

УДК 552.576.1

МАЦЕРАЛЬНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВЫ БУРЫХ УГЛЕЙ МУГУНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2019 г. Н. Р. Джумаян^{1,*}, А. В. Наставкин^{1,**}

¹ Южный федеральный университет, 344006 Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: narinedzhumayan@mail.ru

**e-mail: nastavkin@srfedu.ru

Поступила в редакцию 07.12.2018 г.

После доработки 28.12.2018 г.

Принята к публикации 02.04.2019 г.

Представлены результаты петрографических и химических исследований бурых углей Мугунского месторождения Иркутского угольного бассейна. Выявлены наиболее распространенные группы мацералов и ряд токсичных и потенциально токсичных элементов.

Ключевые слова: бурый уголь, мацералы, микрокомпоненты углей, химический состав, токсичные и потенциально токсичные элементы в углях, ценные элементы в углях, Иркутский угольный бассейн, Мугунское месторождение

DOI: 10.1134/S0023117719040054

Мацеральный и химический составы углей, а также степень их изменения – наиболее важные факторы, определяющие многообразие их марок. Кроме того, петрологический анализ позволяет решать ряд проблем теоретического и практического характера, среди которых [1] выяснение генезиса данного типа угля, мацерального состава (путем подсчетов), определение (уточнение) степени углефикации, коксующести угля и роли носителей коксующей способности, выявление пригодности углей для различных целей (металлургия, получение жидкого топлива и др.), определение обогатимости углей, строения угольных пластов с целью их сопоставления и синонимии, изучение измененности углей по простиранию и мощности, а также составление геолого-углехимических карт.

Цель исследования – определение петрографических и химических особенностей бурых углей и выявление основных групп мацералов.

Методика исследования состояла в микроскопическом изучении состава углей, которое осуществлялось в проходящем свете; химический состав исследуемых образцов определяли рентгенофлуоресцентным методом на рентгеновском кристалл-дифракционном вакуумном спектро-

метре “Спектроскан Макс GI” в Академии биологии и биотехнологии Южного федерального университета. Определение содержания влаги, зольности, толуольного экстракта и гуминовых кислот проводили по методикам [2–4].

Объектами исследований были образцы бурых углей Мугунского месторождения, которое находится в северно-западной части Иркутского бассейна и относится к Тулунскому району Иркутской области. Разрез “Мугунский” расположен в центре Иркутской области. Запасы месторождения составляют более 300 млн т угля. В табл. 1 приведены основные характеристики углей Мугунского разреза [5]. Химический состав золы бурых углей приведен в табл. 2.

Угленосные отложения мощностью 70 м имеют ниже- и среднеюрский возраст, включают песчаники, алевриты, углистые породы и конгломераты. На месторождении распространены три свиты: заларинская, черемховская и присаянская. Промышленно угленосной является черемховская свита. Площадь месторождения приурочена к эрозионно-тектонической котловине в нижнеордовикских толщах, вытянутых в северо-западном направлении. По геотектонической обстановке осадконакопления она близка к типич-

Таблица 1. Технические характеристики и элементный состав (%) бурых углей Мугунского месторождения

Параметр	W^a	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	$(O + N + S)^{daf}$ по разности
Среднее содержание (объем выборки – 68 проб)	10.8	15.9	49.0	73.6	5.45	5.05

Таблица 2. Химический состав золы бурых углей

Основные оксиды, %	Минимальное значение – максимальное значение среднее значение
TiO ₂	<u>0.11 – 0.16</u> 0.13
Fe ₂ O ₃	<u>2.77 – 10.01</u> 5.77
CaO	<u>8.44 – 12.51</u> 9.59
Al ₂ O ₃	<u>4.18 – 6.54</u> 5.27
SiO ₂	<u>66.85 – 81.74</u> 76.51
P ₂ O ₅	<u>0.23 – 0.27</u> 0.25
K ₂ O	<u>0.21 – 0.25</u> 0.23
MgO	<u>1.75 – 3.64</u> 2.26

ной платформе. Пласты угля – волнистого залегания. Разрывные тектонические нарушения не обнаружены. В районе месторождения распространены изверженные породы триасового возраста, представленные траппами, залегающими в виде силлов.

Угли гумусовые, по внешнему виду полублестящие, реже – матовые. Мугунские угли – это переходные угли от бурых к каменным.

В результате проведенных петрографических исследований определили, что среди микрокомпонентов угля преобладают мацералы группы гуминита. Основные группы мацералов и минеральные компоненты с приуроченными к ним токсичными элементами представлены в табл. 3.

Мацералы группы гуминита представлены двумя микрокомпонентами – гелинитом и ульминитом.

Гелинит – это углефицированные бесформенные бесструктурные гумусовые гели, встречаются изолированно или заполняют полости клеток (рис. 1,а, б).

Ульминит – частично или полностью гелифицированные растительные ткани. Клеточные полости еще видны (рис. 1,в).

Однородная масса, или бесструктурные фрагменты, формируются при постепенном опускании растительных остатков в менее застойных водных условиях [6].

Образование мацералов группы инертинита связано с биохимическим окислением, сгоранием или высушиванием растительного вещества. Либо же он является афациальным микрокомпонентом в торфяных пластах. В исследуемых образцах мацералы группы инертинита не были обнаружены, что свидетельствует о восстановительных условиях среды палеоторфяника и стабильной гидрологической обстановке.

В группу липтинита объединяются химически и физически стойкие растительные остатки (оболочки спор и пыльцы, кутикула, смоляные тельца, остатки водорослей). В мугунских углях мацералы группы липтинита представлены кутинитом (рис. 2,а, в), споринитом (рис. 2,б, в), реже – резинитом. Их широкое распространение в мугунских углях можно объяснить расцветом в юре голосемянных. Флора этого времени достигла расцвета и таксономического разнообразия всех групп растений – от мхов и плауновидных до хвойных [7].

Минеральные компоненты, встречающиеся в виде кварца, кальцита, пирита, распространены в виде мелких изолированных зерен или же представлены эпигенетическими минеральными включениями, которые образовались в результате осаждения низкотемпературных гидротермаль-

Таблица 3. Петрографический состав и токсичные элементы углей Мугунского месторождения

Группы мацералов и минеральных компонентов	Мацералы/Минералы	Содержание, %	Токсичные элементы
Гуминит	Гелинит	50	V, Pb, F
	Ульминит	28	
Липтинит	Кутинит	9	Нет данных
	Споринит	4	
	Резинит	2	
Минеральные компоненты	Кварц	2	Mn, Cr
	Кальцит	1	Нет данных
	Пирит	4	Pb, As, Co

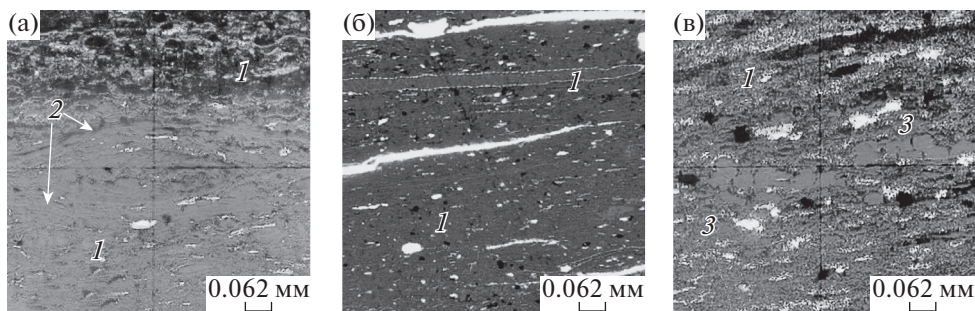


Рис. 1. Мацералы группы гуминита: гелинит (а); ульминит (б); гелинит и ульминит (в): 1 – гелинит; 2 – “годовые кольца”; 3 – ульминит. Шлиф. Проходящий свет.

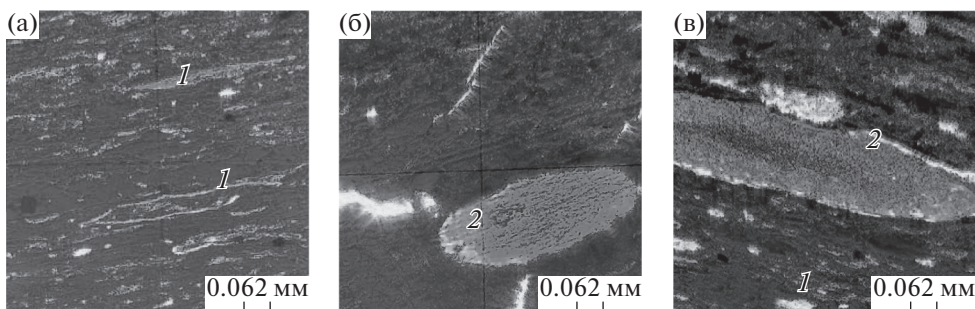


Рис. 2. Мацералы группы липинита: кутинит (а); споринит (б); кутинит и споринит (в): 1 – кутинит; 2 – споринит. Шлиф. Проходящий свет.

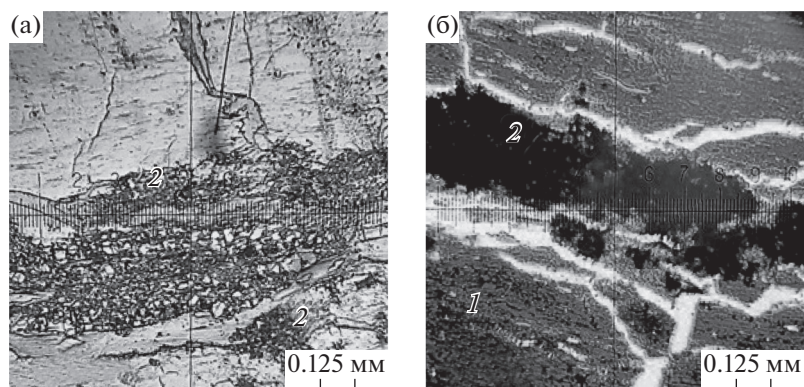


Рис. 3. Сульфиды железа I и II генерации: отраженный свет (а); проходящий свет (б): 1 – пирит I генерации; 2 – пирит II генерации.

ных растворов в трещинных полостях угольных пластов. Пирит первой генерации представлен мелкими, размерами в несколько микрон, дисперсно распространенными зернами внутри самого угольного вещества. Наиболее распространенный пирит более поздних генераций встречается в виде плотных, прочно связанных сферических скоплений мельчайших кристаллов, приуроченных к трещинам (рис. 3,а, б). Можно предположить, что генезис серы мугунских углей связан с сероводородными водами, образовавшими

вися в загипсованной и битуминозной осадочной толще нижнего кембрия при участии сульфат-редуцирующих бактерий. Проникновение сероводородных вод в угленосную толщу происходило по тектоническим трещинам и ослабленным трещиноватым зонам.

Карбонатные минералы часто заполняют вертикальные трещины в углях и имеют инфильтрационное происхождение. Их образование связано с проникновением в пласт растворов, содержащих углекислый кальций, которые заполняли

Таблица 4. Значения токсичных и потенциально токсичных элементов (минимальные, максимальные и средние значения) мугунских углей

№	Токсичные и потенциально токсичные элементы	Предельно допустимые концентрации в углях [8], г/т	Кларк в углях [9], г/т	Минимальное содержание – максимальное содержание среднее значение
1	As	300	7.8	13*
2	Mn	1000	105	$\frac{162.67 - 227.53}{203.98}$
3	Pb	50	6.7	$\frac{115.04 - 245.83}{160.62}$
4	Ni	100	9	$\frac{58.4 - 114.58}{85.64}$
5	V	100	22	$\frac{2.24 - 4.3}{3.24}$
6	Cr	100	14	$\frac{26.4 - 47.68}{33.54}$

* По данным лаборатории производственного участка “Мугунский”.

трещины и формировали линзочки. Кварц встречается в виде единичных округлых, хорошо окатанных зерен, реже – в форме угловатых обломков. Вероятно, он был привнесен в болото в период торфонакопления. Зола состоит в основном из кремнезема, глинозема и оксидов железа. Содержание щелочей не превышает 1%. Примечательно, что содержание извести в углях достигает 12%.

В табл. 4 приведены значения токсичных и потенциально токсичных элементов в мугунских углях.

По данным анализа установлены повышенные концентрации для Pb, Mn, Ni и Cr, причем рассчитанные средние значения концентраций Pb превышают предельно допустимые концентрации в углях. Согласно [10], концентраторами этих элементов может выступать как органическое вещество в углях, так и минеральная составляющая. Как отмечают [9], аномальные содержания Pb в углях связаны с присутствием сульфидной минерализации, которая может иметь как сингенетическую, так и эпигенетическую природу. По данным [10], сульфидные минералы также могут выступать концентраторами Pb.

Источником Mn в торфяных водах, предположительно, были Fe–Mn-латеритные коры выветривания по основному субстрату, так как помимо Mn в исследуемых углях присутствуют такие элементы группы железа, как V и Cr (значения которого превышают кларковые), хотя Cr, согласно [11], может накапливаться в углях в нерастворимых фазах, таких как циркон или полиморфные модификации диоксида титана. С другой стороны, в [10] показано, что соединения Mn и Cr ассоциируются с кварцем.

Мышьяк, наряду с ртутью, – наиболее изученный элемент углей, ввиду его токсичности и высокого угольного кларка. По результатам анализов, предоставленных лабораторией ПУ “Мугунский”, содержание мышьяка в изучаемых углях равно 13 г/т. Такие значения превышают кларковые, но далеки от предельно допустимых концентраций данного элемента. Многие исследователи [12–14] отмечают, что главный носитель мышьяка в углях – пирит. Китайские ученые пришли к выводу [14], что мышьяк в эпигенетическом низкотемпературном гидротермальном растворе может быть поглощен сингенетическим пиритом. В присутствии сероводорода кобальт образует слабо растворимый сульфид CoS, с чем, возможно, связано присутствие Co в пиритах из мугунских углей [12]. В [15] были отмечены высокие концентрации кобальта в сульфидных угольных включениях Мугунского месторождения.

Элементы-примеси в углях связаны с двумя носителями – органическим веществом и минеральными компонентами. Согласно [16, 17], носителями Cr и As чаще всего выступают сульфиды и глинистое вещество, кроме того, эти элементы могут накапливаться и в фюзинизированных компонентах углей. Согласно [18], Cr, Ni, Co и As связаны с неорганическим веществом в углях, а Hg, V, Pb и F приурочены к мацералам группы гуминита, что свидетельствует о вероятности их связи с паренхиматозными и древесными тканями корней, стеблей, коры и листьев, состоящими из целлюлозы и лигнина.

Указанные элементы-примеси могут как уходить в шлак, так и концентрироваться в газообразной фазе. Согласно [19], выход газообразных

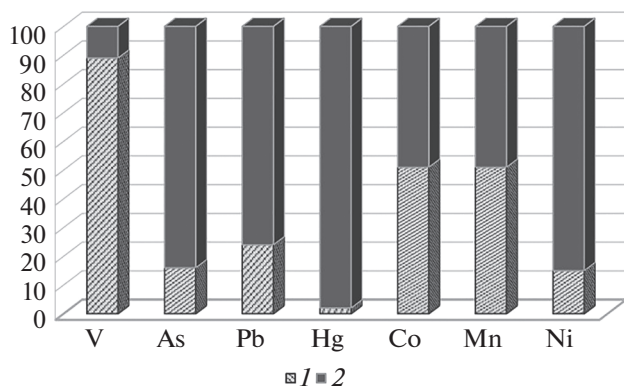


Рис. 4. Баланс распределения фаз элементов-примесей при сжигании углей: 1 – шлак (зола); 2 – газообразная и аэрозольная фазы.

соединений ванадия составляет больше 50%. Однако авторы [12] считают, что V должен на 89% переходить в шлак и на 11% уходить в газовую фазу. При сжигании углей большая часть фтора и мышьяка уходит с дымовыми газами, в золе концентрируется лишь незначительное их количество. По расчетам [20], 76% Pb при сжигании углей в среднем переходит в газовую фазу. Согласно экспериментальным данным, вынос Hg в газовую и аэрозольную фазы из высокотемпературной зоны топки составляет для пылеугольных топок с сухим шлакоудалением 98–99%. Множественность возможных форм нахождения хрома в угле предопределяет его сложное распределение в продуктах сжигания, где хром должен присутствовать как в шлаках, так и в зольном уносе [12]. По оценке [20], при сжигании углей в среднем 49% Co испаряется и переходит в газовую и аэрозольную фазы, значительная часть марганца также переходит в газовую + аэрозольную фазы. Многообразие форм нахождения Ni (в сульфидной, органической и силикатной фазах) говорит, что он довольно сложно распределяется между шлаком, уносами и газовой фазой и это распределение зависит как от баланса исходных форм, так и от режима сжигания угля.

Баланс распределения фаз элементов-примесей при сжигании углей обобщен в [12, 19, 20] в виде гистограммы (рис. 4).

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

Мугунские угли состоят преимущественно из мацералов группы гуминита (до 75%) и липтинита. Мацералы группы инертинита не обнаружены. Такой петрографический состав свидетельствует о том, что торфонакопление происходило в тектонически спокойных условиях. Судя по количеству минеральных примесей и их распределению в веществе угля, угли месторождения име-

ют автохтонное происхождение, но содержат следы некоторого переноса.

Подавляющее большинство минералов, в том числе сульфидных, приурочено к трещинным и ослабленным зонам, следовательно, сернистость мугунских углей зависит от наличия подводящих путей, по которым сероводородные воды могли бы поступать в угленосную толщу.

Содержания свинца, превышающие предельно допустимые концентрации в энергетических углях, а также кобальта и мышьяка связаны с присутствием сульфидной минерализации.

Повышенные концентрации марганца и хрома в углях связаны с разрывом латеритных кор выветривания. Их источником могли служить триасовые интрузивно-вулканогенные комплексы, которые распространены в структурах обрамления Мугунской угленосной впадины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жемчужников Ю.А., Гинзбург А.И. Основы петрологии углей. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 400 с.
2. Межгосударственный стандарт ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85). Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. М.: Изд-во стандартов, 1996. 9 с.
3. Межгосударственный стандарт ГОСТ 11022-95 (ИСО 1171-97). Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. М.: Стандартиформ, 2006. 6 с.
4. Межгосударственный стандарт ГОСТ 27314-91 (ИСО 589-81). Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги. М.: Стандартиформ, 2007. 10 с.
5. Джумаян Н.Р., Наставкин А.В. // ХТТ. 2018. № 4. С. 11. [Solid Fuel Chemistry, 2018, vol. 54, no. 4, p. 217. DOI: 10.3103/S0361521918040031] <https://doi.org/10.1134/S0023117718040035>
6. Беляева Г.Л. // Вестн. Пермского научного центра УрО РАН. 2015. № 3. С. 20.
7. Вахрамеев В.А. Юрские и меловые флоры и климат Земли. М.: Наука, 1988. 214 с.
8. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник. М.: Недра, 1996. 238 с.
9. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. // Int. J. Coal Geol. 2009. V. 78. № 2. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.01.002>
10. Шнирт М.Я. // ХТТ. 2004. № 6. С. 62 [Solid Fuel Chemistry, 2004, vol. 38, no. 6, p. 51]
11. Huggins F.E., Shah N., Huffman G.P., Kolker A., Crowley S., Palmer C.A., Finkelman R.B. // Fuel Proc. Technol. 2000. V. 63. № 2. P. 79. [https://doi.org/10.1016/s0378-3820\(99\)00090-9](https://doi.org/10.1016/s0378-3820(99)00090-9)
12. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 650 с.
13. Кизильштейн Л.Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2002. 296 с.

14. *Zhang J.Y., Zheng C.G., Liu J., Ren D.Y., Wang Z.P., Zhao F.H., Chou C.L., Zeng R.S., Ge Y.T.* // *Fuel*. 2004. V. 83. P. 129.
[https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(03\)00221-7](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(03)00221-7)
15. *Джумаян Н.Р., Наставкин А.В.* Сульфидные включения в углях Мугунского месторождения // Взаимодействие учреждений Роснедра, Минобрнауки России и РАН при региональном геологическом изучении территории Российской Федерации и ее континентального шельфа: Матер. V Междунар. конф. молодых ученых и специалистов памяти академика А.П. Карпинского (28 февраля–3 марта 2017 г., ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) [Электронный ресурс] / Минприроды России, Роснедра, ВСЕГЕИ. Электрон. данные. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2017. 1 оптич. диск (DVD-ROM). С. 348.
16. *Кизильштейн Л.Я., Гальчиков В.В., Федоров Ю.А.* // *ХТТ*. 1983. № 4. С. 36.
17. *Liu G., Yang P., Peng Z., Chou C.L.* // *J. Asian Earth Sci.* 2004. V. 23. P. 491.
<https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2003.07.003>
18. *Pusz S., Krztoń A., Komraus J.L., Martínez-Tarazona M.R., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D.* // *Int. J. Coal Geol.* 1997. V. 33. P. 369.
[https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(96\)00052-3](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(96)00052-3)
19. *Шпирт М.Я., Горюнова Н.П., Зекель Л.А.* // *ХТТ*. 1998. № 4. С. 30 [*Solid Fuel Chemistry*, 1998, vol. 32, no. 2, p. 24]
20. *Кизильштейн Л.Я.* // *Геохимия*. 1998. № 8. С. 848 [*Geochemistry International*. 1998. V. 36. № 8. P. 757]