

НЕОБЫЧНЫЙ УГОЛЬ ДЕВОНА — НОВЫЙ ТИП ГАГАТА

И.Х. Шумилов

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, Россия

Описывается новый тип гагата из континентальных девонских отложений. Субстратом гагатизации служили фрагменты археоптерисовых растений, захоронения в пластах песчаника отличаются своеобразной шаровой отдельностью органического вещества, материал полностью фюзенизирован. Гагат характеризуется интеграцией свойств классического гагата и инертинита. Новому типу гагата предложено собственное название по месту обнаружения — цильманит.

Гагат, фюзен, девон, континентальные отложения, Средний Тиман.

UNUSUAL DEVONIAN COAL: A NEW TYPE OF JET

I.Kh. Shumilov

A new type of jet from continental Devonian sediments is described. The substrate for gagatization was fragments of Archaeopteris plants, whose burials in sandstone strata are characterized by a kind of spheroidal weathering of organic matter; the material is completely fusainized. This type of jet combines the properties of classical jet and inertinite. The new type of jet was named tsilmanite, after the place of its discovery.

Jet, fusain, Devonian, continental sediments, Middle Timan region

ВВЕДЕНИЕ

При полевых исследованиях девонских терригенных отложений цилемской и устьчиркинской свит (тиманский горизонт) в обнажениях среднего течения р. Цильма на Среднем Тимане (рис. 1) нами обнаружены весьма необычные углефицированные фрагменты крупных растений (части стволов и больших ветвей) — в выветрелом состоянии органическое вещество (ОВ) преимущественно сложено угольными шарами диаметром до 25 мм (рис. 2). Кроме того, при проведении экспериментов по выделению спор из упомянутых пород нами была выявлена особенность угольного детрита, выражающаяся в его большей химической устойчивости, чем спорополлена сопутствующих пород, что также неординарно [Шумилов, Тельнова, 2013].

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Девонская толща района исследований представлена континентальными зеленоцветными осадками аллювиальной равнины, изредка заболачиваемой, периодически затапливаемой мелководным опресненным водоемом (лагуной), и красноцветными отложениями пролювиальных конусов выноса, имеющих локальное развитие.

Красноцветные породы проксимальных зон конусов выноса представлены преимущественно глиняными гравелитами, а дистальных — глинами, алевритами, маломощными протяженными линзами косослоистых песчаников. Разрезы сложены элементарными циклитами мощностью 0.2—1.7 м, образовавшимися в результате импульсных (катастрофических) сбросов рыхлого материала кор выветривания с возвышенностей в виде единовременных грязеутельевых потоков [Шумилов, 2011, 2013а,б]. Характерной чертой рассматриваемых отложений является наличие в них многочисленных палеопочвенных профилей, располагающихся друг над другом через интервал 0.5—2 м, фиксируя кровли циклитов [Шумилов, Мингалев, 2009].

Зеленоцветный разрез сложен многочисленными элементарными циклитами с песчаной нижней, алевритовой средней и глинистой верхней частями. Часто циклиты завершаются микроконкреционным слоем перерыва осадконакопления, реже слабовыраженным палеопочвенным горизонтом [Шумилов, 2010]. Мощность циклитов варьирует от 0.5 до 5 м. Отложения сложены смесью мелкого песка, алеврита и глины в разнообразных пропорциях. Песчаная и алевритовая фракции представлены кварцем, хлоритизированными обломками основных вулканитов, чешуйками хлорита и гидратированного мускови-

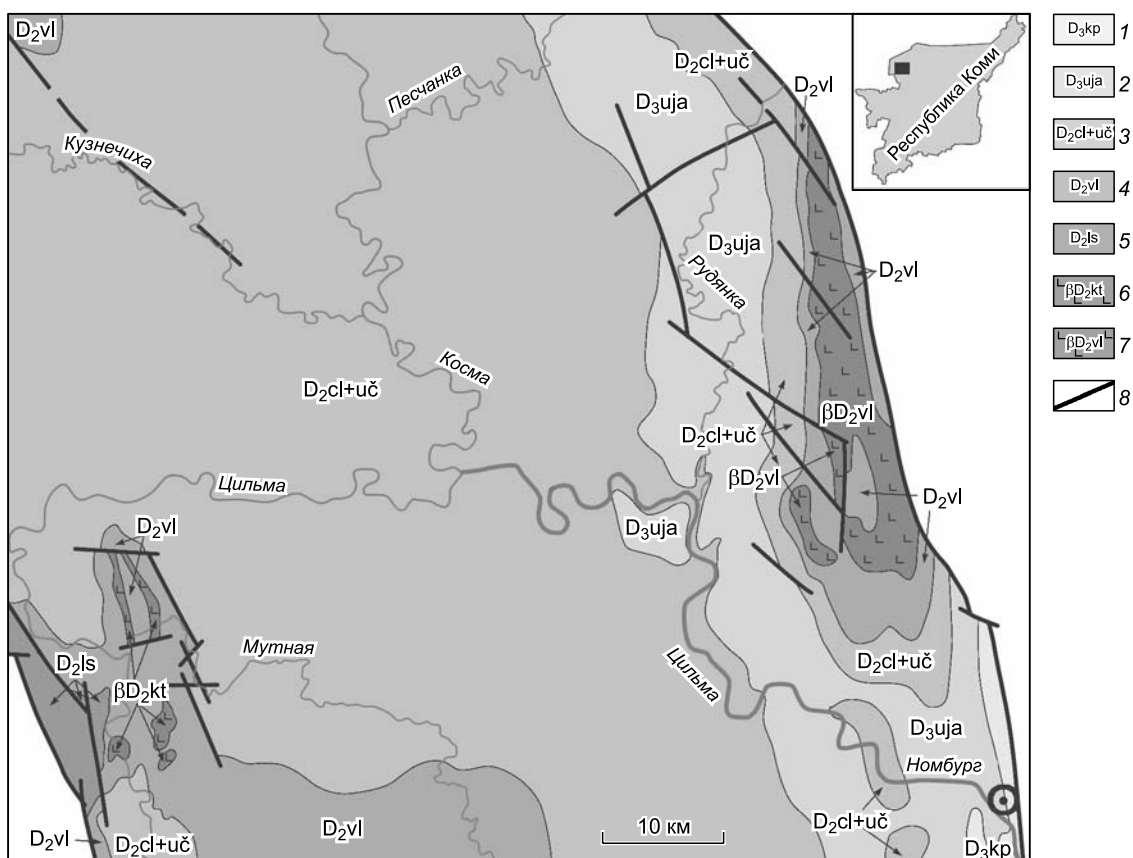


Рис. 1. Геологическая схема района исследований.

1 — существенно карбонатные отложения крайпольской свиты (доманиковский горизонт); 2 — мелководно-морские отложения устьярегской свиты (саргаевский горизонт); 3—5 — пестроцветные терригенные отложения цилемской и устьчиркинской (3) свит (тиманский горизонт), валсовской (4) и лиственничной (5) свит (дзьберский горизонт); 6, 7 — интрузивные комплексы: 6 — канино-тиманский долеритовый гипабиссальный, 7 — валсовские базальтовые покровы и туфы; 8 — крупные тектонические нарушения.

та. Глинистые минералы отличаются структурной разупорядоченностью, представлены деградированными каолинитом, иллитом, гидратированным хлоритом и разбухающей смешанослойной фазой, по-видимому, смектит-иллит-хлоритового типа [Шумилов, Симакова, 2009]. Цемент в породах, как правило, глинистый, редко карбонатный (преимущественно сидеритовый). Осадки в целом литифицированы слабо, при этом степень литификации убывает с уменьшением зернистости осадочного материала: относительно прочными являются песчаники, а литифицированных глин (аргиллитов) не обнаружено. Окраска пород преимущественно серо-зеленая, зеленая, реже серо-голубая.

Для зеленоцветной толщи характерна довольно высокая насыщенность углефицированными остатками девонских растений: от детрита различной крупности по плоскос-

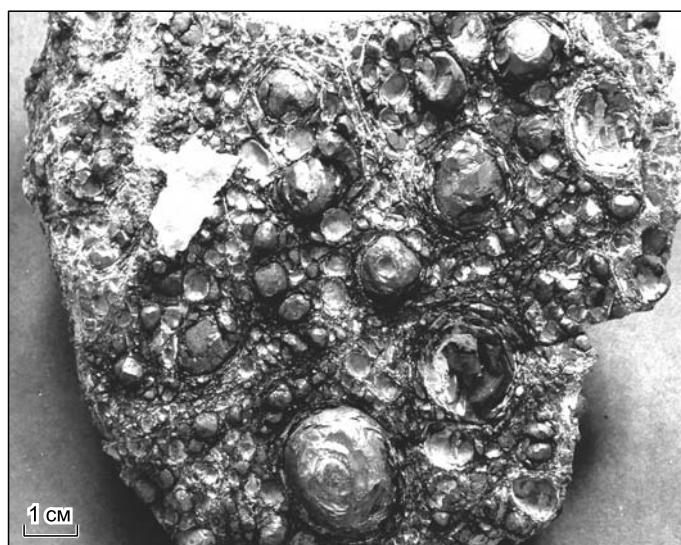


Рис. 2. Угольные шары в выветрелом фрагменте углефицированного древесного ствола.

тям напластования и отдельных древесных стволов (диаметром до 30 см и длиной до 4 м) до редко встречающихся линз однородного угля мощностью до 10 см и протяженностью первые метры¹. Следует особо отметить, что некоторые крупные растительные фрагменты захоронены по диагонали к напластованию пород, что косвенным образом указывает на лавинное поступление обломочного материала в область осадконакопления.

Залегание пород субгоризонтальное, осложнено малоамплитудной брахискладчатостью. Тектонические нарушения представлены сериями сбросов или взбросов с суммарным смещением слоев до 30 м.

По мнению многих исследователей Среднего Тимана, к сожалению, изложенному в основном в отчетах производственных геологических организаций и лишь в ограниченном количестве публикаций [Разницын, 1968], девонские отложения не погружались на значительные глубины, не подвергались воздействию ни регионального, ни динамического метаморфизма.

Нами были выполнены исследования по методу определения стадии литогенеза (катагенеза) по изменению цвета и прозрачности спор высших растений [Шумилов, Тельнова, 2014]. По 7-балльной шкале Л.В. Ровниной [1983, 1984] изменения цвета спор соответствуют индексам 2 и 3, что отвечает стадии литогенеза 02, 03 или протокатагенеза ПК_{2,3}. Таким образом, углефикация растительных остатков не должна превышать буругольную стадию Б₂—Б₃.

МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

При проведении полевых исследований было выяснено, что фрагменты крупных растений, сложенные угольными шарами, часто встречаются в отложениях цилемской и устьчиркинской свит на всей площади их развития. Особо следует подчеркнуть то обстоятельство, что они приурочены исключительно к пластам песчаников — наиболее литифицированным и прочным породам разреза. Во всех иных разностях пород углефицированная растительная органика имеет облик обычного (стекловидного) угля с призматической отдельностью и раковистым изломом.

На рис. 3 представлены поперечные сечения углефицированных фрагментов древесных стволов в пластах песчаников. Осевая часть фоссилий часто выполнена породой, аналогичной вмещающей. Данные растения были определены как *Calixylon* рода археоптерисовых [Орлова и др., 2011], центральные части их стволов были выполнены паренхимной тканью, которая очень быстро разрушалась после отмирания растения, в результате чего обломки стволов и крупных ветвей становились пустотелыми. Эти полости при транспортировке фрагментов растений до места захоронения забивались сопутствующим обломочным материалом. Поперечные сечения имеют форму двояковыпуклой линзы, реже — эллипса с соотношением диаметров 1:3 — 1:4. У аналогичных захоронений в слаболитифицированных поро-

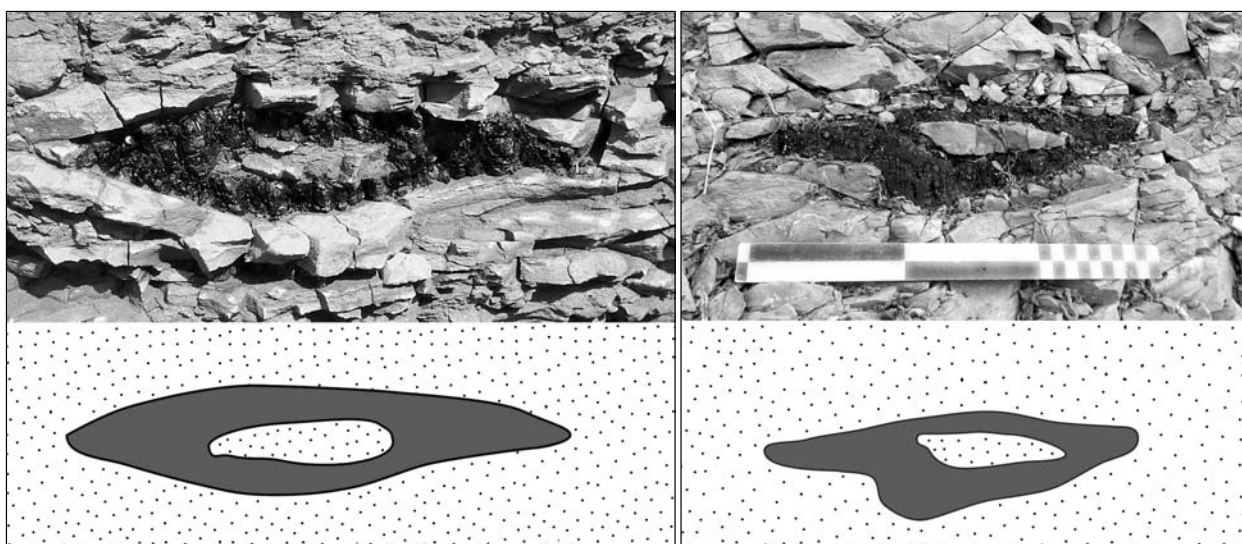


Рис. 3. Поперечные сечения углефицированных фрагментов древесных стволов в естественном обнажении горных пород устьчиркинской свиты.

Деления масштабной линейки 1 и 10 см.

¹ Ввиду тривиальности внешнего облика данный тип угля не опробовался.

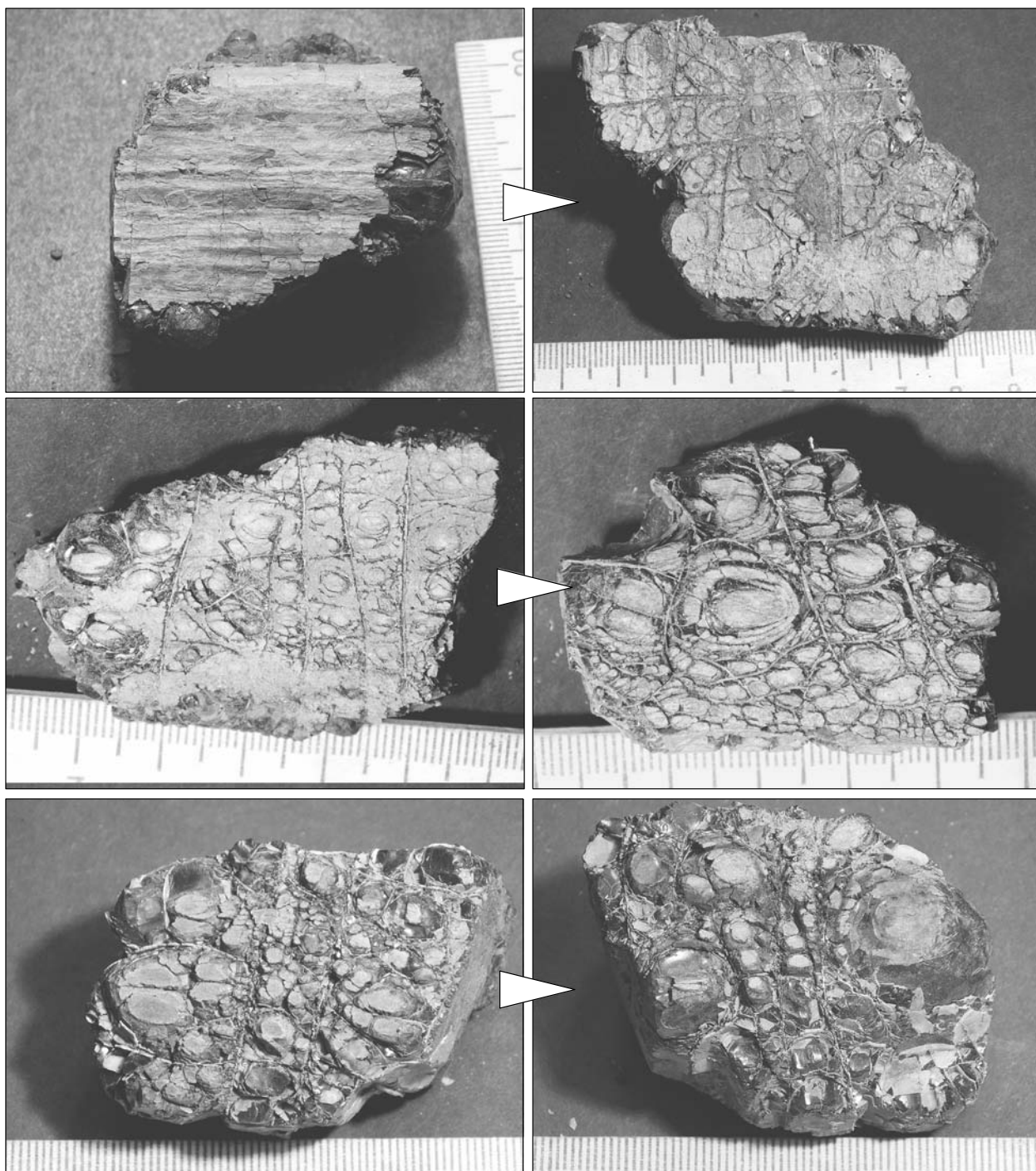


Рис. 4. Стадии выветривания поверхности фрагментов углефицированных растений.

дах — алевролитах, глинистых алевролитах, алевритистых глинах — данное соотношение составляет не менее 1:8.

Свежеобнажившиеся фрагменты углефицированных растений характеризуются поверхностью со всеми оригинальными скульптурными особенностями вплоть до самых тонких. По мере выветривания начинает проявляться их внутренняя шаровая отдельность: сначала появляются линейные трещины, затем кольцевые, далее начинается разрушение поверхности — обнажаются плотные и прочные угольные шары (рис. 4).

В полированных срезах видно, что угольные шары, как правило, заполняют пространство хаотично, лишь изредка выстраиваются в своеобразные ряды, ограниченные линейными трещинами, ориенти-

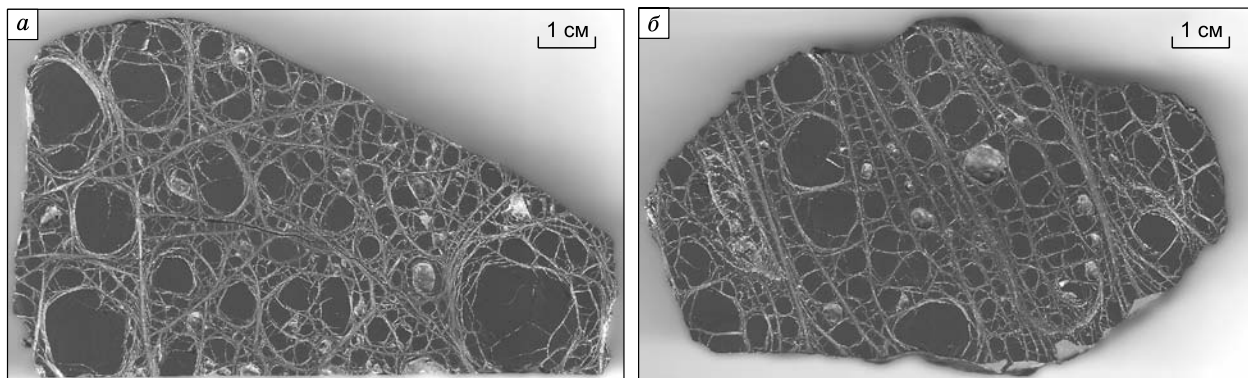


Рис. 5. Полированные срезы углефицированных фрагментов древесных стволов: с хаотичным распределением шаров (а) и рядами между трещинами (б).

рованными вдоль удлинения исходных растительных волокон (рис. 5). Каждый шар окружен многочисленными скорлуповатыми чешуями различной величины. При этом наиболее крупные из них могут также распадаться на шары. Свободное пространство заполнено карбонатами белого цвета.

Цвет угля глубокий бархатно-черный, без каких-либо оттенков, черта на бисквите также черная. Скол раковистый с ярким стеклянным блеском, без каких-либо признаков неоднородности или видимой пористости, иногда отмечаются редкие микроступени. В единичных случаях шары колотятся с образованием плоской и матовой поверхности с шелковистым блеском. Уголь шаров плотный и весьма прочный, нет никаких признаков сажистости, не царапается алюминиевой, медной и латунной иглами.

ПОДГОТОВКА ПРОБ И ОБРАЗЦОВ

Подготовка образцов перед изготовлением шлифов, аншлифов и полированных штупфов заключалась в пропитке их полиэфирной смолой ПН-609-21М с целью предотвращения разрушения при механической обработке.

Для исследования физико-химических и технологических свойств угля отбирались цельные угольные шары без трещин и видимых минеральных включений. Выделялись они следующим образом: образцы помещали на сутки в однонормальную соляную кислоту, в результате чего карбонаты, заполняющие пространство между угольными обособлениями, растворялись, куски углефицированной древесины распадалась на отдельные шары, их фрагменты и мелкие остроугольные обломки угля, представленные раскрошенными скорлупками-чешуйками (рис. 6).

ФИЗИЧЕСКИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Как известно, «не все параметры, обычно используемые в углехимической практике, равноценны при характеристике метаморфизма углей, некоторые из них являются ведущими, другие — вспомогательными, причем роль отдельных параметров может меняться при диагностике углей, принадлежащих к разным участкам метаморфического ряда; некоторые параметры вообще не связаны с углефикационными преобразованиями углей, но определение их при углехимических исследованиях тем не менее является необходимым...» [Вопросы ..., 1968, с. 107].

Реакция с растворами щелочей (KOH и NaOH) — отрицательная, т.е. окрашивания раствора гуминовыми кислотами в бурый цвет не наблюдается.

Плотность угля определялась пикнометрическим методом (аналитик Д.В. Кузьмин²). По результатам испытаний плотность угля составила в среднем 1310 кг/м³.

Пористость вещества измерялась с помощью анализатора поверхности и размера пор Nova 1200e методом поглощения азота (аналитик Е.М. Тропников). По результатам испытаний средний размер мезопор составил 22.5 Å, объем — 0.031 см³/г, что соответствует 4.1 % объема вещества, приходящегося на объем пор.

Твердость. Определение твердости производилось с помощью микротвердометра ПМТ-3 согласно требованиям ГОСТ 21206-75 и методике С.И. Лебедевой [1963]. В результате было получено значе-

² Аналитические работы выполнены в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН (если не указано иное), все методы аттестованны и сертифицированы.



Рис. 6. Уголь после обработки соляной кислотой.

Образцы разделены на гранулометрические классы (мм).

ние микротвердости в пределах 720—750 МПа. ОВ показало себя твердым и упругим, вследствие чего отпечатки имели форму четких крестов (граней алмазной пирамидки), внешний периметр наблюдался лишь в тонком слое воскового покрытия.

Оптическая микроскопия. Оптические исследования выполнялись с помощью тринокулярных комбинированных поляризационных микроскопов ПОЛАМ Р-312, ЛабПол-3 и Olympus VX51 в проходящем и отраженном свете.

В проходящем свете уголь совершенно непрозрачен как в шлифах стандартной толщины, так и в более тонких (10 мкм). В шлифах, доведенных до толщины менее 5 мкм, материал полупрозрачен, бурокоричневого цвета, изотропен. При больших увеличениях различается структура: почти непрозрачные глобулы как с четкими, так и расплывчатыми границами диаметром 5—10 мкм, они слагают основной объем вещества, пространство между ними заполнено темным желто-коричневым веществом (рис. 7). Глобулы, в свою очередь, имеют тенденцию к концентрации в виде шаровых рыхлых скоплений диаметром 50—70 мкм.

В отраженном свете уголь выглядит однородной желтовато-белой изотропной массой. При косом освещении выявляется органогенная структура в виде субпараллельных прерывистых тел (рис. 8). Выявленные тела имеют более низкий рельеф (незначительно), их ширина составляет около 10 мкм, длина до 1 мм, расстояния между ними 40—50 мкм. Судя по всему, это срединные части (каналы) углефицированных растительных волокон. Ранее при исследованиях псевдоморфно замещенных сульфидами аналогичных фрагментов крупных девонских растений из красноцветных отложений того же возраста нами были обнаружены растительные волокна, полностью выполненные сульфидами, но сохранившие исходное строение (рис. 9) [Шумилов, 2007]. На при-

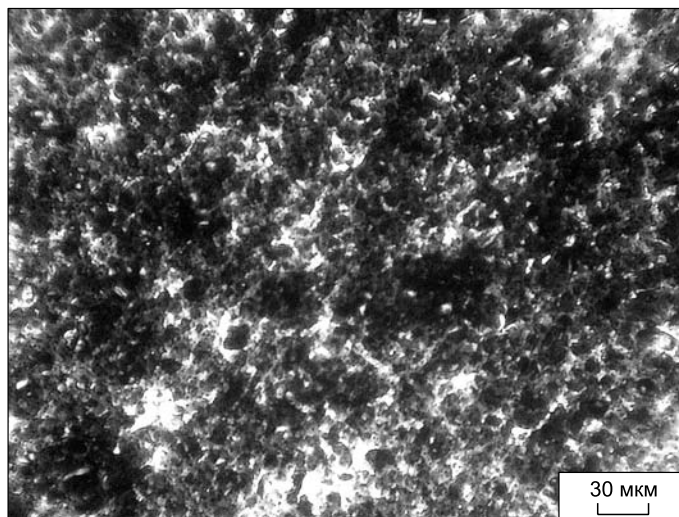


Рис. 7. Уголь в проходящем свете.

Глобулярное строение, толщина шлифа менее 5 мкм.

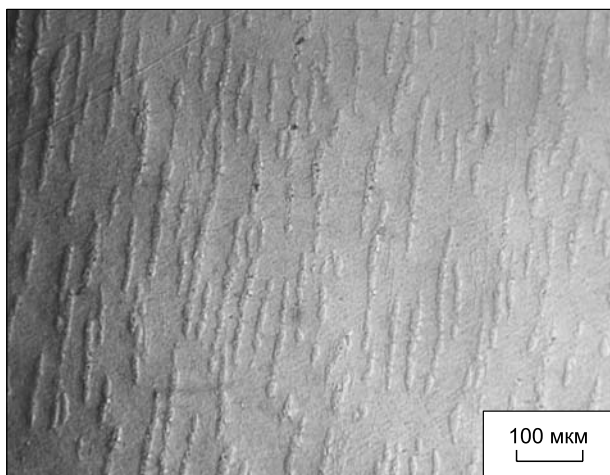


Рис. 8. Уголь в косом отраженном свете.

веденной иллюстрации хорошо видно, что диаметр волокон составлял около 50 мкм, при этом диаметр канала был 30—40 мкм, толщина стенок — 5—10 мкм.

Из этого следует, что в рассматриваемом нами угле стенки исходных волокон разбухли, тем самым сузив, а иногда и перекрыв, осевой канал, т. е. налицо признак некоторого остудневания ОВ, что можно трактовать как кsilовитреновую структуру [Жемчужников, Гинзбург, 1960; Петрографические ..., 1975]. Особо следует отметить, что выявленная органогенная структура прослеживается не только в шарах, но и в окружающих их осколках-чешуях.

Электронная микроскопия. Исследования проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионным спектрометром (VEGA-3 TESCAN, аналитик С.С. Шевчук). В качестве препаратов были взяты свежие сколы угольных шаров с матовой поверхностью и образцы с полированной поверхностью. В результате было установлено, что поверхность сколов характеризуется ярко выраженным волокнистым строением, что и обуславливает их матовый шелковистый блеск (рис. 10, а). Замечено, что углефицированное вещество неоднородно по плотности: наблюдаются чередующиеся полосы плотного и рыхлого материала примерно одинаковой ширины, причем вкрест удлинению волокон (рис. 10, б). При больших увеличениях эти различия видны весьма хорошо (рис. 10, в, г).

Раковистые сколы с блестящей поверхностью и в электронном микроскопе выглядят плотными, однородными. Лишь изредка встречаются небольшие локальные ступеньки, на которых видно волокнистое строение.

При исследовании аншлифов неоднородностей углеродного вещества выявлено не было. В то же время полированные образцы удобны для исследования минеральных включений. Установлено, что карбонаты, заполняющие пространство между угольными шарами и чешуйками, имеют кальцитовый состав с постоянно присутствующими примесями марганца и железа (%): MnO до 3.55, FeO — 0.6.

Непосредственно в угольной матрице обнаружены рассеянные микроскопические минеральные включения (рис. 11, а). Подавляющее большинство минеральных частиц сложено кремнеземом, включения имеют форму, которую можно охарактеризовать как четырехлучевая «звезда» (рис. 11, б). Редко встречаются округлые зерна сульфида меди — джарлента, особенностью которого является наличие постоянной примеси селена (до 5.17 %).

Атомно-силовая микроскопия применялась при изучении свежих сколов угольных шаров на микроскопе Integra Prima (NT-MDT) (аналитик В.А. Радаев). Исследования показали, что все угольное вещество сложено глобулами примерно одинакового диаметра, равного 30—40 нм (рис. 12). При этом отмечается тенденция концентрации глобул в шаровые относительно плотные скопления без четких

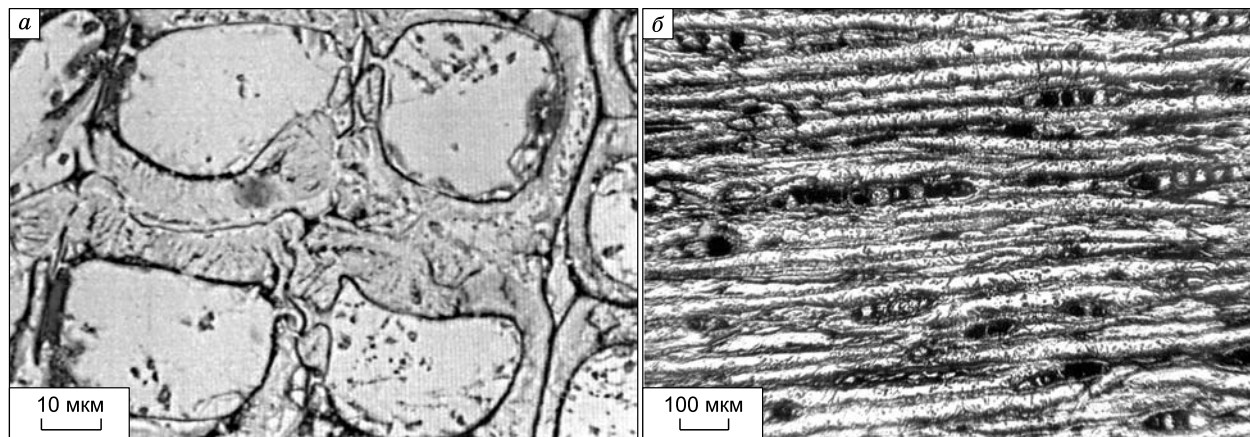


Рис. 9. Полное псевдоморфное замещение растительной ткани джарлентом (а) и пиритом (б).

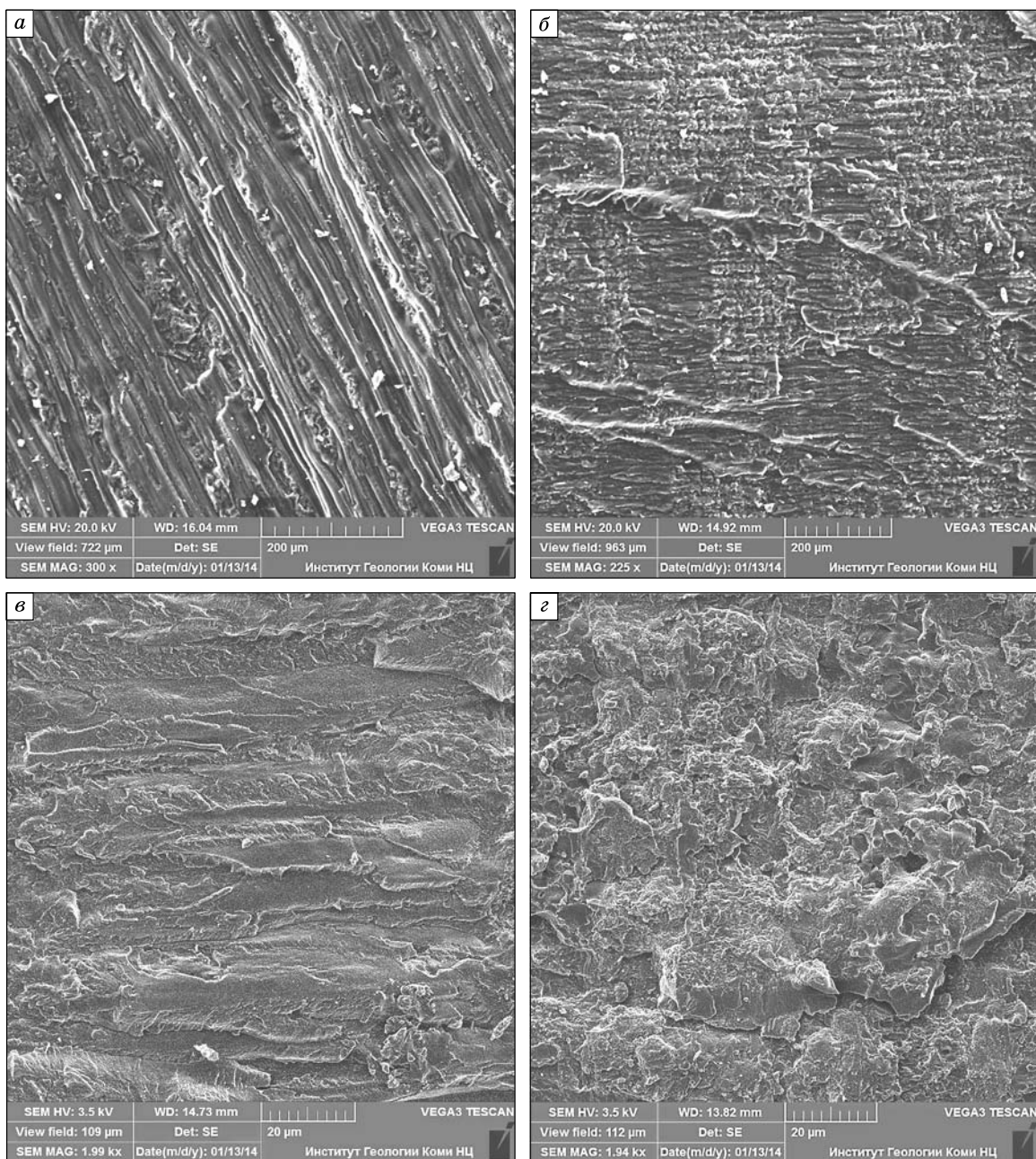


Рис. 10. Электронно-микроскопические изображения морфологических особенностей свежих сколов с матовой поверхностью в угольных шарах.

a — ярко выраженная волокнистая структура угля; *б* — волокнистый уголь с полосами разной плотности; *в* — участок плотного вещества; *г* — участок рыхлого вещества.

границ диаметром 230—270 нм. Таким образом, на наноуровне мы наблюдаем картину, подобную той, что была отмечена на микроуровне при применении оптической микроскопии — два уровня шаровой структуры. В конечном результате получается пятиуровневая система: нанометровые глобулы — нанометровые шаровые скопления глобул — микронные глобулы — микронные шаровые скопления глобул — сантиметровые угольные шары.

Другой особенностью угольного вещества является его явная рыхлость, что никак не согласуется с его твердостью и прочностью. При этом в отличие от наблюдений под электронным микроскопом, не выявлено участков, заметно отличающихся плотностью сложения.

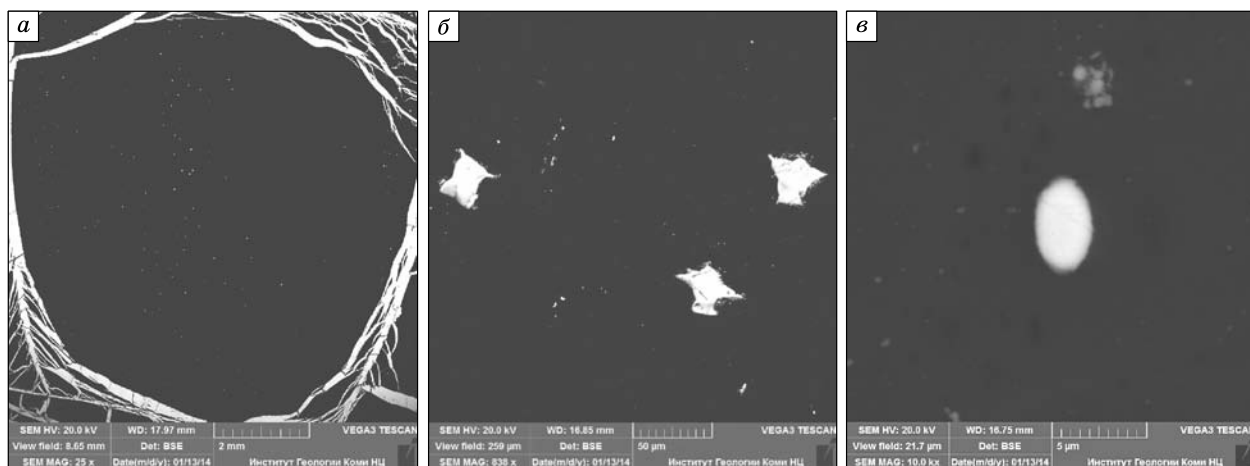


Рис. 11. Минеральные включения в угле (упругоотраженные электроны).

a — малочисленные рассеянные микроскопические включения минералов (белые точки); *б* — «звездчатые» включения кремнезема; *в* — включение сульфида меди (джерлента).

Анализ опубликованной литературы, посвященной атомно-силовой микроскопии углей, показал, что наблюдаемое нами строение вещества для углей низких стадий зрелости довольно характерно [Pan et al., 2013].

ИК-спектроскопические исследования проводили методом ИК Фурье-спектроскопии диффузного отражения на спектрометре IR Prestige-21 Shimadzu с использованием приставки диффузного отражения DRS-8000, источник излучения — He-Ne лазер, детектор — DELATGS, разрешение 0.5 см^{-1} (аналитик Е.У. Ипатова, Институт химии Коми НЦ УрО РАН).

Спектры представляют собой набор полос поглощения различной интенсивности, отражающих химическую структуру ОВ угля (рис. 13). Полосы поглощения в области $900\text{--}750 \text{ см}^{-1}$ связаны, как известно [Тарасевич, 2012], с внеплоскостными колебаниями С—Н связей. Хорошо выраженные пики при 886 и 821 см^{-1} могут быть отнесены к деформационным колебаниям соответственно одной С—Н и двух С—Н групп в замещенных ароматических единицах. Наличие значительного количества ароматических структурных единиц подтверждается присутствием весьма интенсивной полосы при 1610 см^{-1} , хотя определенный вклад в интенсивность этой полосы может вносить вода. Но, как будет показано ниже, воды в образцах исследуемого угля мало. Полоса в области $1650\text{--}1660 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие сопряженных групп ($\alpha\text{-CO}$ в ароматических единицах).

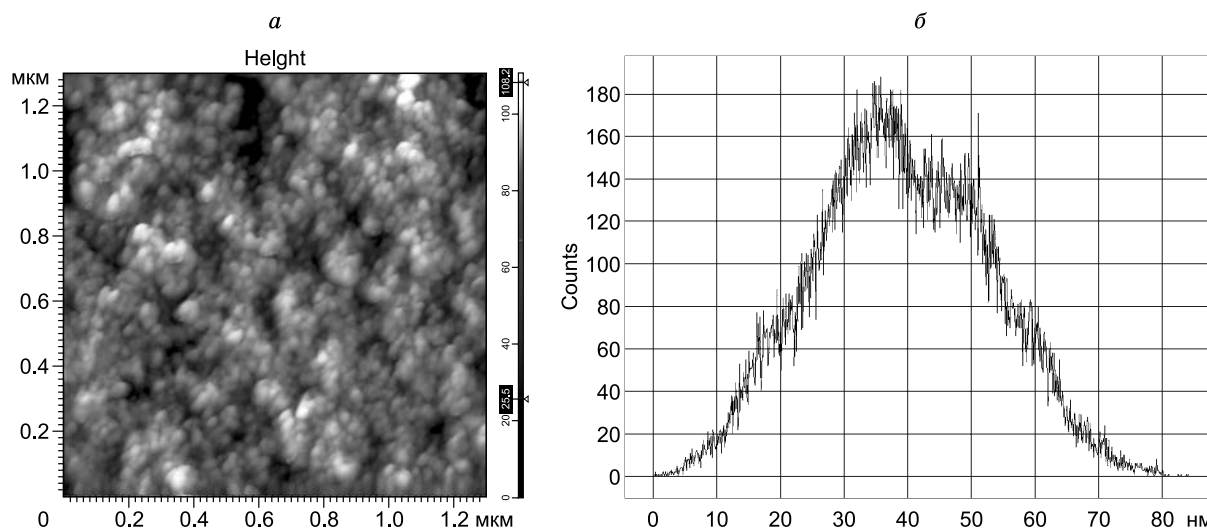


Рис. 12. Надмолекулярная структура угля (а) и кривая программного подсчета размеров глобул (б).

Рис. 13. ИК-Фурье спектр угля.

Отнесение полос при волновых числах 3050—2800, 1470—1460 и 1370—1350 см^{-1} к валентным и деформационным колебаниям алифатических связей С—Н является общепринятым и основывается на большом количестве экспериментальных данных. Широкая полоса с максимумом при 3375 см^{-1} связана с наличием гидроксильных, в том числе фенольных, ОН-групп, включенных в сильные водородные связи.

Весьма слабая интенсивность спектров поглощения вблизи 1700 (С=О группа) и 1250 см^{-1} (—С—О связь) карбоксильных групп указывает на минимальное содержание в пробах гуминовых кислот. Также поглощение в области 1300—1165 см^{-1} , относящееся к С—О связям в ароматических простых эфирах [Файзуллина, 1967] полностью отсутствует.

Из полос поглощения минеральной составляющей угля отмечена лишь одна — 1040 см^{-1} , отвечающая небольшой примеси кремнезема.

В целом характер полученного ИК-спектра идентичен таковым бурых углей (суббитуминозных лигнитов по европейской классификации) [Файзуллина, 1967; Ma et al., 1989; Saikia et al., 2007].

Термический анализ 100 %-х образцов был выполнен на дериватографе Shimadzu DTG-60 в атмосфере со скоростью нагрева 10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до конечной температуры 1000 $^{\circ}\text{C}$ (аналитик Е. М. Тропников). Полученные термограммы (рис. 14) характеризуются единственным слабым эндотермическим эффектом в пределах 65—70 $^{\circ}\text{C}$. Далее, начиная со 170—200 $^{\circ}\text{C}$, следует крутой подъем кривой экзотермического эффекта с выполаживанием в диапазоне 300—400 $^{\circ}\text{C}$, видимо, за счет «поглощенного» минимума при заданной скорости нагрева, приходящегося на 300 $^{\circ}\text{C}$. При дальнейшем повышении температуры кривая ДТА, как и прежде, по крутой траектории достигает максимума в диапазоне 460—470 $^{\circ}\text{C}$. Нисходящая кривая также крута и становится субвертикальной вблизи 600 $^{\circ}\text{C}$, после чего какие-либо эффекты отсутствуют. Следует обратить особое внимание на то, что графики ГТ представлены нисходящими линиями без каких-либо ступеней и достигают минимума также при 600 $^{\circ}\text{C}$.

Эндотермический эффект соответствует выделению несвязанной воды. Особо следует отметить отсутствие значительного пика поглощения тепла в области 100—200 $^{\circ}\text{C}$, обусловленного испарением адсорбированной воды и особо характерного для бурых и каменных углей до марки К [Иванова и др., 1974; Бабенко, 1989; Термоустойчивость..., 2012].

При дальнейшем нагревании отчетливо фиксируется либо воспламенение в кислородсодержащей среде при температуре около 200 $^{\circ}\text{C}$, либо начинается процесс разложения ОВ, обусловленный, вероятно, изометризациями и другими химическими превращениями (в обоих случаях максимум обычно достигается при 300 $^{\circ}\text{C}$ [Термоустойчивость..., 2012]). Однако кривая ТГ показывает, что в этом диапазоне температур происходит увеличение (!) массы навесок, что можно объяснить лишь поглощением углем газов атмосферы без горения³.

Далее начинается, по-видимому, бурное окисление, максимум которого на ДТА достигается при 460—470 $^{\circ}\text{C}$ и заканчивается при 600 $^{\circ}\text{C}$, на фоне равномерной и быстрой потери

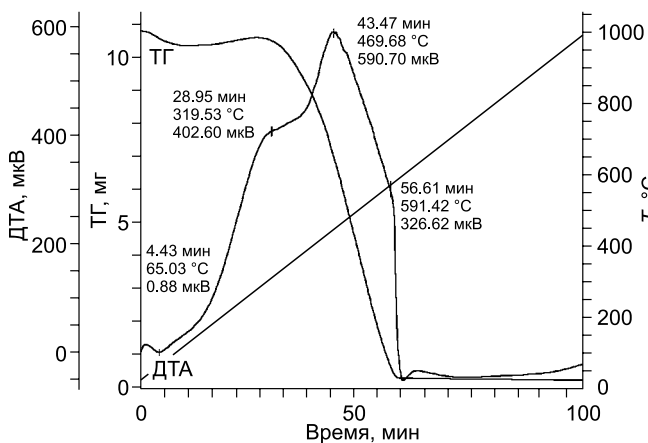
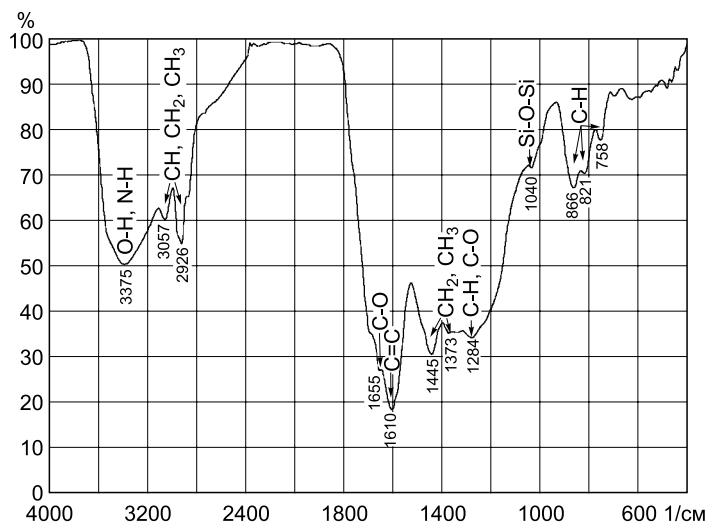


Рис. 14. Кривые термического анализа угля.

³ В качестве эксперимента тонкие чешуи угля с помощью пинцета помещали в открытое пламя зажигалки: уголь раскалялся до красного свечения, но не горел.

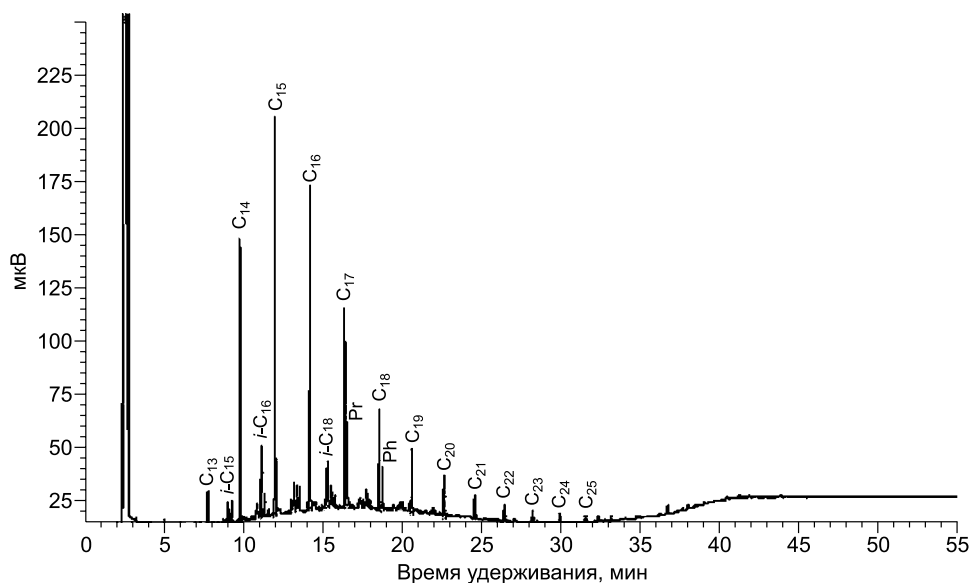


Рис. 15. Хроматограмма распределения нормальных алканов и изопреноидов в битумоиде (ХБА).

массы (кривая ТГ). Материал выгорает практически полностью, потери масс навесок составляют 98.9—99.4 %, что косвенным образом указывает на крайне низкую зольность угля.

Элементный состав определялся методом газовой хроматографии на элементном анализаторе EA 1110 (CHNS-O) (аналитик Е.А. Туманова, экоаналитическая лаборатория «Экоаналит», Институт биологии КНЦ УрО РАН).

Результаты исследований показали, что содержание главных компонентов варьируют в узких диапазонах (%): С — 73.0—75.01; N — 1.13—1.35; H — 4.1—4.4; O+(S) — 18.07—21.26. Полуколичественный спектральный анализ золы (аналитик Л.А. Антонова), полученной из угля, показал довольно высокое содержание (до 100 г/т) лишь двух металлов — германия и меди.

Исследование битумоидов. Выход хлороформрастворимых битумоидов (ХБА) составил 0.11—0.17 % (аналитик Т.А. Кирюхина). Состав экстракта определялся методом газовой хроматографии на приборе Кристалл 2000м (аналитик О.В. Валяева). Анализ показал, что пики на хроматограммах присутствуют лишь в левой части спектра и полностью отсутствуют в правой (рис. 15), соотношение прис-тан/фитан составляет 1.77—2.65 (таблица).

Подмечена особенность: в ходе экстракции битумоидов раствор хлороформа приобретал синевато-фиолетовую окраску, в то время как при обычном ходе процесса получаются растворы от светло-желтого до темно-коричневого цвета.

Зольность (A) определялась по ГОСТ 11022-95 (аналитик Д.В. Кузьмин) и составила 0.75—0.87 %. Здесь следует заметить, что озоление образцов приходилось выполнять в течение более длительного времени, так как угольное вещество выгорало крайне плохо. Из литературных источников известно, например, что компоненты группы инертинита полностью не выгорают даже в промышленных топках, часто составляя свыше 40 % летучей золы [Петрология ..., 1987].

Влажность аналитическая (W^{daf}) определялась согласно ГОСТ 11014-2001 (аналитик Д.В. Кузьмин) и составила 3.96—4.08 %.

Удельная теплота сгорания (Q) определялась с помощью быстродействующего калориметра сжигания БКС—2х в кислороде (аналитик Е.М. Тропников). Результаты испытаний показали, что высшая теплота сгорания (Q_v) исследуемого угля составляет 32 МДж/кг (7600 ккал/кг), что характерно лишь для зрелых каменных углей и древесного угля⁴ [Физическая ..., 1998]. Известно, что теплота сгорания угля зависит от его элементарного состава: чем выше содержание углерода и водорода, тем выше ее значение. Из приведенных ранее данных следует, что ни содержание углерода, ни содержание водорода в исследуемом угле нельзя назвать высокими. Расчетное значение, соответственно, меньше полу-

⁴ Для справки (Q_v , МДж/кг): бурые угли — 14—15; каменные угли — 22—29; антрациты — 26.8—34.0; древесный уголь — 31.5—34.4 [Физическая..., 1998]. Следует заметить, что справочники различных годов дают значения, различающиеся в 1.5—2.0 раза. Цитируемое издание выбрано на основании соответствия указанных значений, полученным на нашей аппаратуре при многочисленных исследованиях различных углей и горючих сланцев.

ченного на 10—15 %. Однако повышенная теплота сгорания может быть обусловлена типами связей в ОВ [Глущенко, 1971].

При выполнении анализа подмечена особенность: после сжигания навески угля кислородная калориметрическая бомба покрывалась тонкой сине-фиолетовой пленкой, чего ранее при исследовании различных углей никогда не наблюдалось.

Выход летучих веществ (V^{daf}) определялся по ГОСТ 6382-2001 (аналитик Д.В. Кузьмин). Именно этот показатель впервые был использован для более тонкой дифференциации каменных углей по свойствам [Глущенко, 1990]. Значение данного параметра тесно связано не только со степенью метаморфизма угля, но и с его микрокомпонентным составом [Вопросы ..., 1968]. В результате испытаний выход летучих веществ из исследуемого угля составил в среднем 39 %.

Полукоксование производилось согласно требованиям ISO 10370:1993 (аналитик И.А. Перовский). Выход коксового остатка составил в среднем 80 %, при этом без каких-либо признаков спекания. Первичная смола выделена в мизерных количествах — 0.0л %. Выход жидких продуктов пиролиза (пирогенетическая вода и газовый бензин) составил 1.46—2.08 %. Следует отметить, что продукт получился гомогенным.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особое внимание следует еще раз обратить на тот факт, что нами исследовались фрагменты древесных стволов высших растений, т.е. углефицированная древесина. Таким образом, производные иной флоры и концентрации липоидных компонентов рассматривать не имеет смысла.

Итак, по условиям захоронения обнаруженные нами фрагменты девонских крупных растений являются аллохтонными, спорадически залегая в терригенных отложениях. Судя по хорошо сохранившейся скульптуре поверхности растений, в аэробных условиях после отмирания они находились недолго, транспортировались недалеко. В результате импульсного поступления осадочного материала быстро захоранивались, тем самым изолируясь от атмосферы и попадая в анаэробные условия. Микроскопические наблюдения в отраженном свете позволили установить органогенную структуру древесины, прослеживающуюся по всему объему образцов, т.е. они представлены целыми кусками стволов и крупных ветвей. Все перечисленные условия весьма характерны для гагата [Hemingway, 1933; Жемчужников, 1934; Орлов, Горская, 1934; Русанова, 1937; Жемчужников, Гинзбург, 1960; Муллер, 1991]. По внешнему облику (за исключением шаровой отдельности) исследованная углефицированная органика также соответствует описаниям гагата из различных месторождений. Однако есть и существенные отличия. Прежде всего, это возраст: все известные проявления гагата относятся к мезозойской эре (преимущественно к юрскому периоду), в нашем случае имеет место разрез девонских пород. Кроме того, вмещающими породами классических гагатов являются морские отложения, у нас — терригенные аллювиальной прибрежной равнины. И последнее, исходным органическим материалом юрских гагатов служили фрагменты араукариевых хвойных (смолистых) растений, а не археоптерисовых.

Далее следуют свойства, индивидуально присущие весьма широкому спектру угольных мацералов, но в комплексе, не соответствующие ни одному из известных.

Прежде всего, следует рассмотреть оптические свойства вещества. Совершенная непрозрачность в стандартных петрографических шлифах позволяет констатировать полную фюзенизацию вещества и диагностировать его как фюзен (инертинит). При этом получается, что весь уголь имеет мономацеральный состав. На фюзеновый состав угля также указывают следующие свойства. Так, у фюзена любой стадии углефикации, в том числе бурогоугольной, черта всегда черная. Из этих же соображений находит

Результаты ГЖХ анализа битумоидов

Компонент	Относительная концентрация, %
C ₁₃	1.246—5.938
<i>i</i> -C ₁₅	0.816—2.537
C ₁₄	11.232—14.133
<i>i</i> -C ₁₆	3.529—6.801
C ₁₅	15.932—17.720
C ₁₆	10.146—14.721
<i>i</i> -C ₁₈	2.706—3.103
C ₁₇	6.052—9.391
Pr	4.438—6.861
C ₁₈	2.740—4.632
Ph	2.506—2.593
C ₁₉	1.514—3.035
C ₂₀	0.885—2.059
C ₂₁	0—1.302
C ₂₂	0—0.838
C ₂₃	0—0.581
C ₂₄	0—0.386
C ₂₅	0—0.328

Коэффициенты

C ₁₁ —C ₁₈	54.94—58.94
C ₁₉ —C ₂₄	2.40—8.20
C ₂₄ —C ₃₅	0.00
Pr/Ph	1.77—2.65
Pr/C ₁₇	0.47—1.13

свое объяснение отсутствие реакции исследованного вещества с растворами щелочей: «...гуминовые кислоты в чистом фюзене отсутствуют даже в углях очень низкой степени углефикации...» [Жемчужников, Гинзбург, 1960, с. 155]. Также при исследовании твердости методом вдавливания алмазной пирамидки именно фюзен часто не дает отпечатков вследствие значительной твердости и упругости. По ГОСТ 9414.1-94 полученные значения микротвердости отвечают лишь инертниту (от 500 до 2300 МПа).

В то же время полученное значение плотности (1.31 г/см³) мало для инертнита (~1.5) [Глушенко, 1990], но полностью соответствует плотности гагата [Жемчужников, Гинзбург, 1960; Муллер, 1991].

Дифференциально-термические кривые фюзенов донецких углей, полученные также в воздухе атмосферы [Вопросы ..., 1968], характеризуются отсутствием или слабой выраженностью эндотермических эффектов, односторонностью (при высокой скорости нагревания), но максимум экзотермического эффекта приходится на температуру примерно 700—730 °С. Термограммы других мацералов [Иванова и др., 1974; Бабенко, 1989; Термоустойчивость..., 2012] также не похожи на полученные нами. Таким образом, диагностировать вещество по графикам ДТА не представляется возможным.

Полученные данные по элементному составу несут некоторое внутреннее противоречие. Практически все литературные источники утверждают, что фюзен среди остальных мацералов отличается максимальным содержанием углерода (84—93 %) и минимальным водорода (до 2.5 %) [Кафтанов, 1947; Жемчужников, Гинзбург, 1960; Вопросы ..., 1968; Клер, 1975; Бабенко, 1989]. В исследованных нами образцах содержание углерода значительно ниже, а водорода, напротив, заметно выше. Кроме того, полученное содержание кислорода также избыточно для фюзена — компонента, содержащего минимальные количества данного элемента по сравнению с другими (первые проценты) [Жемчужников, Гинзбург, 1960].

Для гагата характерно содержание углерода в пределах 80—85 %, водорода — 5.5—7.5 %, азота — в следовых количествах, при широких вариациях содержания кислорода от 12.8 до 23.3 % [Hemingway, 1933; Орлов, Горская, 1934]. Лишь у Ю.А. Жемчужникова [1934] описывается кавказский гагат с собственным именем — гишер, состав которого более близок составу наших образцов (%): С — 74.74; Н — 5.79; N — 0.8; O — 18.67. Но и здесь содержание водорода почти в 1.5 раза выше. Таким образом, полученные нами результаты «не подходят» ни фюзиниту, ни гагату, ни другим мацералам.

Весьма неординарные результаты получены при исследовании хлороформрастворимых битумоидов (ХБА). Во-первых, по наличию изопреноидных алканов и величине их пиков (*i*-C₁₅, *i*-C₁₆, *i*-C₁₈, Pг, Ph) исследованное угольное вещество соответствует бурогольной стадии. Во-вторых, отметим, что выход битумоидов чрезвычайно мал, что совершенно не характерно для гагата, но допустимо для фюзена [Жемчужников, Гинзбург, 1960]. В-третьих, полностью отсутствуют спектры в правой части хроматограммы, отвечающие высокомолекулярным *n*-алканам, весьма характерным для углефицированных *высших растений*. Полученный же спектр практически полностью соответствует *сапропелиту* [Тиссо, Вельте, 1981]. Данное явление — наличие сапропелевых битумоидов в явном гумолите — является своеобразной визитной карточкой гагатов [Hemingway, 1933; Жемчужников, 1934; Орлов, Горская, 1934]. Однако до настоящего времени на эту загадку нет однозначного ответа. Зарубежные исследователи чаще склоняются к мысли, что битум такого состава привносится из вмещающих отложений и сорбируется угольным веществом гагата. Некоторые отечественные ученые считают, что битумизация гагата происходила *in situ*, в том числе, за счет неразложившейся целлюлозы [Орлов, Горская, 1934; Русанова, 1937]. Полученные нами результаты подтверждают данную гипотезу. Так, основываясь на хорошей сохранности морфологических признаков фрагментов растений, сохранении деталей клеточного строения в сульфидных псевдоморфозах, установленном быстром захоронении органики, можно заключить, что в аэробных условиях органика разложилась незначительно, т.е. сохранила в своем составе целлюлозу. Напомним, что вмещающие девонские породы весьма глинистые, что означает их непроницаемость для гипотетической миграции углеводородов. Кроме того, ниже залегают преимущественно чистые кварцевые песчаники и двуслюдяные сланцы рифейского фундамента, не содержащие органики. Для горизонтальной миграции углеводородов препятствием служат многочисленные (малоамплитудные) разрывные нарушения с глиняными зонами меланжа. Таким образом, привнос битумоидов извне и аккумуляция их в гагатах является нереальным событием. Малое содержание битумоидов, по-видимому, обусловлено совершенно иным субстратом — древесиной археоптерисовых растений и последующей фюзенизацией.

Технологические испытания также преподнесли достаточно неординарные результаты.

Малые значения зольности, исчисляемые долями процента, обычны для гагатов [Hemingway, 1933; Жемчужников, 1934; Орлов, Горская, 1934], а для инертнита, наоборот, характерно высокое содержание минеральной составляющей (около 10 %). Последнее объясняется тем, что обычно фюзенизация ОВ происходит в аэральных окислительных условиях, которые также благоприятны для минерализации самой органики и заполнения в ней пор минералами [Вопросы ..., 1968].

Низкие содержания адсорбированной влаги (первые проценты) характерны как для фюзена, так и для гагата [Hemingway, 1933; Клер, 1975; Глущенко, 1990].

Примечательно полученное значение теплоты сгорания исследованного вещества. Отметим, что инертинит имеет несколько меньшие показатели по сравнению с другими угольными компонентами [Вопросы ..., 1968; Петрология ..., 1987], в то время как для гагата приводятся весьма высокие значения — около 37—38 МДж (9000 ккал) [Hemingway, 1933; Орлов, Горская, 1934]. Однако следует предположить, что данная величина напрямую связана в гагате с высоким выходом как летучих компонентов, так и первичной смолы. В нашем случае выход летучих довольно мал для гагата (обычно более 55 %) и чрезмерен для фюзена даже бурых углей [Иванова и др., 1974; Касаточкин, Ларина, 1975; Глущенко, 1990].

При полукоксовании угольное вещество показало свойства инертинита — не спекалось, мизерный выход первичной смолы (даже для фюзена) и других продуктов пиролиза. Следует заметить, что классический гагат характеризуется совершенно противоположными свойствами, будучи по своей сути структурным витреном, т.е. великолепно спекается с выходом коксового остатка менее 50 %, высоким выходом первичной смолы (около 30 %).

ГЕНЕЗИС

Рассмотрим этапы образования исследованного углефицированного вещества.

После отмирания растений начиналось их разложение в условиях атмосферы. В первую очередь разрушалась паренхимная ткань сердцевины, в результате чего стволы приобрели трубообразную форму. Очевидно, что на каждый определенный момент времени среди отмерших растений были индивиды различной стадии разложения. В процессе транспортировки в зону седиментации, судя по всему, происходила естественная сепарация: сильноразложившиеся (опревшие, сгнившие) остатки разрушались по пути, и конечного пункта достигали только достаточно свежие обломки. У тех, у которых была разрушена сердцевинная часть, полость забивалась сопутствующим рыхлым материалом. Напомним, что захоронение происходило быстро при катастрофическом характере накопления осадков. Обломки растений спорадически рассеивались в объеме породы, но наиболее крупные, в том числе с заполненными грунтом полостями, опускались на дно совместно с песчаной фракцией. Таким образом, органический материал довольно быстро изолировался от атмосферы и на некоторое время попадал в условия высокой обводненности седиментационными водами до их отжима.

Постепенно осадок уплотнялся, в результате чего изначально круглые в сечении фрагменты древесных стволов уплощались и приобретали форму эллипсов или двояковыпуклых линз. Судя по соотношению радиусов в них, мощность песчаного осадка уменьшалась при уплотнении в 3—4 раза. Уплотнившиеся осадки, по-видимому, довольно быстро литифицировались, в результате чего создавали жесткий каркас вокруг захоронений. Следствием этого являлось то, что в дальнейшем органический материал не подвергался литостатическому давлению накапливавшихся выше пластов, а находился в полости с постоянным объемом. В исходно захороненной слабоизмененной древесине присутствовали трещины: радиальные, кольцевые, появившиеся при усыхании отмерших растений и разбивающие ОВ на блоки. В процессе углефикации каждый такой блок уплотнялся в своем объеме. По мере преобразования материала возникали внутренние напряжения, при достижении определенного уровня которых происходило отшелушивание периферийных частей. Таким образом, первоначально ортогональные блоки древесины стали приобретать шаровидную форму. Возникающее при уплотнении ОВ свободное пространство заполнялось карбонатами.

Преобразования ОВ, на наш взгляд, происходили следующим образом. В условиях насыщенности седиментогенными водами лигнино-целлюлозные ткани набухали, стенки клеток растений, впитывая в себя газообразные и жидкие продукты разложения, увеличивались в объеме, превращались в студнеобразное вещество, клеточные полости уменьшались — возникла наблюдаемая в образцах ксиловитреновая структура [Жемчужников, Гинзбург, 1960]. Однако этот процесс не имел высокой интенсивности. Во-первых, сильная обводненность неблагоприятна для жизнедеятельности микроорганизмов, способствует сохранности анатомического строения [Бабенко, 1989]. Во-вторых, при замедленном или отсутствующем водообмене (у нас — глинистый цемент) образующиеся при разложении древесины гумусовые кислоты, являясь антисептиками, угнетают микроорганизмы. В результате изменение состава тканей происходит путем очень медленного замещения гуминовыми кислотами без разрушения органической структуры [Жемчужников, Гинзбург, 1969; Петрология ..., 1987; Глущенко, 1990]. Возможно, что происходило полное подавление деятельности грибков и микробов, в результате чего процесс становился физико-химическим с синтезом из органики высушенных растений столь не характерных для нее битумоидов.

Микробиологические превращения сменились процессами коллоидно-химических и коллоидно-физических преобразований [Жемчужников, Гинзбург, 1969]. На это косвенным образом указывает и

тот факт, что биохимическая фаза углеобразовательного процесса не может обеспечить высокой обугленности угольного вещества, содержание углерода которого может достичь органика в результате биохимических преобразований лигнино-целлюлозных тканей по линии гелификации, находится в области 67—68 % [Вопросы ..., 1968]. Вероятно, образование коллоида происходило медленно, новообразованный коллоид сразу коагулировал в присутствии щелочных карбонатных растворов. В результате образовались глобулы диаметром 30—40 нм, наблюдаемые с помощью атомно-силового микроскопа. На этой стадии образовался битуминозный лигнит (структурный витрен) — собственно гагат.

Далее произошла полная фюзенизация угольного вещества. В результате вещество стало непрозрачным, повысились твердость и упругость, были частично удалены или преобразованы смолы и битумы, что, в свою очередь, привело к неспекаемости, уменьшению выхода летучих веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что изучаемое угольное вещество обладает аномальными свойствами, возникшими при последовательном наложении процесса фюзенизации на гагатизированную растительную органику. Кроме того, включения гагата в пластах песчаников характеризуются необычной шаровой отдельностью. В итоге можно констатировать обнаружение нового вида гагата, которому мы предлагаем дать собственное название по месту находки — *цильманит*.

Другим немаловажным следствием является заключение об инситу образовании несвойственных захороненным остаткам высших растений легких битумоидов, что подтверждает гипотезу отечественных предшественников. Кроме того, при гагатизации археоптерисовых растений (несмолистых) образование битумоидов происходило за счет разложения собственно древесины, в том числе целлюлозы.

Не менее примечателен процесс фюзенизации рассматриваемого гагата. Как справедливо отметили Л.Я. Кизильштейн и А.Л. Шпицглюз [1990], происхождение фюзена — древняя, но нерешенная на сегодняшний день проблема петрологии углей. Наиболее широкое распространение имеет гипотеза о фюзенизации как результате окисления органики в аэробных условиях. Меньшим признанием пользуются гипотезы пирогенеза (обугливания при пожарах) и биохимического окисления. Исходя из условий захоронения рассматриваемого нами гагата, сложно представить как его «пожарное» происхождение, так и результата окисления захороненных остатков *внутри* осадочной толщи. Остается лишь вариант биохимического окисления, который порождает в данном конкретном случае больше вопросов, чем дает ответов. Однако это — тема отдельных исследований.

Автор выражает глубокую признательность коллегам за качественно и оперативно выполненные аналитические работы, консультации, помощь в интерпретации данных и обсуждение материалов: Н.А. Боринцевой, Д.А. Бушневу, О.В. Валяевой, Д.В. Кузьмину, Б.А. Макееву, И.А. Перовскому, С.В. Рябинкину, О.П. Тельновой, Е.М. Тропникову, Е.М. Тумановой, С.С. Шевчуку, А.Е. Шмырову, Т.Г. Шумиловой и др.

ЛИТЕРАТУРА

Бабенко В.П. Вещественный состав углей СССР. Ростов-на-Дону, Изд-во Ростов. ун-та, 1989, 192 с.

Вопросы метаморфизма углей и эпигенеза вмещающих пород / Под ред. Г.А. Иванова, Е.О. Погребицкого. Л., Наука, 1968, 332 с.

Глущенко И.М. Петрографическая характеристика и ее значение для оценки свойств углей. М., Недра, 1971, 113 с.

Глущенко И.М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых. М., Металлургия, 1990, 296 с.

Жемчужников Ю.А. Материалы к познанию природы гагата // Химия твердого топлива, 1934, № 5, с. 404—413.

Жемчужников Ю.А., Гинзбург А.И. Основы петрологии углей. М., Изд-во АН СССР, 1960, 336 с.

Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л., Недра, 1974, 399 с.

Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей. М., Недра, 1975, 158 с.

Кафтанов С.В. Общая химическая технология топлива. М., ГХИ, 1947, 498 с.

Кизильштейн Л.Я., Шпицглюз А.Л. Роль фюзена в реконструкции палеогеографической обстановки торфонакопления // Изв. вузов. Геология и разведка, 1990, № 1, с. 72—77.

- Клер В.Р.** Изучение и геолого-экономическая оценка качества углей при геолого-разведочных работах. М., Недра, 1975, 320 с.
- Лебедева С.И.** Определение микротвердости минералов. М., Изд-во АН СССР, 1963, 124 с.
- Муллер Э.** Гагат: разновидность угля, используемая в художественном промысле. М., Мир, 1991, 168 с.
- Орлова О.А., Юрина А.Л., Горденко Н.В.** О первой находке древесины археоптерисовых в верхнедевонских отложениях Среднего Тимана // Вестн. МГУ, Сер. 4, Геология, 2011, № 5, с. 42—47.
- Орлов Н.А., Горская А.И.** Химическая природа гагата // Химия твердого топлива, 1934, №5, с. 414—417.
- Петрографические** типы углей СССР / А.И. Гинзбург, Е.С. Корженевская, И.Б. Волкова, Л.А. Богданова, И.Э. Вальц, Н.М. Крылова, А.В. Лапо, П.П. Вырвич, В.В. Крапивенцева. М., Недра, 1975, 246 с.
- Петрология** органических веществ в геологии горючих ископаемых / И.И. Аммосов, В.И. Горшков, Н.П. Гречишников, И.В. Еремин, В.К. Прянишников, Ю.В. Степанов. М., Наука, 1987, 333 с.
- Разницын В.А.** Тектоника Среднего Тимана. Л., Наука, 1968, 220 с.
- Ровнина Л.В.** Методика определения исходного типа и уровня катагенеза органического вещества палинологическим методом // Современные аспекты применения палинологии в СССР. Тюмень, ЗапСибНИГНИ, 1983, с. 34—38. (Тр. ЗапСибНИГНИ, вып. 178).
- Ровнина Л.В.** Классификация органического вещества осадочных пород на основе палинологического метода // Проблемы современной палинологии. Статьи советских палинологов к VI Международной палинологической конференции (Калгари, Канада, 1984). Новосибирск, Наука, 1984, с. 31—34.
- Русанова О.Д.** Составные элементы гумусовых углей // Химия твердого топлива, 1937, т. 8. № 3, с. 207—216.
- Тарасевич Б.Н.** ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М., Изд-во Моск. ун-та, 2012, 54 с.
- Термоустойчивость** бурых углей Лельчицкого месторождения / П.Л. Фалюшин, В.М. Дударчик, В.М. Крайко, Е.В. Ануфриева, Е.А. Смолячкова // Природопользование, 2012, вып. 21, с. 305—311.
- Тиссо В., Вельте Д.** Образование и распространение нефти. М., Мир, 1981, 502 с.
- Файзуллина Е.М.** Инфракрасные спектры поглощения некоторых микрокомпонентов ископаемых углей Донбаса // Химия твердого топлива, 1967, № 3, с. 46—52.
- Физическая** энциклопедия / Ред. А.М. Прохоров. Т.5. М., Гос. науч. изд-во «Сов. энцикл.», 1998, 760 с.
- Шумилов И.Х.** Сульфиды меди псевдоморфоз в девонских отложениях Среднего Тимана // Зап. РМО, 2007, ч. 136, вып. 6, с. 64—76.
- Шумилов И.Х.** Первая находка палеопочв в зеленоцветных отложениях Среднего Тимана // ДАН, 2010, т. 434, № 4, с. 515—517.
- Шумилов И.Х.** Особенности исследования палеопочв в девонских красноцветных отложениях Среднего Тимана // Вестн. ИГ КНЦ УрО РАН, 2011, №12, с. 3—6.
- Шумилов И.Х.** Условия сохранности инситных корневых систем в девонских отложениях Среднего Тимана // Литология и полезные ископаемые, 2013, №1, с. 60—69.
- Шумилов И.Х., Мингалев А.Н.** Первая находка палеопочв в красноцветных отложениях Среднего Тимана // ДАН, 2009, т. 428, № 2, с. 225—227.
- Шумилов И.Х., Симакова Ю.С.** Локальные диагенетические зоны оглеения // Минералы и минералообразование в природных и техногенных процессах. Материалы Всероссийской научной конференции, посвященной 40-летию Башкирского отделения РМО. Уфа, ИГ УНЦ РАН, ДизайнПолиграфСервис, 2009, с. 135—138.
- Шумилов И.Х., Тельнова О.П.** Методика обработки углисто-глинистых девонских пород для палинологического анализа. Ч. 1. // Вестн. ИГ КНЦ УрО РАН, 2013а, № 5, с. 12—15.
- Шумилов И.Х., Тельнова О.П.** Методика обработки углисто-глинистых девонских пород для палинологического анализа. Ч. 2. // Вестн. ИГ КНЦ УрО РАН, 2013б, № 6, с. 11—14.
- Шумилов И.Х., Тельнова О.П.** Стадия литогенеза девонских отложений Среднего Тимана (бассейн р. Цильмы) // Вестн. ИГ КНЦ УрО РАН, 2014, № 3, с. 12—15.
- Hemingway J.E.** Whitby jet and its relation to Upper Lias sedimentation in the Yorkshire Basin // PhD thesis, Leeds University, 1933, 119 p.

Ma S., Hill J.O., Heng S. A thermal analysis study of the oxidation of brown coal chars // J. Thermal Anal., 1989, v. 35, p. 1611—1619.

Pan J.N., Zhu H.T., Bai H.L., Zhao Y.O., Wang H.C., Yao L.P. Atomic force microscopy study on microstructure of various ranks of coals // J. Coal Sci. Engineer. (China). Sep. 2013, v. 19. № 3, p. 309—315.

Saikia B.K., Boruah R.K., Gogoi P.K. FT-IR and XRD analysis of coal from Makum coalfield of Assam // J. Earth Syst. Sci., December 2007, v. 116, № 6, p. 575—579.

Рекомендована к печати 25 июля 2014 г.

В.А. Каширцевым

Поступила в редакцию

9 апреля 2014 г.