь, химически более стойкий, чем ассоциирующие с ним споры, для палинологического анализа. Экспериментальным путем установлены оптимальная крупность дробления горных пород и предельно допустимое время обработки проб каждым из применяемых реагентов. Предложено обязательное включение ультразвукового воздействия на каждой стадии обработки проб, применение прецизионных сит для гранулометрической сепарации и всех операций промывки проб. Для мацерации угля предложена циклическая схема обработки с предварительным выдерживанием проб в пиридине.

Ключевые слова: девон, споро-пыльцевой анализ, палинология, методика мацерации угля.

## TREATMENT METHOD OF DEVONIAN COALY-CLAY SEDIMENTS FOR POLLEN ANALYSIS

I. Kh. Shumilov, O. P. Telnova

Institute of Geology of Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The new kind of treatment method of Paleozoic continental sediments has been developed for pollen analysis. Especial feature is the rocks contain a more chemically resistant coal than associated spores. The optimal crushing size of rock and utterly permissible treatment time for examples with each applied reagent were established. The obliging inclusion of the ultrasound exposition in every treatment stage, the using of precision screens for granulometric separation and all rinse operations were proposed. The cycle scheme for coal maceration with preliminary keeping in pyridine was worked out.

Keywords: Devonian, pollen analysis, palynology, coal maceration method.

Тяжелосредняя сепарация\*

Данный тип сепарации широко используется в качестве одной из основных стадий во многих способах извлечения спор и пыльцы, в нашей стране известен как сепарационный метод Гричука [5, 7]. Однако в последние годы в зарубежных лабораториях избегают применять тяжелые жидкости, заменяя данную стадию разложением силикатной составляющей в плавиковой кислоте (фтористоводородный метод Ашарсона и Гранлунда). На наш взгляд, это приводит к высокому расходу реагента без снижения экологического вреда, не говоря уже о коррозии вентиляционных систем лаборатории и риске нанесения ущерба персоналу.

В качестве тяжелой жидкости использовался аналог жидкости Туле — водный раствор йодистого калия (KJ) и йодистого кадмия (CdJ<sub>2</sub>), заменяющего более дорогую

и вредную йодистую ртуть (HgJ<sub>2</sub>) в методе Гричука. К положительным характеристикам данной жидкости относятся: вязкость, близкая вязкости воды, отсутствие резкого запаха, невысокая летучесть, легкая отмываемость продуктов сепарации водой, восстанавливаемость сливов простым выпариванием, т. е. отсутствие необходимости утилизации. Негативными моментами являются: разложение солей йода при воздействии солнечного света и некоторая ядовитость (соединения кадмия относятся ко 2-му классу опасности). Соблюдение простых требований техники безопасности, указанных в соответствующих ГОСТах (4232-74 и 8421-79), позволяет свести последний пункт к минимуму.

Рабочей принята плотность жидкости 2.0 г/см<sup>3</sup>. Выбор плотности тяжелой жидкости произведен на основании экспериментальных данных по сепарации ряда проб, охватывающих все разнообразие осадоч-

ных пород исследуемого разреза. При данной плотности разделения материала проб в тяжелых фракциях не было обнаружено спор, а легкие фракции из силикатных минералов попадают лишь чешуйки мусковита и хлорита, обладающие высокими гидрофобными свойствами. После помещения материала пробы в тяжелую жидкость емкость подвергалась УЗ-воздействию в течение 3—5 мин, что позволило разрушить все агрегаты из слипшихся при просушке проб частиц [4]. После разделения материала тяжелая жидкость со всплывшей легкой фракцией сливалась через сито 15 мкм, фильтровалась и возвращалась в емкость хранения, слив промыва легкой фракции (на сите) с помощью пульверизатора фильтровался и отправлялся в накопитель для дальнейшего выпаривания (регенерации).

Исследования показали, что выход легкой фракции составляет 0.3—4 % от исходных навесок, легкие

\*Окончание. Начало в Вестнике № 5



фракции сложены обломками угля, собственно спорами и мелкими чешуйками флотировавшихся слюд. При обработке проб с высоким содержанием слюд их содержание в легкой фракции может достигать 50 % даже после двукратной сепарации. Потери спор с тяжелой фракцией связаны исключительно с неполным их раскритием от вмещающей породы. Это, как указывалось выше, обычно споры сложных форм. Однако УЗ-обработка на стадии размачивания проб и непосредственно при тяжелосредней сепарации позволяет снизить потери до единичных спор. Тем не менее следует учитывать, что такие потери относятся к избирательным.

Таким образом, в результате тяжелосредней сепарации массу проб удается сократить в десятки раз — при работе с реальными пробами обычно остается менее 2 г материала. Данное обстоятельство резко снижает расход всех реагентов в последующих операциях.

*Оборудование, реактивы, средства индивидуальной защиты:* чашки из нержавеющей стали диаметром 100, 120, 140 мм, сито с размером ячеей 15 мкм, ванна ультразвуковая ПСБ-4035-05, пульверизатор, воронки стеклянные диаметром 90 мм, колбы стеклянные конические 500 мл, бумажные фильтры, водный раствор КJ и CdJ<sub>2</sub> плотностью 2.0 г/см<sup>3</sup>, перчатки резиновые, респиратор, передник прорезиненный.

Фтористоводородное разложение

Метод (Ашарсона и Гранлунда) основан на разложении силикатов горных пород и переводе их в летучие соединения при инертности органических остатков в плавиковой кислоте (HF).

Легкая фракция тяжелосредней сепарации после просушки помещалась нами в стеклоглеродный тигель и заливалась 40 %-ной плавиковой кислотой. Расход кислоты составил 20 мл на 1 г пробы. Поскольку минеральная составляющая представлена почти исключительно мелкими и тонкими чешуйками слюд, то тигель сразу ставился на выпаривание. Как показал опыт, этого времени вполне достаточно для полного разложения алюмосиликатов. После выпаривания осадок обрабатывался 10 %-ной соляной кислотой

при подогреве в течение 10—15 мин. Нейтрализация кислоты производилась насыщенным раствором технической соды. Использовать соду в порошке не рекомендуется, так как она может содержать механические примеси, в том числе довольно крупные минеральные зерна. Для подавления пенообразования при реакции нейтрализации добавлялся спирт-ректификат в количестве до 5 мл [4]. Затем зернистый остаток промывался дистиллированной водой на сите с ячейей 15 мкм и высушивался.

В результате получился концентрат, сложенный исключительно угольными обломками и спорами, как правило, в количестве 0.п % от исходной массы пробы. При обработке углистых пород на долю угля приходится до 90 % объема концентрата. Как указывалось выше, после фтористоводородной обработки производился отсев материала по классу крупности 200 мкм для отделения в надрешетный продукт мегаспор. В эту же фракцию попадали спорангии и наиболее крупные обломки угля. Последнее обстоятельство имеет весьма положительный эффект, поскольку из последующих операций мацерации выводятся крупные угольные фракции (–1.0+0.2 мм), которые представлены в подавляющем большинстве обломками углефицированной древесины — более стойкого к разложению материала.

*Оборудование, реактивы, средства индивидуальной защиты:* тигли стеклоглеродные № 4 СУ–2000; сито с размером ячеей 15 мкм; пульверизатор; 40 %-ная плавиковая кислота; 10 %-ная соляная кислота; насыщенный раствор соды; спирт-ректификат; бумага лакмусовая; перчатки резиновые; передник прорезиненный; щиток из оргстекла для защиты лица.

#### Мацерация угольно-споровых концентратов

На сегодняшний день существует широкий набор методов химического избирательного разложения растительного органического вещества различной степени углефикации. Так, для мацерации торфов и бурых углей с низкой степенью углефикации применяют обработку щелочью (метод Поста) или

серной кислотой (метод Г. и Х. Эрдтман) [5], для бурых, каменных углей и антрацитов разработаны способы окисления в специальных смесях (Шульце, Любер, хромовая) с последующим растворением продуктов окисления в щелочах [1, 5, 8]. Методы основаны на том, что споры, экина которых состоит из спорополленина — одного из самых стойких органических веществ, способного выдерживать длительные температурные и химические воздействия [2, 9], — устойчивее ассоциирующей с ними углефицированной растительной органики. Таким образом, в результате мацерации угольные обломки разрушаются, а в концентрате остаются только споры. Однако следует подчеркнуть, что после разрушения обломков угля, если не прекратить реакцию, через некоторое время начинают разлагаться и споры.

История геологического развития района работ указывает на то, что углефицированные растительные остатки должны принадлежать бурым углям средних ступеней углефикации. В связи с этим для мацерации был выбран метод Вальс с использованием в качестве окислителей смеси Любер и хромовой смеси [1], для щелочной обработки использовался 20 %-ный раствор NaOH (как менее агрессивный по отношению к спорам, чем KOH).

Первые попытки применения этого ныне классического метода дали негативные результаты: разложение угля начиналось позже, чем разрушение спор (смесь Любер), или реакция не наблюдалась (хромовая смесь). Таким образом, сложилась парадоксальная ситуация: споры оказались химически менее стойкими, чем углефицированная растительная ткань.

Как правило, при обсуждении степени углефикации органики в качестве основных факторов воздействия на неё рассматриваются температура и давление, временная компонента обычно имеет крайне второстепенное значение [3].

В исследуемом нами регионе, как уже упоминалось, опробованные девонские отложения не погружались на глубины свыше 100—200 м, не подвергались динамическому, контактовому и региональному метаморфизму. Однако проведенные



нами исследования позволили установить, что степень углефикации растительных остатков соответствует как минимум матовым и полуматовым каменным углям! Мы полагаем, что в данных условиях основным фактором углефикации выступил временной параметр — углефикация длилась около 370 млн лет. Судя по всему, в отличие от воздействия давления и температуры данный фактор оказывает несравнимо меньшее влияние на преобразование спорополленина (обсуждения данного вопроса в литературе мы не обнаружили). Нам представляется, что при классическом углеобразовании растительные остатки и споры подвергались одинаковому воздействию температуры и давления, в результате чего постоянно сохранялось условие: уголь остается химически менее устойчив, чем сопутствующие споры. В рассматриваемом же нами случае — без воздействия определенных РТ-условий — споры «отстали» от угля по степени своей преобразованности. В итоге устойчивость спор к агрессивным средам сравнялась и даже уступает таковой способности угля. Вполне очевидно, что для успешной мацерации возникла необходимость усовершенствования существующих методов или разработки новых.

#### Химическая устойчивость спор

Целью исследования было установление предельно допустимого времени воздействия химикатов, используемых при обработке проб, до момента начала разрушения спор. Для экспериментов были выделены угольно-споровые концентраты из пород, содержащих ураганские количества спор, на долю которых приходилось около половины массы концентратов. Споры представлены широким спектром морфологических типов различного размера.

При обработке проб плавиковой и соляной кислотами не выявлено какого-либо негативного их воздействия на споры при прогреве на мармите (80—90 °С) в течение 1 часа. Увеличивать время обработки было нецелесообразно.

При кипячении в 20 %-ном растворе NaOH предельное время до начала разрушения спор составило 30 мин. Следует отметить, что изме-

нения данного временного интервала после кислотной обработки (бинарный эффект) отмечено не было. Тем не менее при применении многостадийного процесса мацерации мы рекомендуем сократить суммарное время кипячения в щелочи до 15—20 мин.

Эксперименты по воздействию смеси Любер позволили установить максимальное время кипячения, равное 5—6 мин. Превышение времени окисления приводит к нарастанию разрушения спор по экспоненте. Варьирование концентрации азотной кислоты не приводит к какому-либо существенному увеличению допустимого времени обработки, но с определенного момента существенно снижается окислительная способность смеси. Одним из следствий окисления спор в смеси Любер является их осветление.

#### Химическая устойчивость угля

Изучение угольно-споровых концентратов проб показало, что угольные обломки представлены двумя типами. К первому типу относятся обломки, имеющие, как правило, форму, близкую к изометричной (кубической и призматической), и сложенные углефицированной древесиной, т. е. мелкие фрагменты стволов, ветвей и т. п. Концентрируются обломки преимущественно в гранулометрических классах крупнее 100 мкм. Второй тип обломков имеет сильно уплощенную форму толщиной не более 50 мкм, но относительно большую площадь. Обе поверхности имеют скульптуру в виде параллельных борозд и канавок, иногда ветвящихся. Данный тип нами диагностируется как углефицированные фрагменты листьев и травянистых растений. Эмпирические данные указывают, что обломки первого типа значительно устойчивее к агрессивным средам. В силу этого обстоятельства для экспериментов были отобраны фрагменты стволов археоптерисовых растений из наших палеонтологических сборов в районе работ. Уголь был раздроблен, классифицирован на гранулометрические классы: —200+160, —160+100, —100+50, —50+15 мкм; для каждого эксперимента составлялся искусственный препарат, сложенный из равного количества перечисленных фракций (по 25 %).

При прогреве угля в плавиковой и соляной кислотах каких-либо его изменений замечено не было. Однако некоторые авторы указывают, что длительная обработка в HF несколько ускоряет последующее окисление угля [5].

По отношению к щелочной среде — растворам KOH и NaOH — уголь вел себя индифферентно как при нормальных условиях в течение суток, так и при кипячении в течение часа, лишь с едва заметным побурением реактива. Это обстоятельство однозначно указывает на то, что исследуемый уголь не принадлежит к классу бурых.

Изучался процесс окисления как искусственной угольной смеси, так и отдельных гранулометрических классов угля. В качестве окислителя использовалась смесь Любер: концентрированная азотная кислота (HNO<sub>3</sub>) и хлористый натрий (NaCl) в виде насыщенного раствора. Расход на 1 г угольного порошка составил 20—25 мл кислоты и 5 мл раствора соли (эквивалентно 1 г сухого вещества). Окисление производилось при спокойном кипении. Для точного хронометража в подогретый угольный порошок с раствором соли доливалась кипящая кислота, по истечении заданного времени добавлялась холодная дистиллированная вода с последующей нейтрализацией смеси насыщенным раствором технической соды и добавлением спирта-ректификата для подавления пенообразования.

Эксперименты показали, что для полного окисления различных гранулометрических фракций угля необходимо следующее время кипячения в смеси Любер, мин: —200+160 мкм — 10—12; —160+100 мкм — 5—7; —100+50 мкм — 1—2; —50+15 мкм — 0.5. Таким образом, получается, что для окисления реальной пробы, в составе которой, как правило, есть все фракции угольных обломков, необходимо не менее 10—12 мин. Из приведенных выше данных следует, что этот показатель вдвое превышает допустимое время окисления для соблюдения условия сохранности спор. Сокращение времени обработки приводит к неполному окислению угля. При этом сохраняются наиболее крупные фракции, пусть даже это срединные части окислившихся лишь с поверхности облом-



ков, соответственно переходящие в более мелкие классы. Кроме того, замечено, что недоокислившийся уголь становится крайне хрупким. В дальнейшем в процессе приготовления постоянных препаратов при помешении покровного стекла на суспензию такие обломки, как правило, крошатся на частицы микронных размеров и существенно загрязняют препарат.

Сущность метода заключается в окислении гумидной составляющей угля и переводе ее в легко растворимую в щелочной среде форму. Вполне очевидно, что скорость процесса окисления будет падать по мере проникновения реагентов во внутренние зоны угольных обломков. Мы пришли к выводу, что обработку следует проводить в несколько циклов окисления и выщелачивания, тем самым при каждом новом цикле обнажая свежую поверхность угля. Кроме того, исследователи, мацерировавшие угли высоких степеней метаморфизма, для ускорения их окисления предлагали использовать замачивание угольно-спорового концентрата в пиридине ( $\text{NH}_5\text{C}_5$ ). Данная подготовительная операция приводит к некоторому разрыхлению и вспучиванию угля [1, 8]. А применение после окисления и щелочной обработки кратковременного УЗ-воздействия (1—2 мин) позволяет интенсифицировать растворение окисленной органики, в некоторой степени дезинтегрировать недоокислившиеся части угольных частиц ввиду их высокой хрупкости.

Эксперименты показали, что применяя три цикла по следующей схеме, удается мацерировать весь уголь без разрушения спор:

- выдерживание в пиридине (20 мг на 1 г пробы), 1 сутки; только в первом цикле;
- окисление в смеси Любер при кипячении, 2 мин в первом и втором циклах, 1 мин в третьем цикле;
- УЗ-обработка, 1 мин;
- растворение окислившегося

угля при кипячении в 20 %-ном растворе  $\text{NaOH}$ , 3 мин;

- УЗ-обработка, 1 мин.

Каждый этап завершается промывкой пробы на сите с ячейей 15 мкм.

Для проб, в которых угольные обломки имеют логнормальное распределение по гранулометрическим классам и обычно на 2/3 представлены фрагментами углефицированной травянистой растительности, т. е. химически менее устойчивыми разновидностями, обычно достаточно двух циклов мацерации.

*Оборудование, реактивы, средства индивидуальной защиты:* стаканы стеклянные 200, 250 мл, ванна ультразвуковая, мармит лабораторный, плитка электрическая бытовая, сито с размером ячеей 15 мкм, пульверизатор, пиридин, концентрированная азотная кислота, 10 %-ная соляная кислота, насыщенный раствор поваренной соли, насыщенный раствор соды, бумага лакмусовая, перчатки резиновые, передник прорезиненный, щиток из оргстекла для защиты лица.

#### Заключение

В результате проведенных экспериментов нами разработан вариант метода обработки проб континентальных отложений, содержащих уголь, химически более стойкий, чем ассоциирующие с ним споры, для палинологического анализа. Экспериментальным путем установлены оптимальная крупность дробления горных пород и предельно допустимое время обработки проб каждым из применяемых реагентов. Предложено обязательное включение УЗ-воздействия на каждой стадии обработки проб, применение современных прецизионных сит для гранулометрической сепарации и всех операций промывки проб. Для мацерации угля разработана циклическая схема обработки с предварительным выдерживанием проб в пиридине. В итоге получены совершенно чистые препараты, сведены к

минимуму потери спор и расход химических реагентов.

*Исследования выполнены по Программе УрО РАН 12-У-5-1043.*

#### Литература

1. *Вальц И. Э.* Методика спорового анализа для целей синхронизации угольных пластов. Л.: Гостоптехиздат, 1941. 48 с.

2. *Габараева Н. И.* Споропollenин // Эмбриология цветковых растений. Терминология и концепция / Под ред. Т. Б. Батыгиной. СПб.: Мир и семья, 1994. С. 50—52.

3. *Лопатин Н. В.* Образование горючих ископаемых. М.: Недра, 1983. 192 с.

4. *Лопухин А. С.* Методика выделения растительных остатков из сильно метаморфизованных пород древнейших отложений Тянь-Шаня // Систематика и методы изучения ископаемых пыльцы и спор. М.: Наука, 1964. С. 102—106.

5. *Пыльцевой анализ* / Под ред. И. М. Покровской: Госгеоллиздат, 1960. 570 с.

6. *Тетерюк В. К.* Некоторые результаты разработки методики корреляции угольных пластов Донецкого бассейна по микроспорам // К методике палинологических исследований: Материалы 2-й Междунар. палинолог. конф. Л.: ВСЕГЕИ, 1966. С. 62—68.

7. *Шугаевская О. В., Зимица В. Г.* Некоторые вопросы методики обработки пород палеозойских и мезозойских отложений юга Дальнего Востока для целей палинологического анализа // Систематика и методы изучения ископаемых пыльцы и спор. М.: Наука, 1964. С. 97—101.

8. *Allen K. C.* Lower and Middle Devonian spores of North and Central Westpitsbergen. *Paleontology*, 1965. Vol. 8. Part 4. Pp. 687—748. Pls. 94—108.

9. *Collinson M. E., Hemsley A. R., Taylor W. A.* Sporopollenin exhibiting colloidal organization in spore walls // *Grana*, 1993. Suppl. 1. P. 31—39.

*Рецензент д. г.-м. н. Б. И. Пирогов*