

АКАДЕМИЯ  
НАУК  
СССР

*Я. Э. Юдович*

ГЕОХИМИЯ  
угольных включений  
в осадочных породах



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
КОМИ ФИЛИАЛ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ

550.4:552.5

*Я. Э. Юдович*

ГЕОХИМИЯ  
УГОЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ  
В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ



ИЗДАТЕЛЬСТВО  
«НАУКА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ  
ОТДЕЛЕНИЕ  
ЛЕНИНГРАД  
1972



Геохимия угольных включений в осадочных породах. Юдович Я. Э.  
Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1972, стр. 1—84.

Подведен итог исследований геохимии угольных включений, изолированно залегающих в осадочных породах. Дана типизация включений, рассмотрены их вещественно-петрографический состав и условия залегания. Наиболее подробно освещены вопросы нахождения во включениях большой группы элементов-примесей. Наиболее важные результаты автора: а) показано, что обогащение включений элементами-примесями является глобальным, наблюдается во всех угленосных бассейнах; б) экстремальный характер этих обогащений не требует никаких экстремальных условий; в) растворенные в подземных водах элементы попадают в угольные включения преимущественно по механизму диффузии, обогащение происходит на стадиях диагенеза и раннего катагенеза, гораздо реже в среднем катагенезе; г) по комплексу геохимических признаков угольные включения следует рассматривать как самостоятельный генетический тип концентраций элементов-примесей в литогенезе; д) элементы-примеси в угольных включениях можно использовать для расшифровки процессов диагенеза и катагенеза, для целей стратиграфии и фацеального анализа. Библ. — 118 назв., рис. — 11, табл. 17.

Ответственный редактор  
Ю. В. СТЕПАНОВ

ЯКОВ ЭЛЬВЕВИЧ ЮДОВИЧ  
ГЕОХИМИЯ УГОЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ  
В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

Утверждено к печати Коми филиалом АН СССР

Редактор издательства Т. П. Жукова  
Технический редактор О. Н. Скобелева

Сдано в производство и подписано к печати 4/VII 1972 г.  
Формат бумаги 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага офсетная. Печ. л. 5<sup>1/4</sup> =  
= 5.25 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 5.72. Изд. № 4897.  
Тип. зак. № 1236. М-38021. Тираж 800 экз. Цена 57 коп.

Ленинградское отделение издательства «Наука»  
Ленинград, 199164, Менделеевская лин., д. 1

1-я тип. издательства «Наука»  
Ленинград, 199034, 9 линия, д. 12

2—9—2

712—713—72



ПОСВЯЩАЮ  
матери своей  
ЮДОВИЧ ФАИНЕ ЯКОВЛЕВНЕ

Автор

ОТ АВТОРА

Основная идея этой работы появилась в 1960 г., когда стала ясной геохимическая специфичность угольных включений как мощных концентраторов элементов-примесей. В последующие 10 лет автор многократно обсуждал различные аспекты проблемы со многими лицами, из которых хотелось бы назвать А.А.Котова, В.К.Лежоева, Н.А.Игнатченко, М.Н.Лубяновского, А.В.Македонова, А.В.Павлова, Гр.Ескенази, Ю.В.Степанова, Ю.Н.Приходько, Н.П.Юпкина. Непосредственное участие в работе приняли М.А.Юдина, изучившая петрографический состав включений из района средней Печоры, и И.В.Рязанов, расчеты которого использованы в разделе о механизме обогащения включений. Наконец, всю трудоемкую работу технического характера взяла на себя М.П.Кетрис. Автор глубоко признателен всем перечисленным товарищам.



## ВВЕДЕНИЕ

Угольными включениями в отечественной литературе принято называть небольшие (по сравнению с угольными пластами) скопления угольного вещества во вмещающих породах. Включения широко распространены во всех угольных бассейнах. Углеобразующая растительность помимо накоплений в болотах частично захоронялась в озерных, речных, дельтовых, прибрежно-морских отложениях. Этот процесс широко развит и в настоящее время.

В современной литолого-геохимической литературе угольным включениям уделяют большое внимание. Оказалось, что они являются эффективным средством для решения сложных проблем литологии, геохимии, нефтяной геологии. Поэтому следует прежде всего оговорить, какие именно угольные включения являются объектом изучения в этой работе.

Все угольные включения можно в грубом приближении типизировать по двум признакам (табл. I, рис. I): вещественному составу углеобразующего вещества («торфяные» и «неторфяные») и отношению к вмещающей породе по возрасту (сингенетичные породе или более древние).

Приведенная типизация имеет узкое назначение и отнюдь не претендует на ранг строгой классификации. Действительно, могут найтись включения, с трудом поддающиеся такой типизации (например, древесина, вымытая из молодого торфяника и переотложенная в породах кровли, или включения в породах углеродистого вещества типа мигрировавших гуматов — доплерит). Цель приводимой типизации только в том, чтобы охарактеризовать специфику нашего объекта исследований.

Включения типов IA и IB являются в настоящее время объектом изучения геологов-нефтяников. На новом, более высоком уровне возродилась к жизни старая теория carbon ratio Д. Уайта (White, 1920) позволяющая прогнозирование нефтеносности территории на основании данных о степени метаморфизма углей. Многие ученые убеждены, что

## Типизация угольных включений по двум признакам

Относительный возраст	Исходное вещество	
	"Торфяные" включения. Углеобразующая растительность проходила стадию разложения в торфяном болоте: слоистые (полосчатые, штриховатые и др.) угли	"Неторфяные" включения. Растительность захоронялась в осадочных породах, минуя болотные фации: неслоистые угли с древесной структурой
	А	Б
1. Угольные включения сингенетичны вмещающим породам	Включения образовались в результате размывов и переотложения торфяников в период накопления угленосной толщи	Включения образовались из обломков стеблей, стволов, ветвей, корней деревьев и целых пней в автохтонном залегании
2. Угольные включения переотложены из более древних толщ	Включения образовались в результате поздних размывов угольных пластов, например, частицы коксовых углей в четвертичных отложениях	Углефицированная древесина механически переотложена при размыве вмещающих пород

составы нефтей и углей изменяются под влиянием одних и тех же причин — изменения температур и давлений в недрах по мере прогрессирующего литогенеза (Вышемирский, 1964; Аммосов, 1967; Парпарова, 1966, 1967; Аммосов, Горшков, 1969).

Таким образом, включения типа IA, IB используются как индикаторы степени катагенеза, гораздо более чувткие, чем другие свойства вмещающих пород. Включения типа 2A в последнее время находят применение для решения вопросов палеогеографии, неотектоники, для поисков угольных месторождений и некоторых других геологических задач (Степанов, 1967, 1969, 1970а, 1970б). Наконец, включения типа IB — объект геохимического изучения. Именно им посвящена данная работа.

И.И. Аммосов (1967) предложил развернутую классификацию угольных включений, обнимающую их формы, размеры, физические свойства, петрографический состав, условия залегания. Для сопоставления наших материалов с этой классификацией отметим, что почти все при-



веденные нами данные о содержании элементов-примесей относятся к включениям древесины, редко - коры, размером более 1 см; обычно наши включения еще крупнее и в классификацию И.И.Аммосова не попадают.

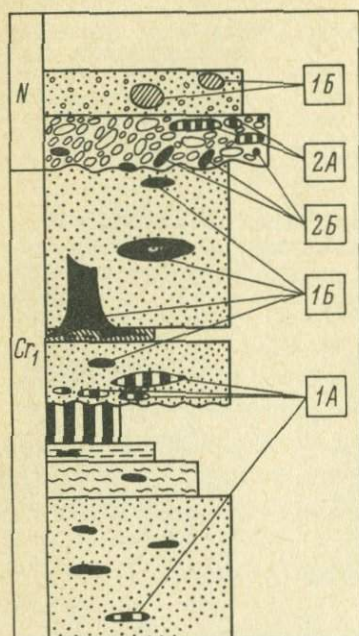


Рис.1. Схема, иллюстрирующая типизацию угольных включений.

На ритмично построенной угленосной толще нижнего мела, содержащей горизонты ископаемых почв, с размывом залегают рыхлые отложения неогена. Древесинные сингенетические включения типа 1Б представлены блестящими бурными углями в нижнемеловых отложениях и землистыми лигнитами - в неогеновых. Древесинные угольные включения, перестроенные из нижнемеловых в неогеновые, образуют тип 2Б. Торфяные включения, образованные при внутриформационных размывах угольных пластов, ныне превращены в лтриховато-полосчатые полу-блестящие угли и образуют тип 1А. Те же включения, перестроенные в неогеновых отложениях, дают тип 2А.

В целом же приходится отметить существенную неполноту данных об угольных включениях. Исторически сложилось так, что специалисты по углю (углепетрографы, палеоботаники) мало интересовались геохимией углефицированных древесин, а геохимики в своих работах нередко приводят слишком скупые геолого-петрографические данные об изученном ими материале.

#### ФАЦИАЛЬНАЯ ПРИУРОЧЕННОСТЬ ИСКОПАЕМЫХ ДРЕВЕСИН

Ископаемые древесины встречаются в очень широком диапазоне фациальных обстановок - от пролювиальных до типично морских, что вызвано плавучестью деревьев-углеобразователей. Однако можно указать три основные обстановки, где ископаемые древесины скапливаются в наибольших количествах: а) озерно-болотные фации и связанные с ними наземные фации - ископаемые почвы; б) аллювиальные фации.

Таким образом, скопления древесины отчетливо тяготеют к континенту, где они произрастали.

Ископаемые почвы, озерно-болотные образования. Ископаемые почвы представляют собою углистые породы, содержащие органическое вещество различной природы. В верхнем слое почв, соответствующем современному гумусовому слою, органика тонкодисперсна и равномерно окрашивает породу в темно-коричневый и бурый цвета. Здесь в изобилии встречаются углефицированные обломки древесины, часто фюзенизированные, а также листья прекрасной сохранности. В более низких горизонтах почв попадаются только витренизированные части корней. В то же время почвы могут захороняться и вне угленосных толщ. В частности, на Западном склоне Урала В.И. Чалышев (1968) обнаружил множество почв в пестроцветных отложениях перми и триаса. В гумидных обстановках вполне возможна смена почвообразования заболачиванием и обратно. Оба этих случая наблюдались нами в нижнемеловых отложениях Кангаласского бурогоугольного месторождения (Юдович, 1966). Здесь встречались почвы, расположенные на значительном удалении по разрезу от угольных пластов, — в середине междупластовых интервалов, а также — почвы непосредственно в кровле угольных пластов, переходящие по простиранию в тонкие выскозольные угольные пласты. Такие почвы являются «заболоченными». От незаболоченных почв они отличаются гораздо более редкими вертикальными пнями деревьев, а также наличием в верхнем горизонте многочисленных прослоев слоистого штриховатого полосчатого угля торфяного происхождения. В нормальных почвах таких углей нет, там можно найти лишь включения углефицированной древесины.

На рис. 2-4 показаны детали обнажений Кангаласского бурогоугольного месторождения, где можно наблюдать ископаемые почвы и угольные включения.

Т.А. Сикстель (1962) описала погребенные леса в юрских отложениях Таджикистана. Стволы толщиной 0.15-0.9 м, высотой 1-3 м заключены в массу неслоистого песчано-глинистого материала (предполагается отложение его бурными селевыми потоками), а корни уходят в подстилающие пласты каменного угля. Автор указывает на значение погребенных лесов как на доказательство перерыва в осадконакоплении и последующую высокую скорость седиментации. Об этих же лесах писал ранее П.А. Шехтман (1941), изучивший угленосную толщу месторождения Фан-Ягноб. Здесь, в верхней угленосной свите, наблюдается циклическое строение: «... циклы начинаются горизонтами погребенных песчаниками ископаемых лесов; семь таких горизонтов разде-



ляют шестисотметровую свиту на восемь циклов. Погребенные леса представлены лежащими или расположенными нормально к наслонению ископаемыми стволами, срезанными верхними поверхностями наслонения включающих их грубозернистых песчаников. Древесина стволов замечена железистым песчано-глинистым материалом, но нередко содержит в центре блестящий уголь, что свидетельствует о достаточно быстром перекрытии ее осадками... Сама древесина, по определению А.В.Ярмоленко, принадлежит саговниковым. Стволы достигают диаметра в 0.95 м и высоты до 4.9 м" (Шехтман, 1941, стр.123). Ю.А.Жемчужников (1948) воспроизводит картину знаменитого заповедника в отложениях карбона из Уайтинч, близ Глазго (Шотландия). "Здесь мы видим срезанные на одном уровне пни ископаемых ландшафтов с отходящими от них стигмариями. Эти пни занимают вертикальное положение по отношению к почве" (стр.367). В карбоне ФРГ также известны минерализованные или углефицированные стволы деревьев. Г.Клауземан и Р.Тайхмюллер (Klusemann, Teichmüller, 1954) описали все случаи находки стволов таксодиевых, лепидофитов и каламитов в угольных шахтах Рура. Вертикальные стволы таксодий над пластом Ангелика стояли друг от друга на 3-5 м и достигали высоты 7.5 м, причем высота эта неполная, поскольку деревья были срезаны рисским оледенением. В верхнем карбоне (вестфаль-А) над пластом Зоненшайн обнаружены стволы лепидофитов высотой свыше 7 м, толщиной 60-70 см. Толстая кора деревьев превращена в тонкую угольную корочку, а стволы сплющены в эллипсы с отношением осей 1:0.8 или 1:0.6, причем длинные оси ориентированы точно по направлению складчатости в этом регионе: юго-запад - северо-восток. Р.Тайхмюллер (Teichmüller, 1955) описал также два вертикальных пня, вскрытых в каменоломне у Виттен-Боммерн. Корни их уходят в пласт Финефрау, а высота достигает 1.40 м. Они перекрыты сильно алевроитистыми глинами, отчетливо слоистыми и обогащенными растительными остатками. Осадки лежат горизонтально, но у пней наклон слоев достигает 50°; нижние слои приклонены к пням, верхние их огибают.

Т.Квайцин (Quayzin, 1954) сообщает, что в 1952 г. в Хемнитце (ГДР) частично восстановили экспозицию бывшего до второй мировой войны особого музея окаменелых деревьев из отложений нижней перми. Деревья принадлежали к араукариевым. Длина наибольшего из стволов доходила до 20 м, нижний диаметр 0.51 м, верхний 0.37 м. Самый толстый из выставленных стволов имел нижний диаметр 5.25 м и высоту 7.50 м. Все стволы были кремневыми.

Широко известны стволы деревьев в неогеновых буроугольных пластах ГДР. Ю.А.Жемчужников (1948) пишет: "В почве буроугольных пластов в Нижнем Лаузице встречаются... вертикальные пни таксодиев,

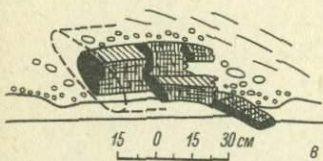
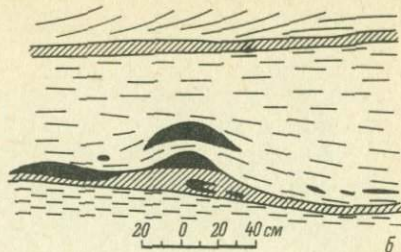
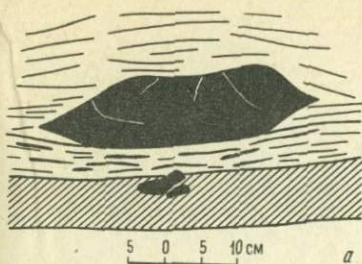


Рис. 2. Характер сплюснутости лежащих углефицированных стволов.

Показан ствол в глинах над горизонтом ископаемой почвы (а). Видны трещины сокращения в угле. В результате вертикального сдавливания форма стволов повторяет микрорельеф ископаемой почвы (б). На рис. 2, в представлена часть большого ствола с крупной ветвью. Поверхность размыва прошла по самому стволу, в результате нижняя часть его еще находится в материнских отложениях нижнего мела, а верхняя захоронена рыхлыми отложениями неогена. Прерывистой линией показаны необнаженные контуры ствола.

секвой и других деревьев. Эти же деревья в виде лигнитов попадают- ся и в самих бурогольных пластах ... и образуют в вертикальном направлении этажное расположение" (стр. 367).

Об ископаемой почве есть указание в книге А.А. Гапеева (1949). В верхнепермских отложениях Кузбасса описываются минерализованные вертикальные стволы деревьев, «погруженные снизу на 20–35 см в глинистые сланцы (ископаемая почва), выше они находятся в песчаниках, в которых обнаружили явные признаки осаждения в текущей воде» (стр. 62). Один из этих стволов выставлен в вестибюле ВСЕГЕИ.

Недавно чешские авторы (Navlena, Hurnik, 1963) описали стоячие углефицированные пни над мощным бурогольным пластом. Несомненно, что и здесь должна быть ископаемая почва. Как и в Ленском бассейне, горизонт с пнями расположен почти точно в середине интервала между двумя угольными пластами. Судя по фотографии, размер одного из пней около 1.5×1.0 м.

В своем труде «Учение о фациях» Д.В. Наливкин (1956) отмечает: «Тот факт, что почвы в отложениях областей накопления верхнего палеозоя, мезозоя и кайнозоя неизвестны, можно объяснить только тем, что мы еще не умеем их узнавать и смешиваем с другими конти-



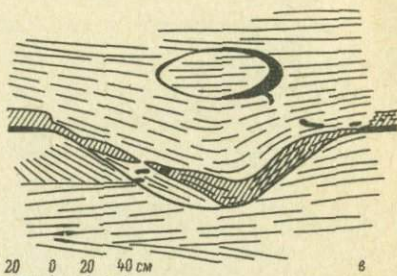
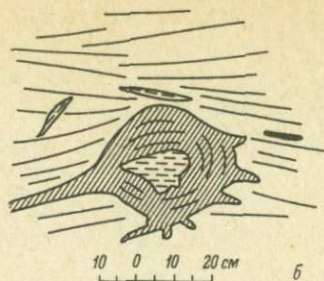


Рис. 3. Заполнение вмещающей породой внутренних полостей стволов и пней.

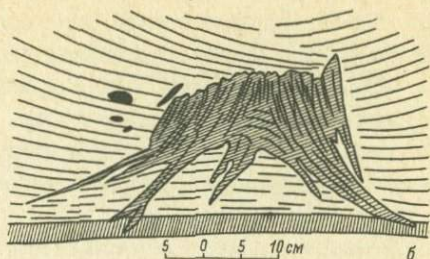
а - автохтонный пень, сложенный лигнитом, на горизонте ископаемой почвы (плохо обнажен). От дерева сохранилась в основном кора; б - лежащий ствол, сложенный полуматовым углем, центральная часть заполнена алевроитовой глиной; в - крупный лежащий ствол в эрозионном врезе, нарушившем горизонт почвы.

ментальными отложениями... Почвы, которые обогащены растительными остатками (гумусом), в ископаемом состоянии представляют углистые песчано-глинистые породы, и как таковые их относят к отложениям болотных водоемов. Поэтому при анализе условий образования углистых пород мы обязательно должны учитывать, что часть их - это ископаемые почвы, не имеющие никакого отношения к болотам, озерам и другим водоемам" (стр. 329-331).

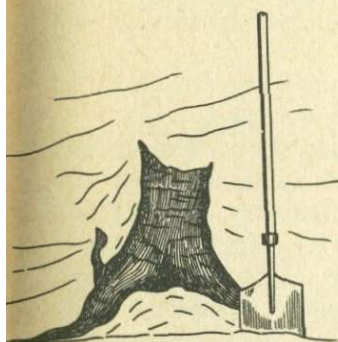
По-видимому, часть углистых прослоев внутри угольных пластов также может оказаться почвами. Совсем недавно в пласте  $i_4$  Воркутского месторождения Печорского бассейна обнаружено значительное скопление пней кордаитовых(?), почти нацело минерализованных карбонатами и пиритом (Корельский и др., 1972). Все пни расположены над прослоем углистого аргиллита в верхней части пласта; порода обладает комковатой неслоистой структурой и содержит многочисленные остатки корневой системы. Верхушки пней обычно не достигают кровли пласта.



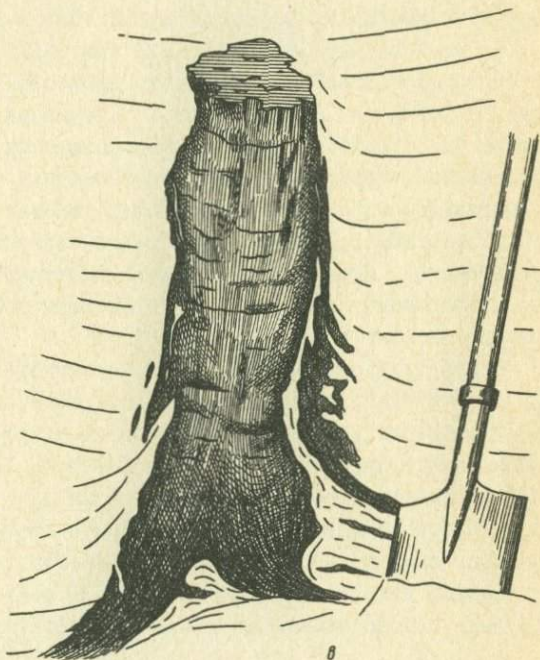
а



б



в



г

Рис.4. Автохтонные вертикальные пни на горизонтах ископаемых почв.

На рис.4,а видно характерное прилегание породы к пню. Нижняя часть его захоронена в алевритистых глинах, верхняя - в песках. Верхушка пня, по-видимому, сильно разложившая до захоронения, минерализована карбонатом. На рис.4, в,г виден характер древесной структуры пней. Рис.4,б - нижняя часть; между основанием пня и почвой виден характерный бугор глины.



К группе озерно-болотных фаций относятся многократно описанные лагачи включения в кровлях и почвах угольных пластов. Угольные пласты иногда содержат такие включения на значительном протяжении.

Аллювиальные фации. Включения тяготеют обычно к песчаным породам, нередко встречаются в грубых конгломератах. Они могут либо беспорядочно распределяться в толще, либо скопляться в отдельных косых сериях (Кудович, 1966, 1968; Кудович и др., 1972). Особенно характерны скопления углефицированных древесин для отложений подводной части дельты (рис. 5, 6).

Приведенные, далеко не полные материалы показывают, что явление углефикации захороненной древесины очень часто сопровождается ее минерализацией. В одних случаях минерализуется преимущественно проводящая ткань сердцевин и древесины, а кора углефицируется, в других — минерализация захватывает только периферию стволов.

По всей вероятности, решающим условием минерализации является значительное аэробное разложение древесины до или после захоронения. В. Д. Нащокин (1968), детально изучавший морфологию ископаемых древесин, отмечает: «Процесс минерализации, по современным представлениям, происходит не путем замещения органического вещества в молекулярных структурах оболочки (клеток, — Я. Ю.), а в результате отложения... минералов в межцеллюлярных пространствах (инфильтрация). Минеральные вещества поступают первоначально на место гигроскопической воды и в дальнейшем обогащаются за счет адсорбции из внешних растворов» (стр. 40).

Можно предположить, что характер минерализации (окремнения, карбонатизации, сульфидизации) определяется условиями диагенеза и существенно неодинаков для морских и пресноводных отложений. Недавно венгерский ученый Е. Вадаш (Vadász, 1964) выполнил обстоятельные исследования кремнистых древесин из отложений перми, мезозоя и кайнозоя Венгрии и обобщил обширную литературу о находках минерализованных древесин. Отмечается частая связь окремнения древесин с толщами пирокластических осадков. В этих случаях окремнение могло быть и постседиментационным и непосредственно гидротермальным.

#### СТРОЕНИЕ И ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЙ СОСТАВ УГОЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Формы и размеры ископаемых древесин очень разнообразны и зависят от того, какая часть дерева сохранилась в ископаемом состоянии. Процессы гелификации, обуглероживания и минерализации сильно нарушают первичный облик анатомических элементов древесин. Молодые,

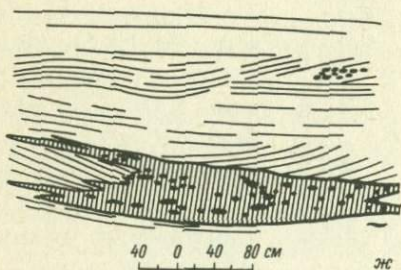
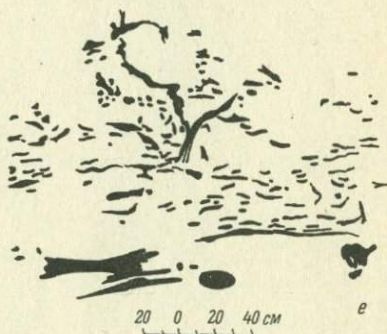
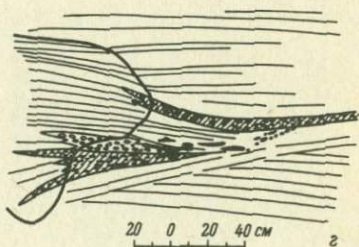
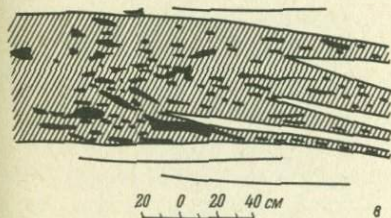
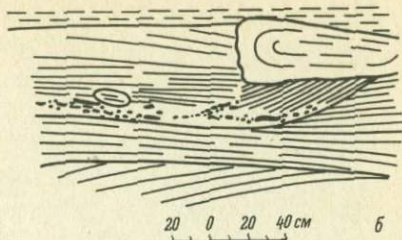
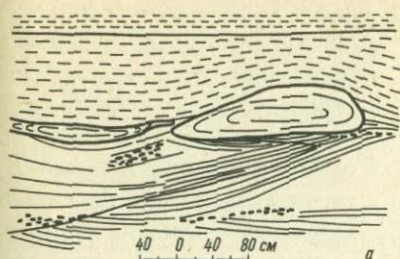


Рис.5. Мелкие и средние угольные включения в песчаных отложениях подводно-дельтовых, баровых (?) и аллювиальных фаций. Прикутский район Ленского бассейна.

в, г, ж - серии, обогащенные мелким угольным детритом; а, б, г - тела карбонатных конкреций; г, д - вместе с угольными включениями видны катунны глины.







fied logs (углефицированные деревья, углефицированные бревна). Обычно в стеблях и в стволах можно различить в поперечном срезе годовичные кольца. Однако при сильной гелификации материала кольца становятся неразличимыми и древесина сохраняет лишь внешнюю форму сплющенного ствола, а под микроскопом видна только «неспецифичная полосчатая структура» (Нащокин, 1968, стр.38).

Ветви и корни. Не всегда по внешнему виду удастся отличить ветви от корней; по-видимому, обломки ветвей встречаются чаще. Прикорневые части деревьев характеризуются узловатой текстурой и часто менее обуглерожены, чем стволы, вероятно, вследствие повышенного содержания смолы (или большей устойчивости к сдавливанию?). Безошибочно опознать корни можно в горизонтах ископаемой почвы, где они отходят от автохтонных пней. Значительно реже встречаются аллохтонные пни с сохранившимися корнями. В изломе ветвей и корней годовичные кольца заметны хуже, чем в изломе стволов.

Если в плоскость обнажения попадают не поперечные сечения, а косые, то они могут создать неправильное представление об очень сильной сплюсненности материала, поскольку здесь длина ветви (корня) иногда ошибочно принимается за длинную ось эллипса. Поэтому нам представляются сомнительными указания П.Зубовика и его соавторов (Zubovic et al., 1961) о сплюсненности "tree-trunks", когда «длина» составляла 20 футов и более, а мощность лишь 0.5-1 дюйма. Авторы заключают, что древесина уменьшилась в объеме примерно в 24 раза, что выглядит неправдоподобным.

Пни. В Англии (Jones, Miller, 1939; Reynolds, 1948) и США (Zubovic et al., 1961, 1964; Stadnichenko et al., 1950, 1953) описаны нижние части автохтонных пней в кровле угольных пластов. Тела песчаников или аргиллитов, заключенные между угольным пластом и пнем с отходящими от него корнями, имеют характерную форму, напоминающую котел. В Англии их называют cauldron, а в Америке — kettle-bottom.

Ботаническая принадлежность углеобразующих древесин, захороненных в породах возрастом от девона до голоцена, изучена слабо. Сильно измененные растительные ткани плохо поддаются определению. В геохимических работах встречаются указания о находках самых разнообразных углефицированных древесин, относящихся к псилофитам, хвощам, папоротникам, кордаитам, хвойным и покрытосемянным растениям. По-видимому, чаще всего в углефицированном состоянии находят остатки древесин хвойных и кордаитов.



Очень специфичны включения в мезозойской толще Колорадского плато — черные, блестящие, без клеточной структуры. Как доказано И.Брегером (Breger, 1955), эти включения — коагулировавшие гуминовые гели. Они произошли из углефицированной древесины низкой степени метаморфизма, в результате природной экстракции из нее гуминовых кислот щелочными растворами, миграции растворов в породах и последующей коагуляции.

По петрографическому составу подавляющая часть всех изученных угольных включений относится к витренам, кsilовитренам и ксиленам различной степени гелификации. Включения, представленные лейптинитами и фюзинитами, встречаются намного реже.

Дж.Джонс и Дж.Миллер (Jones, Miller, 1939) описали угольные включения в Нортумберленде и Дархэме (Англия). Здесь образования типа cauldron и horse back залегают в кровле пластов Ярда, Басти, Брокуэлл. Колдроны — это конические тела аргиллитов, опирающиеся на кровлю угольного пласта. По сторонам их охватывают корни, иногда дихотомически ветвящиеся. Чаще наблюдаются только отпечатки корней; витреновый (антраксилоневый) уголь сохраняется обычно лишь в вершине конусов, это уцелевшая прикорневая часть деревьев. Под микроскопом у витренов обнаруживается клеточное строение, причем часто видны следы сильных деформаций клеточных стенок. Легко определяются трахеиды, сердцевинные лучи и т.д. Главная часть образцов витренов сложена спрессованными клеточными стенками, относящимися к коре деревьев сигилляриевого типа. Хорз бэкс — это упавшие ветви, лежащие в аргиллитах горизонтально и сплюснутые в линзы. Судя по рисунку, одна из таких линз над пластом Ярда (Нортумберленд) имеет сечение 13×2.5 дюйма. Центральные части линз иногда заполнены сланцем. Микроскопическое исследование также обычно показывает принадлежность ткани к коре. По химическому составу хорз бэкс не отличаются от колдронов.

Работа Дж.Джонса и Дж.Миллера была продолжена Ф.М.Рейнольдсом (Reynolds, 1948) в послевоенные годы. Он также изучал витреновые включения, но в других районах — Сев.Стаффордшире и Сев.Уэлсе. Витреновое вещество образует различные прослои в виде полосок, лент и отдельных фрагментов в угленосных сланцах и песчаниках. Включения залегают обычно в непосредственной близости от угольных пластов и могут быть в кровле и (или) в почве последних. Так, включения, ассоциирующие с пластом Пикок, располагаются в шестидюймовом интервале сланцевой кровли, непосредственно над угольным пластом, в виде неравномерно расположенных прослоев и обломков толщиной около 0.5 дюйма и сопровождают пласт на большой площади.



А.Хэллем и К.Пэйн (Hallam, Payne, 1958) изучали включения остатков древесин хвойных в нижелейасовых отложениях Дорсета. Включения лигнитов имеют несколько сантиметров в длину, до 4 см в мощности и встречаются в двух разновидностях: "древесной" (бурые, блестящие) и гагатоподобной (черные, блестящие). Среди первых был найден экземпляр длиной в 3 м; гагатоподобные включения встречаются как вместе с типичными лигнитами, так и отдельно - в прослоях, параллельных плоскостям напластования. Гагатовые разности под микроскопом редко имеют клеточную структуру, тогда как для лигнитов характерно клеточное строение, причем клеточные полости выполнены кальцитом; за счет минерализации зольность их доходит до 90%.

Д.Минчев и Г.Ескенази (Minčev, Eskinazi, 1963) изучали любопытные образования гагатов в окрестностях Плевны. Гагаты залегают в мергелисто-песчаных породах и покрыты этой же минеральной коркой. Почти каждый кусок гагата (от 5-10 см до 1 м) имеет в разрезе трехслойное строение: а) внутренняя зона - чистая гагатизированная древесина; б) наружная зона - кора, хрупкая, матовая, растрескавшаяся, частично первичноокисленная древесина; в) минеральная корка - глинистая и мергелисто-песчаная. В монографии Ф.Лейтвайна и Г.Рёслера (Leutwein, Rösler, 1956) описаны угольные включения из нижнеюрских и верхнемеловых отложений ГДР. Юрские включения представлены так называемыми гагатами: кусковатыми, трещиноватыми, смоляно-черными углями с раковистым изломом; зольность их варьирует от 3 до 14%. В глинистых осадках верхнего мела встречаются значительные количества углефицированной древесины в виде обломков толщиной до 0.15 м и длиной до 1 м. Уголь имеет смоляно-черный цвет, раковистый излом и сильно трескается при высыхании. Растительность представлена родами *Gleichenia*, *Geinitzia*, *Sequoia*, *Murika*, *Salix*. Эти растения относятся к папоротникам, таксодиям, ивам. Аллохтонные обломки древесины захоронялись в спокойной мелководной бухте моря и являлись "сплавным лесом" (Treibholz).

Ф.Баклэнд (Buckland, 1959) изучал меловые отложения в зоне альпийской складчатости юго-западных Кордильер Канады. Здесь развиты песчаники, конгломераты и сланцеватые глины с угольными включениями. В песчаных породах залегают тонкие (0.03-6.00 см) линзы угля длиной до 3 м и бесформенные обломки, в глинах - или более мелкие линзы (мощностью около 1 см, длиной до 10 см), или крупные глыбы обугленной древесины. В основании осадочной серии находится выдержанный пласт коричневого песчаника (braun bed), переполнен-



ный многочисленными угольными включениями. Мощность его доходит до 20 футов. Пласт подсечен I61 скважиной, предполагается очень значительное его площадное распространение.

И.А.Брегер и Дж.М.Шопф (Breger, Schopf, 1955) изучали прослой витрена в верхнедевонском черном сланце формации Чаттануга (штат Теннесси) и в сланцах серии Кливлэнд (штат Охайо). Мощность этих полосок колеблется от 1/8 до 5/8 дюйма, а длина — порядка нескольких футов. Подобные образования описаны и в гуоновском сланце северного Охайо, где они имеют мощность до трех дюймов. Под микроскопом в этих включениях видна древесная ткань; по ряду признаков авторы относят углеобразующие растения к роду *Callixylon* из класса псилофитов. В работе Т.М.Стадниченко и ее сотрудников (Stadnichenko et al., 1953) сообщается, что остатки лигнитов широко распространены в ниже- и верхнемеловых отложениях на территории Атлантической прибрежной равнины (штаты Мэриленд, Нью-Джерси, Нью-Йорк, Вирджиния и федеральный округ Колумбия). Они часто залегают в глинах, в том числе и в тех, которые используются для кирпичного производства. Все остатки углефицированной древесины принадлежат к хвойным, семейству таксодиевых, к роду *Supressinoxylon*. Встречаются они чаще в горизонтальном залегании, но на основании нескольких находок вертикальных автохтонных пней с корнями авторы полагают, что аллохтония лежащих обломков стволов не была значительной.

Мы изучали угольные включения в Ленском бассейне, в южной окраине Печорского бассейна. Детальное исследование петрографического состава включений южной части Ленского бассейна проводилось на двух участках — Кангаласском и Чаакнйском.

Кангаласский участок. Это северная часть крупного Кангаласского месторождения бурых углей, где р.Лена вплотную подходит к левому борту своей обширной долины и подмывает его, в результате чего образуется шестикилометровая полоса обнажений. Здесь обнажаются нижнемеловые угленосные породы, слабо наклоненные (1.5–2.0°) к северу, и с несогласием залегающая на них неоген-четвертичная толща. В пределах Кангаласского мыса обнажено несколько мощных пластов бурого угля (Рудничный, Штольневой и др.), ряд тонких пластов (около 0.5 м) и много угольных прослоев. Помимо углей в пластовом залегании здесь широко развиты угольные включения. Последние представляют собой различные части углефицированных деревьев: стволы, пни, ветви, корни. По внешним признакам они были разделены на три большие группы: 1) лигниты, 2) гагато-лигниты, 3) лигнито-гагаты.



В табл.2 показана зависимость состава и свойств угольных включений от характера их залегания (автохтонное или аллохтонное, вертикальное или горизонтальное) и от вмещающей породы (от песков до глин). Как видно из табл.2, наиболее обуглероженные и гелифицированные древесины никогда не встречаются в песках, а только в глинах, реже - в глинистых алевролитах. С другой стороны, в глине не встречаются включения рыхлых лигнитов, однако участки стоячих пней, окруженные глинистыми породами, выглядят более гелифицированными, чем участки тех же пней, окруженные песком. Так возникает картина зонально построенных пней, когда по вертикали чередуются участки более и менее гелифицированные. Таким образом, чем тоньше гранулометрический состав породы, тем выше степень гелификации обломка древесины.

Имеются еще два фактора, влияющих на степень гелификации (и обуглероживания) древесины: размер включений и наличие конкреций. Наблюдения показали, что мелкие включения при прочих равных условиях сильнее гелифицированы, чем крупные; с этим согласуются факты большей гелификации периферии крупных стволов по сравнению с сердцевинной. В тех случаях, когда части аллохтонных или автохтонных стволов наблюдались внутри конкреций известковистых песчаников и алевролитов, древесина в них выглядела значительно менее измененной, чем вне конкреций (более бурой, мягкой, рыхлой).

По петрографическому составу угольные включения относятся к классу гелитолитов<sup>I</sup> (угли с преобладанием гелифицированных микрокомпонентов) и представлены телогелитами (лигниты, гагато-лигниты, многие полублестящие лигниты-гагаты) и гомогелитами (блестящие лигнито-гагаты). В первых преобладают структурные гелифицированные ткани, во вторых структура гелифицированного вещества выражена слабо. В обеих группах под микроскопом удастся различить древесину, иногда сердцевину стеблей и стволов, очень редко - кору; древесина в преобладающем количестве относится к хвойным породам, реже к лиственным. Преобладает гелифицированное вещество, происшедшее из древесины и имеющее структуры  $\alpha$ ,  $\beta$ -ксиленитов и  $\Delta$ -витрени-та.

Количественные подсчеты в шлифах-брикетах, произведенные в Иркутском Гиредмете (табл.3), подтвердили, что в ряду от лигнита до лигнито-гагата резко увеличивается гелификация древесных тканей, что приводит к убыванию количества структурных микрокомпонентов

---

<sup>I</sup> По классификации Н.М.Крыловой и сотр. (1956).



Условия залегания, петрографический и химический  
Кангаласского

Тип включения	Число проб	Вмещающая порода, % к числу проб по каждой разновидности			
		в песках	в алевритях	в глинистых алевритях	в глинах
1. Лигниты.....	66	62	26	12	Нет
2. Гагато-лигниты.....	74	53	24	19	4
3. Лигнито-гагаты публестящие.....	56	5	7	57	31
4. Лигнито-гагаты блестящие.....	44	2	2	21	75

Примечания. 1. Лигниты - буроватые и черные угли, ми, блеска не имеют, с поверхности сильно выветриваются; излом калым положении - ши на горизонтах ископаемых почв. В местах гато-лигнитам, 2. Гагато-лигниты - черные угли, буреющие с дичные кольца), но не всегда заметна. По сравнению с лигнитами неровный. Встречаются, как правило, в аллохтонном залегании в часто переходят в лигнито-гагаты. 3. Лигнито-гагаты - черные ровный. Часто встречаются в горизонтах ископаемых почв - корни тящие - черные плотные твердые угли, структура древесины видна глинисто-алевритовых породах.

группы телинита и возрастанию коллоидной гелифицированной массы (коллинита). Иногда заметна повышенная зольность наиболее гелифицированных компонентов (коллинит), которые поэтому попадают в более тяжелые фракции, даже несмотря на невысокое содержание видимых минеральных частиц (рис.7). Это объясняется увеличением сорбции минеральных примесей по мере нарастания гелификации тканей.

Чаакский участок. Углефицированная древесина залегает в узкой, мощностью 0.5-0.6 м, полосе контакта между плотными косослоистыми дельтовыми песками раннемелового возраста и более молодыми - грубозернистыми, гравийно-галечными отложениями (поздний мел или неоген). Эти отложения рыхлые, нелигифицированные и ложатся

состав разновидностей угольных включений  
участка

Число анализов	Летучие в горючей массе		Углерод в горючей массе		Водород в горючей массе		Кислород, азот, сера в горючей массе
	среднее	пределы колебания	среднее	пределы колебания	среднее	пределы колебания	
3	43.8	43.3-44.3	68.3	67.4-69.0	3.6	2.5-4.7	28.1
8	48.8	46.0-58.1	69.5	68.2-73.2	4.2	3.9-4.8	26.3
4	48.6	40.2-67.0	71.2	69.0-73.1	4.2	2.8-4.6	24.6
6	46.5	40.3-61.9	73.0	69.9-77.6	4.0	3.6-4.3	23.0

полностью сохранившие структуру древесины. Легко крошатся пальца-заноистый. Встречаются почти исключительно в автохтонном вертикальном положении с глинистыми породами обнаруживают переходы к га-поверхности при выветривании. Структура древесины сохраняется (го-более плотные, твердые, имеют матовый и полуматовый блеск, излом виде частей стволов и ветвей, реже корней). В глинистых породах плотные твердые угли с плохо заметной структурой древесины, излом пней, реже бывают в аллохтонном залегании. 4. Лигнито-гагаты блестящие только под микроскопом; излом раковистый. Встречаются только в

на породы нижнего мела с заметным размывом. Зона контакта прослежена в обнажении на 70 м и далее на задернованном склоне вскрыта горными выработками еще на протяжении 200 м. В зоне контакта сосредоточены главным образом крупные стволы видимой длиной до 2.5 м, сечением до 0.15×0.50 м. Эти данные показывают, что стволы очень сильно сплющены, ширина их всего в 2-3 раза меньше длины. Здесь же довольно беспорядочно, подчиняясь плану косой слоистости, залегают и более мелкие включения, но их больше в косых сериях нижнемеловых песков ниже поверхности несогласия. Концентрация включений в продуктивном слое весьма непостоянна. Не вполне ясно, почему крупные стволы встречаются именно у поверхности несогласия.



Таблица 3

Микрокомпонентный состав угольных включений различной степени гелификации, определенный в аншлифах-брикетах (данные Иркутского Гиредмета)

Угольные включения	Удельный вес фракций	Общий состав угля, % по объему		Состав органической массы (витринита), об. %					Зольность фракций (Аа)%
		органическое вещество	минеральные примеси	телинит		коллинит			
				$\alpha$ -ксиленит	$\beta$ -ксиленит	$\Delta$ -витре-нит	ксило-десмит	ксило-атрит	
Лигнит из пня, захороненного в песках (рис. 8, в)	I.40-I.45	78	22	55	26	I	9	8	7.8
	I.45-I.50	87	13	35	15	I	28	19	9.1
Гагат-лигнит полуматовый, из ствола, захороненного в песках (рис. 3, б)	I.40-I.45	81	19	32	58	8	2	-	6.7
	I.45-I.50	92	8	28	63	9	Ед.	Ед.	10.5
Лигнито-гагат блестящий, из ствола, захороненного в глинах (рис. 2, а)	I.35-I.40	100	-	I	20	79	-	-	6.7
	I.40-I.45	99	I	4	32	64	I	-	10.9
	I.45-I.50	85	15	18	20	39	23	-	42.5



Скорее всего они содержались в дельтовых отложениях нижнего мела в различных местах разреза, но при позднейшем переотложении этих отложений не были унесены далеко и переотложены здесь же. Возможно также, что поверхность позднего размыва прошла по одному из горизонтов ископаемой почвы, сильно обогащенному углефицированной древесиной, и полностью его уничтожила. Дельтовые отложения нижнего мела являются очень слабыми песчаниками, больше похожими на плотные пески. По составу это типичные аркозы, в которых содержится 34–50% кварца, 43–68 полевых шпатов, I–10 обломков пород и 15–20% гидратированного биотита и биотита, составляющих слабый цемент.

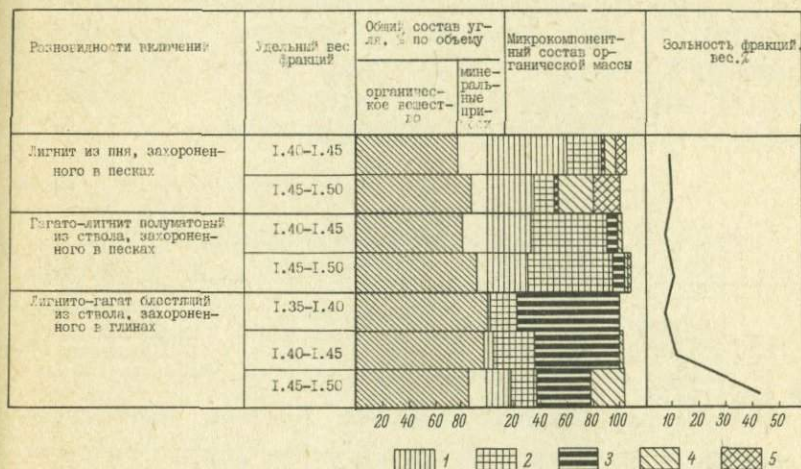


Рис. 7. Зависимость микрокомпонентного состава включений от вмещающей породы (пески и глины) и от характера захоронения (лежащие и стоячие). Цифровой материал взят из табл. 3.

I -  $\alpha$  -ксиленит; 2 -  $\beta$  -ксиленит; 3 -  $\Delta$  -витренит; 4 - ксилодесмит; 5 - ксилоатрит.

Тяжелая фракция в этих породах иногда достигает 4–5% и состоит из эпидота (25–63%), граната (5–16%), апатита (до 24%), сфена (I–II%), роговой обманки (2–9%). В подчиненном количестве имеются циркон, анатаз, брукит, рутил и рудные минералы.

Углефицированная древесина, залегающая как в зоне контакта, так и в косых сериях ниже поверхности несогласия, отличается по размерам, физическим и химическим свойствам. Среди обломков имеются мелкие (до 3 см), средние (3–10 см) и крупные стволы длиной 2–3 м, сплюснутые в пластины, шириной до 1 м. Блеск углей либо отсутствует (в землистых, глинистых в изломе разностях), либо изменяется в

широких пределах от матового до сильного, жирного. Степень блеска обычно коррелирует с зольностью, но не всегда, поскольку высокозольные разновидности встречаются и среди матовых, и среди блестящих углей. Таким образом, все изученные включения можно классифицировать по трем признакам (табл.4).

Под микроскопом угли представляют собой типичные структурные витрены, причем можно легко различить большинство анатомических элементов древесины (трахеиды, сердцевинные лучи, годовичные кольца), иногда — сердцевинную ткань, смоляные ходы, смоляные тела. По ряду признаков можно предполагать, что матовые и землистые высокозольные древесины принадлежали листовым породам, а остальные, вероятно, — хвойным. Первые заметно окислены, в них встречаются фрагменты фюзенизированного вещества. О количественном содержании микрокомпонентов дает представление табл.5. В ней приведены подсчеты в аншлифах-брикетах по отдельным фракциям.

Т а б л и ц а 4

Группировка угольных включений Чаакыйского участка

Размер	Матовые,	землистые	Полуматовые, полу- блестящие		Блестящие, полублестящие
	мало- зольные	высоко- зольные	мало- зольные	высоко- зольные	малозольные
Крупные, поперечником более 10 см	Одна валовая проба (№ 4), 24 штучные пробы. $A^C=7.2\%$	Одна валовая проба (№ 2), 50 штучных проб. $A^C=25.0\%$	-	-	Две валовые пробы (№№ 1, 3), 35 штучных проб, 74 пробы (случайные выборки из валовых проб). $A^C=10.1\%$
Средние, поперечником 3-10 см	-	-	36 штучных проб. $A^C=6.9\%$	-	
Мелкие, поперечником до 3 см	-	-	59 штучных проб. $A^C=9.6\%$	13 штучных проб. $A^C=24.0\%$	



## Содержание микрокомпонентов во фракциях валовых проб из крупных стволов (подсчеты в аншлифах-брикетах)

Проба	Уд. в. фракций, г/см <sup>3</sup>	Зольность фракций А <sup>a</sup> , %	Минеральные примеси % по объему	Чистый уголь % по объему	Состав чистого угля, принятого за 100%			
					кол-ли-нит	тели-нит	семи-вит-ринит	лейп-ти-нит
Проба 2 - зем-листый вы-сокозольный уголь. Ас=45.3%	1.35-1.40	3.55	8	92	2	98	-	-
	1.40-1.45	9.4	5	95	14	79	5	2
	1.45-1.50	18.0	11	89	44	33	12	7
	1.50-1.55	25.0	38	62	37	14	28	2
	1.55-1.60	28.8	37	63	35	4	37	1
>1.60	56.2	45	55	30	2	37	-	
Проба 4 - ма-товый сред-незольный уголь. Ас=18.3%	1.35-1.40	7.45	3	97	13	85	-	2
	1.40-1.45	15.68	16	84	42	23	22	7
	1.45-1.50	19.40	9	91	46	18	27	6
	1.50-1.55	22.10	15	85	48	20	18	9
	1.55-1.60	31.6	20	80	45	24	19	6
>1.60	50.5	41	59	56	14	15	2	
Проба 3 - блес-тящий мало-зольный уголь. Ас=5.5%	1.30-1.35	3.24	2	98	-	100	-	-
	1.35-1.40	3.20	9	91	-	100	-	-
	1.40-1.45	5.7	3	97	-	100	-	-
	1.45-1.50	8.5	8	92	5	95	-	-
	>1.50	24.2	20	80	6	91	2	-

П р и м е ч а н и е. Недостающее содержание до суммы 100% в некоторых фракциях приходится на группу фюзинита.

Как видно из таблицы, крупные стволы, сложенные блестящим углем (проба 3), почти нацело состоят из витринита, а последний в основном представлен структурной разновидностью - телинитом. Телинит сложен тканями  $\beta$ -структуры ( $\beta$ -ксиленит), на которые приходится свыше 70%. Структурные ткани типа  $\alpha$  (ксилены) и  $\Delta$  (бесструктурные витрины) составляют не более 30%, из них 20-25% приходится на самые гелифицированные ткани  $\Delta$ -структуры.

В блестящих и полублестящих углях велик выход самой легкой фракции 1.30-1.35 (16-45%), тогда как в относительно высокозольных матовых углях этой фракции вообще нет. В блестящих и полублестящих углях очень мало видимых минеральных примесей, и они представлены в основном зернышками аутигенного кварца. Крупные стволы, сложенные матовыми и землистыми углями с высокой (проба 2) и

средней (проба 4) зольностью, дают при разделении фракцию с уд.в. более 1.60 и зольностью выше 50%. Самые легкие фракции (I.35–I.45) здесь имеют ничтожный выход (в сумме не более 5%), а преобладающая часть угля имеет уд.в. 1.50–1.55. В составе витринита этих углей заметную роль играет бесструктурное коллоидальное вещество типа ксило-десмита (коллинит), что свидетельствует о далеко зашедших процессах разложения древесины, протекавших, вероятно, до захоронения. Среди минеральных примесей здесь кроме преобладающего аутигенного кварца есть и глинистое вещество. Для мелких и средних включений фракционирование не производилось. Были выполнены лишь определения объемной плотности в 44 пробах, давших среднее значение 1.26 при среднем квадратичном отклонении 0.145.

Район Средней Печоры. Пробы угольных включений были отобраны из песчаных и глинистых отложений татарского возраста, выходящих в трех обнажениях по обоим берегам р.Печоры в районе с.Усть-Воя, ниже и выше по течению. Вмещающие породы представлены обломочными и глинистыми разновидностями. Обломочные породы имеют полимиктовый состав и представляют собою типичные граувакки. Преобладающей средой их отложений были русловые и дельтовые фации, причем перенос материала осуществлялся быстро, а в числе источников сноса несомненно были и близко расположенные породы, о чем свидетельствуют плохая окатанность и сортировка частиц, а также наличие многочисленных обломков глинистых пород. Пестроцветные аргиллиты содержат много обломочной примеси, имеют существенно монтмориллонито-каолинитовый состав. Пестрая окраска, состав и наличие очень мелких остатков растительности, по-видимому, указывают на отложение их в условиях очень мелководных континентальных водоемов с хорошей аэрацией, в нейтральной или слабощелочной среде. Макроскопически угольные включения (обломки стеблей и стволов толщиной до 10, длиной до 170 см) представляют собою черные, довольно твердые угли, сильно растрескивающиеся вскоре после того, как они вынуты из обнажения. Излом их неровный, иногда полураковистый, блеск на свежих сколах жирный. Обломки древесин, по-видимому, испытали незначительный перенос. Все угли под микроскопом имеют характер структурных витренов, содержащих ничтожное количество минеральных примесей. При этом включения из глин практически вовсе лишены минерального вещества, подсчеты удалось выполнить только для включений из песчаников. Глинистое вещество составляет 0.5–4.5%, кварц 0.5–2.0, гидроокислы железа 0.5–2.2%. Минеральные примеси составляют максимум 5% по объему от угольных включений. Видимые примеси



не могут обеспечить реальную величину зольности включений (8–12%) не только из-за своих небольших количеств, но и ввиду существенно иного состава золы, в которой резко преобладает кальций.

Среди изученных включений можно с некоторой условностью выделить два типа древесин.<sup>1</sup> В обоих типах удается наблюдать основные анатомические элементы: трахеиды, сердцевинные лучи, реже – ткани сердцевинны и смоляные ходы. Различия между типами касаются в основном соотношений цветов (темно- или желто-красных) внутренней части трахеид и клеток сердцевинных лучей, вероятно, обусловленных различным химическим составом этих элементов при жизни. Реже отмечались различия в строении окаймленных пор. Наконец, совсем проблематично различие в строении сердцевин, поскольку эти ткани не встречены во фрагментах, имеющих сплошной переход от древесин к сердцевине.

Поперечные срезы всех типов древесин характеризуются значительным смятием, вероятно, происшедшим в связи с обезвоживанием погребенных растительных остатков. Упругие, довольно толстостенные клетки сердцевинных лучей сплющены в тангентальном направлении до форм, напоминающих двутавр или цифру 8, а трахеиды имеют червеобразные очертания. Общее смятие вызвало изменение всех элементов, и сердцевинные лучи не остались радиально направленными, а приобрели значительную пloyчатость, мешающую получить правильные радиальные срезы. Можно отметить также определенные петрографические различия между древесинами, захороненными в глинах и в песчаниках (соответственно преобладание типов I и II), однако эти различия касаются в основном деталей анатомического строения, а не общей степени гелификации древесины.

#### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ УГОЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

По сравнению с углями в пластах изолированные сингенетичные обломки древесин обладают несомненным своеобразием химического состава. Среди включений можно выделить высокобитуминозные, богатые водородом, которые по составу являются настоящими гагатами или близки к ним (Dutcher, Neavel, 1962; Мандев, 1963; Bienner, Louis, 1958), и гораздо более многочисленные «гагатоподобные» угли типа гагато-лигнитов (Leutwein, Rösler, 1956; Мандев, 1963; Вехов, Травин, 1962; Кюдович, 1963, 1968). Как правило, обогащенные водородом древесины залегают в глинистых и карбонатных породах неред-

<sup>1</sup> Данные М.А.Юдиной.

ко типа битуминозных морских сланцев, а тощие окисленные древесины - в терригенных песчано-алевритовых осадках. Они обладают гораздо большей зольностью (до 15%), меньшим содержанием водорода (3-5%) и углерода. Причиной возникновения гагатов одни авторы считали пропитывание древесины извне битумом (Готан, 1909, цит. по: Жемчужников, Гинзбург, 1960), другие - свежесть древесины и ее быстрое захоронение в непроницаемых породах (Жемчужников, Гинзбург, 1960), повышенную смолистость древесины (Ларищев, 1948) или оба последних фактора вместе (Мандев, 1963). Мы допускаем существование всех этих процессов и не согласны лишь с точкой зрения В.А.Вехова и А.Б.Травина (1962), допускавших возможность возникновения гагатов в песках. На наш взгляд, гагаты могут получиться только при быстром захоронении неокисленной древесины в глинистых или глинисто-карбонатных породах, скорее всего в морских, а не в континентальных водоемах; последнее обстоятельство обеспечивает щелочную среду в диагенезе - фактор, обязательный для битуминизации.

Характернейшей чертой состава угольных включений является сильный разброс данных элементарного анализа для отдельных образцов, взятых даже в непосредственной близости друг от друга. Химический состав угольных включений складывается под влиянием многих факторов, частью независимых друг от друга, частью взаимосвязанных. Среди них можно назвать: длительность переноса водю аллохтонных обломков, скорость захоронения и связанную с ними степень истлевания и первичной окисленности, состав осадка, соленость вод, первичный состав древесины (содержание в ней лигнина, восков, смол и т.д.). Естественно, такое разнообразие факторов должно приводить к сильным вариациям химического состава включений, что и наблюдается в действительности. В одних и тех же отложениях при совершенно одинаковом воздействии катагенных факторов рядом залегающие древесины могут отличаться по углероду на 5-20%, по водороду - на 1-4, по выходу летучих - на 10-40%, что видно как из наших, так и из зарубежных данных.

По нашим данным (Кудович, 1968), содержание углерода в гагато-лигнитах и лигнито-гагатах колеблется от 66 до 77%, кислорода - в пределах 20-30, водорода - 2.5-5.5, летучих 40-68%. Пластовые угли этого же стратиграфического интервала отличаются гораздо меньшими вариациями состава (например, по углероду - 69-71%). Углефицированные стволы в меловых песчаниках плато Колорадо имеют еще больший разброс химических составов: углерод 65-84, водород - 3.3-7.5% (Breger, Schopf, 1956). Американские авторы заключают,



что такая разница в составах не может быть следствием различных условий метаморфизма, а является результатом разных условий захоронения.

Иногда можно подметить, что угольные включения имеют систематический сдвиг в составе по сравнению с углями из пластов. Химический состав горючей массы и показатели технического анализа английских «колдроновых» включений хотя и сходны с подстилающими их угольными пластами, все же достаточно специфичны (Jones, Miller, 1939). Во включениях несколько больше углерода (разница до 6 вес. %), водорода (обычно на 0.1–0.2%), органической серы (в среднем на 0.2%), а также общей серы. Замечательно, что большее количество углерода в «колдроновых» включениях сочетается с большим, а не с меньшим выходом летучих веществ. По данным А.В.Павлова (1967), включения Южно-Якутского бассейна нередко несколько богаче углеродом, чем одновозрастные с ними пласты. По-видимому, частично такую разницу в составах углей можно приписать древесному характеру включений. Известно, что древесины, не только изолированные, но и погруженные в угольный пласт, отличаются от окружающего угля по составу. Химические превращения древесины происходят медленнее, чем превращения листьев и недревесной растительности. Г.Ковальский и С.Розинский (Kowalsky, Rosinsky, 1959) отмечают, что остатки древесины в третичных бурых углях Польши и ГДР (лигниты или «ксилиты») имеют меньшую влажность и зольность, меньшее содержание битумов, значительно меньшее содержание гуминовых кислот по сравнению с окружающим углем. В них частично сохраняется целлюлоза или лигнин.

#### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗОЛЫ УГОЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Состав золы угольных включений плохо освещен в литературе, хотя он представляет не меньший интерес, чем состав органической массы. Сводка имеющихся данных представлена в табл.6. Здесь не приведена величина суммы компонентов – обычная характеристика силикатного анализа, что связано с отсутствием количественных данных о содержаниях многих редких элементов. В данном случае это является существенным моментом, поскольку содержание окислов германия, ванадия, хрома, никеля, кобальта, а иногда и других элементов может в ряде случаев достигать в сумме 5–10%.



Состав золы некоторых угольных включений (в %)

Материал, местонахождение, литературный источник	Зольность, %	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	П.п.п.+ +сумма р.э.
Включения типа "колдрон" в кровле пласта Брокуэлл, Дархэм (Англия); среднее по трем пробам легкой фракции. По данным Дж. Джонса и Дж. Миллера (Jones, Miller, 1939).....	0.24	24.27	17.39	19.81	8.43	Н.о.	2.78	8.11	4.05	3.04	10.60	Н.о.	5.88
Гагат, Уайтби (Англия). По тем же данным.....	0.9	27.21	6.96	9.78	8.34	0.77	0.64	18.78	2.62	0.86	24.70	Н.о.	Н.о.
Гагат, внутренняя чистая зона, район Плевны (Болгария); среднее по 10 пробам. По данным Гр. Ескенази (1965).....	4.2	3.1	0.157	17.1	19.8	0.28	1.3	28.2	Н.о.	Н.о.	Н.о.	0.56	Н.о.

Таблица 6 (продолжение)

Материал, местонахождение, литературный источник	Зольность, %	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	П.п.п.+ +сумма р.э.
Витреновый ствол, восточные Родопы (Болгария); среднее по 10 пробам легкой фракции. По данным Д. Минчева, Г. Ескенази (1969)...	10.0	5.62	Н.о.	6.19	75.30	Н.о.	0.40	5.06	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	1.98
Ленский бассейн (южная часть), Приякутский район, Чаакныйский участок. Блестящий малозольный уголь, крупный ствол. Проба 1...	6.0	30.36	2.46	14.76	12.00	0.10	1.61	15.35	2.56	1.20	16.39	Н.о.	2.66
Проба 1а.....	5.0	16.94	4.10	12.30	14.98	0.37	2.30	19.40	0.78	0.63	Н.о.	0.40	27.18
Проба 3.....	5.5	11.60	3.49	11.24	16.38	0.14	2.41	23.92	0.60	0.56	24.79	Сл.	3.51
Землистый высокозольный уголь, крупный ствол	45.3	80.88	0.70	5.32	3.87	0.05	0.84	4.23	0.34	0.33	2.88	Сл.	0.33
Проба 2.....	39.5	77.00	1.00	5.50	4.40	0.16	1.20	5.20	0.18	0.26	-	0.12	5.49
Матовый среднезольный уголь, крупный ствол	18.3	47.72	1.05	13.46	11.44	0.11	2.45	13.11	0.45	0.59	7.01	Сл.	2.07
Проба 4.....	23.8	37.40	2.30	11.20	13.30	0.34	3.20	16.50	1.50	1.15	-	0.45	13.03
Гагато-лигнит, аллохтонный пень (рис. 2)	14.8	42.24	1.55	13.77	12.80	0.13	3.22	13.16	2.15	1.37	7.67	Сл.	0.37



Таблица 6 (продолжение)

Материал, местонахождение, литературный источник	Зольность, %	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	П.п.п.+ + сумма р.э.
Кангаласский участок.													
Лигнитовый автохтонный пень.													
Проба 6.....	9.2	20.50	5.87	9.52	8.20	0.05	6.64	26.47	2.34	1.01	12.19	Сл.	6.11
Проба 6а.....	8.5	11.54	9.00	5.90	9.75	0.21	7.30	30.10	1.86	0.58	-	0.37	18.70
Гагато-лигнитовый лежащий ствол (рис.14).													
Проба 7.....	5.8	2.75	2.19	13.47	10.81	0.10	8.53	32.70	1.53	0.48	18.64	Сл.	6.41
Проба 7а.....	6.2	7.58	3.97	7.00	12.10	0.30	8.55	30.50	1.10	0.44	-	0.37	15.49
Лигнито-гагатый ствол.													
Проба 8 (рис.10)	7.3	4.54	1.72	7.57	31.12	0.45	6.44	26.36	1.20	0.49	13.17	Сл.	2.18
Проба 8а.....	7.2	4.44	3.20	6.30	25.74	0.58	7.20	28.60	0.95	0.34	-	0.39	10.29
Южная периферия Печорского бассейна. Сборная проба из включений в песчаниках...	11.0	45.60	1.74	10.00	10.44	0.60	2.23	19.60	0.76	0.96	Н.о.	0.45	13.50
Сборная проба из включений в глинах.....	7.8	27.50	0.90	15.05	15.55	0.42	3.10	19.20	0.60	1.05	Н.о.	1.60	3.80

Примечание. Н.о. - не определялось, Сл. - следы, р.э. - редкие элементы.

Для угольных включений в целом характерны при сравнении с составами зол угольных пластов следующие особенности: а) пониженное содержание кремнезема и повышенное глинозема; отношение  $Al_2O_3/SiO_2$  нередко значительно больше единицы; б) высокое содержание суммы железа, кальция и магния; в) нередко высокое содержание фосфора и серы, по ряду данных, — органической, а не пиритной.

Повышенной кремнистостью выделяются высокозольные, сильноокисленные матовые и землистые угли. Витреновый ствол из олигоценовых туффитов, изученный Д. Минчевым и Гр. Ескенази (1969), отличается исключительно высоким содержанием в золе железа, несмотря на то что анализировалась легкая фракция, освобожденная от пирита.

Формирование минеральной части угольных включений только частично можно отнести за счет первичнорастительной зола. В основной своей части зола включений — несомненно продукт вторичных процессов. Достаточно сравнить содержание щелочей в золах живых растений и включений: в первых щелочи составляют до 50% зола, во вторых — 2–4%. Следовательно, древесины после погребения претерпели вынос щелочей. Наряду с выносом происходил интенсивный привнос вещества; основная часть минерального вещества включений имеет сорбционную природу, поскольку включения не содержат терригенной зола. Согласно представлениям, развиваемым узбекскими учеными, сорбционная зола углей образована элементами (кальций, магний, алюминий, железо, кремний), захваченными органическим веществом из растворов (Семашева, Софиев, 1962). Позже эти представления были детализированы нами (Кудович, 1969). Интересно отметить, что включения из глин заметно богаче алюминием, железом и магнием, чем включения из песчаников; в последних значительно больше кремнезема (Кудович, Степанов, Юдина, 1972). К сожалению, такие данные, представляющие исключительный интерес, пока единичны.

#### О ВЛИЯНИИ СРЕДЫ ЗАХОРОНЕНИЯ НА СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ УГОЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Выше (см. табл. 2) были приведены любопытные данные, показывающие, что петрографический и химический состав угольных включений находится в тесной связи с составом вмещающих пород. Еще разительнее наблюдения, сделанные нами над отдельными лигнитовыми пнями. Оказалось, что пни обнаруживают зональность петрографического и химического состава в зависимости от типа окружающей их породы



Химический состав трех зон из пня (вес. %)

Материал проб	Влага	В сухой про- бе		На горючую массу		
		зола	летучие	С	Н	0+N+S
Черный плотный лигнит из нижней части пня высо- той 1.25 м; интервал 0.0-0.20 м от ископае- мой почвы.....	7.10	7.15	37.03	68.22	5.04	26.73
Бурый лигнит из средней части пня; интервал 0.20-0.65 м.....	7.41	8.00	34.61	67.42	4.74	27.84
Черный плотный лигнит; интервал 0.65-1.05 м	7.42	8.01	34.68	68.44	5.23	26.35

П р и м е ч а н и е. Аналитик - Л.М.Корнева.

(рис.8). Данные химического состава трех зон одного из таких пней приведены в табл. 7.

Части пня, окруженные более глинистой породой, выглядят более черными и плотными. В них содержится больше углерода (примерно на 1%) и водорода (примерно на 0.5%). Следовательно, отличия заключаются не столько в «степени углефикации», сколько в «степени битуминизации».

По-видимому, впервые наблюдения о влиянии вмещающей породы на вещественный состав включений были сделаны Я.М.Черноусовым (1959) на восточном склоне Урала. Он отметил, что «обломки обуглероженной древесины, имеющие примерно одинаковую величину, но заключенные в различных вмещающих породах, характеризуются различной степенью разложения... среди аргиллитов распространены, как правило, сравнительно черные, блестящие с раковистым изломом витренезированные ткани. Среди песчаников, особенно грубозернистых, обыкновенно встречаются угли бурого или темно-коричневого цвета, полуматовые или полублестящие, с хорошо выраженной структурой древесины» (стр.129). Похожие данные были получены и другими исследователями. И.С.Софиев и его соавторы (1963) указывают, что углефицированная древесина в песках Ангрэнского бурогоугольного месторождения по сравнению с древесиной в глинах несет на себе следы первичного окисления. Она обладает более высокой зольностью, большим выходом летучих, меньшим содержанием углерода, повышенным количеством реактивного кис-

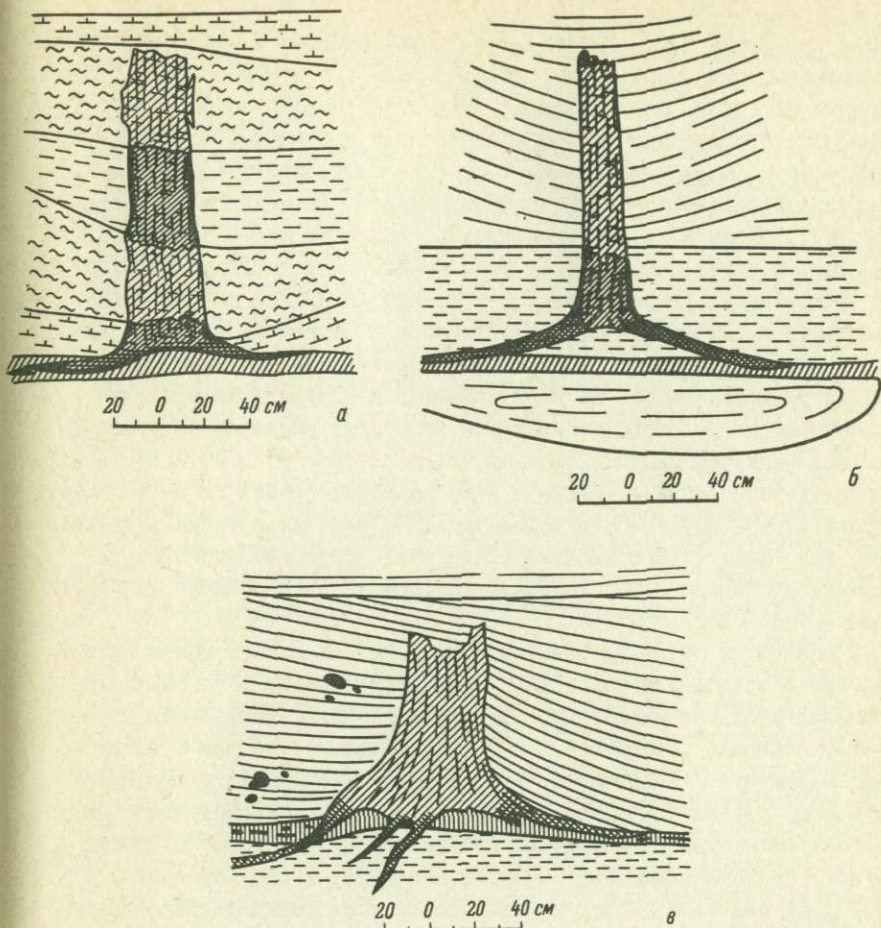


Рис. 8. Влияние состава вмещающих пород на степень превращения захороненной древесины.

Части пней (а, б), а также их корни (а-в), окруженные более глинистыми породами, заметно темнее, более плотные, содержат больше углерода. На рис. 8, б под горизонтом почвы, в песчаниках, видна крупная карбонатная конкреция.

лорода. Почти аналогичные данные по тому же району сообщают П.П. Тимофеев и Л.И. Боголюбова (1963), хотя и трактуют их несколько по-иному. В другой своей работе эти авторы (Тимофеев, Боголюбова, 1966) сообщают, что гелифицированная древесина, залегающая в осадочных породах различного литологического состава, имеет заметные отличия по петрографическим признакам. Наиболее дифференцированы эти признаки на стадии твердого бурого угля. В ряду среды захоро-



нения древесины песчаник-аргиллит-уголь изменяется блеск: матовый-полуматовый-блестящий; цвет: темно-бурый-буро-черный-черный с буроватым оттенком; цвет в шлифе: оранжево-буроватый-буровато-оранжевый-буровато-красновато-оранжевый; цвет в аншлифе: исходный от темно-серого к серому-близкий к серому-серый; структура: от ксилитреновой до скрыто-структурно-витреновой. На меньших и больших ступенях углефикации петрографические различия менее заметны, лишь по цвету в шлифе почти все время сохраняется отчетливая разница. На всех стадиях углефикации (от торфяной до стадии жирного угля) включения в песчаниках беднее углеродом и богаче кислородом, чем включения в аргиллитах, а последние соответственно - чем в угольном (торфяном) пласте. По мере нарастания углефикации различия сглаживаются: на стадии твердого бурого угля различия по углероду для включений из песчаников и из углей составляют 5.95-5.01, а на стадии жирного угля - только 3.94%. Напротив, различия в величине отражательной способности усиливаются по мере нарастания углефикации. Если между древесиной из песка и из торфа разница в  $R_{\text{макс}}$  составляет только 0.04, то между древесиной из песчаника и жирного угля - уже 0.23.

В последние годы для целей прогноза нефтеносности развернулись широкие исследования рассеянной в породах органики, в том числе и мелких угольных включений. Изучаются их петрографический состав и отражательная способность, которая является функцией степени „метаморфизма“ - катагенного преобразования органики и вмещающих ее пород. Эти данные позволяют делать прогнозы относительно наличия или отсутствия в изучаемых отложениях нефти и газов определенного состава (Аммосов, 1967; Вышемирский, 1964; Парпарова, 1962). На наш взгляд, итогом этих работ можно считать два следующих положения.

1. В глинах и аргиллитах угольные включения более „разложены“, имеют, как правило, характер коллинита (бесструктурного гелифицированного вещества), а в песчаниках и алевролитах - менее „разложены“, обычно представлены телинитом (структурным витреном).

2. В глинистых породах отражательная способность угольных включений, как правило, несколько выше, чем в песчано-алевритовых. Разница, по-видимому, значительно превышает ошибку определения данного параметра. Это же касается и другого параметра - показателя преломления. Так, Г.М.Парпарова (1966), изучавшая мезозойские отложения Западно-Сибирской низменности, отмечает: „В песчаниках и алевролитах показатели преломления витрена большей частью на 0.01-



0.02 ниже, чем в аргиллитах и углистых породах... Влияние литологического состава пород на показатели преломления витрина особенно отчетливо наблюдается в образцах из тименской свиты Сургутской опорной скважины" (стр.21). В другой работе Г.М.Парпарова (1967) отмечает увеличение степени метаморфизма рассеянной органики в ряду песчаники-аргиллиты-угли, а также - большой метаморфизм микродетритовой остаточной органики по сравнению с макродетритовой. И.И.Аммосов (1967) указывает, что, "несмотря на ряд отклонений, отражательная способность угольных включений, находящихся в углистых аргиллитах, несколько больше отражательной способности включений витринита, залегающих в других породах" (стр. 19).

Причина отличия физических и химических свойств угольных включений, залегающих в различных вмещающих породах, до сих пор не установлена достоверно и является предметом оживленной дискуссии. В качестве вероятных причин называют целый ряд факторов.

Я.М.Черноусов, по-видимому, считал причиной неодинаковых свойств захороненной древесины ее различную "разложенность", вероятно, первичную, до захоронения (?). И.С.Софиев и его сотрудники (1963) также считают основным фактором различную степень изменения, но уже в захороненном состоянии, по-видимому, в диагенезе, вследствие лучшей проницаемости пористых песчаных пород для кислорода по сравнению с менее проницаемыми глинистыми осадками. П.П.Тимофеев и Л.И.Боголюбова (1963) вначале считали, что захоронение растительных остатков в различных фациальных условиях приводит в дальнейшем к тому, что "метаморфизм" органического вещества протекает по-разному. Поскольку "метаморфизм" углей происходит в условиях катагенеза, то преобразования органического вещества вторичные.

И.И.Аммосов (1967), во-первых, ставит под сомнение универсальность данных относительно сдвигов в отражательной способности включений в глинах и песчаниках, во-вторых, относит эти сдвиги за счет первичных, а не вторичных факторов. Приводя один из примеров, когда отражательная способность витринита из песчаника ниже отражательной способности витринита из аргиллита, он пишет: "В связи с этим возникает предположение о влиянии литологических особенностей вмещающих пород на превращение органического вещества витринита. Однако в действительности разница в отражательной способности в рассматриваемом примере обусловлена не влиянием вмещающих пород, а тем, что витринит в песчанике представлен коллинитом, а в аргиллите - телинитом. Как упоминалось, телинит и кол-



линит, залегающие в непосредственной близости в одной и той же породе, отличаются по отражательной способности на 3—4 единицы, что зависит от исходного материала и особенностей превращения его в торфяной стадии углеобразования" (стр. 18).

Нам представляется, что различия в петрографическом составе включений из глинистых и песчаных пород и связанные с этим различия их физических свойств отнюдь не являются случайными и обязаны не первичным условиям (фаціальным, ботаническим и др.), влияние которых не исключается, но не имеет систематического характера, а именно вторичным — диагенетическим процессам. Наша точка зрения, выработанная еще в 1963 г., состоит в следующем. Древесные ткани, захороненные разными по составу осадками, попадают в резко различную геохимическую обстановку, что совершенно правильно подчеркивается узбекскими геологами. При этом, конечно, пески, алевроиты, глинистые алевроиты, глины — суть осадки различных фаций; следовательно, фаціальный фактор нельзя сбрасывать со счетов. Однако более существенным представляется нам другой фактор — к а т а л и т и ч е с к о е   в о з д е й с т в и е   в м е щ а ю щ е й   п о р о д ы   н а   з а х о р о н е н н у ю   д р е в е с и н у. Для рассеянного органического вещества давно уже отмечено влияние глинистого вещества как катализатора процессов полимеризации и дегидратации при температурах от 50—60 до 200°C (Фрост, 1948). Впервые влияние катализа при образовании гагатов допускалось А.А. Ларищевым (1948). Как мы видели раньше (см. табл. 2), химическое превращение древесины идет одновременно с нарастанием гелификации. Общая направленность этого процесса (увеличение углерода и некоторое убывание водорода) в сторону более измененной древесины соответствует тому, что называют углефикацией. Только в нашем случае разница в углефикации вызвана разницей в условиях седименто- и диагенеза, а не влиянием катагенных факторов. Известно, что среда углефикации — песок — по сравнению с глиной характеризуется более высокими значениями  $E_h$  и более низким рН. Это было доказано еще в классической работе Маккензи Тэйлора (Taylor, 1926). Вместе с тем установлено, что и образование восстановленных разностей углей, и искусственная углефикация требуют щелочной среды. В противном случае получаются фузеноподобные продукты. Эти факты поясняют, почему в глине должны получиться более „углефицированные“ продукты, чем в песках. Кроме того, глинистые породы, как известно, обогащены алюминием, железом и рядом элементов-примесей. Растворы, пропитывающие эти осадки в диагенезе, имеют иной химический состав,

чем в песках. Количество и состав минеральных веществ, интенсивно поглощаемых древесиной из растворов, должны оказывать влияние (возможно, каталитическое?) на процессы перерождения органического вещества (Титов, 1948; Лебедев, 1959). Мы уже отмечали, что наибольшая сорбционная зольность часто отвечает наиболее гелифицированным компонентам включений — коллиниту. Как можно судить по одной из последних работ П.П.Тимофеева и Л.И.Боголюбовой (1966), они пришли к сходным выводам и в отличие от своих прежних представлений (Тимофеев, Боголюбова, 1963) различие в свойствах гелифицированной древесины объясняют влиянием состава вмещающих пород, а не метаморфизмом.

Совсем не изучен интереснейший вопрос о причине более сильной гелификации лежащих древесин по сравнению с вертикально захороненными пнями. Очень возможно, что пониженная гелификация траней в пнях — следствие различного действия давления вышележащей толщи на древесные волокна вдоль или поперек их удлинения. Не случайно вертикальные пни не деформированы, а лежащие стволы сильно сплюснены.

Независимо от нас большую степень гелификации горизонтальных углефицированных стволов по сравнению с вертикальными для различных районов Русской платформы отмечает Н.Г.Железнова (1964).

Наблюдавшаяся нами «консервация» слабо измененных лигнитов внутри известковых конкреций раньше также отмечалась Я.М.Черноусовым (1959) для района восточного склона Урала.

#### ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В УГОЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ

По-видимому, результат самого первого химического анализа золы угольного включения на содержание германия был опубликован еще в 1899 г. Кноултоном (цит. по: Stadnichenko et al., 1950). Первое серьезное исследование состава золы включений проведено в Англии Дж.Джонсом и Дж.Миллером в 1939 г. и в расширенном виде продолжено Ф.Рейнольдсом в 1948 г. С 1950 г. включениями начинает заниматься американский коллектив под руководством Т.М.Стадниченко. Эти авторы посвятили включениям ряд самостоятельных работ (Stadnichenko et al., 1950, 1953), а также привели данные о геохимии включений попутно с данными о геохимии угольных пластов основных угленосных провинций США (Zubovic et al., 1966, 1964, 1966, 1967).

В нашей стране после краткого упоминания о включениях в довоенных работах В.А.Зильберминца и сотр. (1936), А.И.Егорова и С.К.Ка-



## Содержание германия в золах угольных включений

40

№ п.п.	Материал, местонахождение, возраст	Число проб	Среднее содержание, %	Литературный источник	Примечание
1	Прослой витрена в угленосных аргиллитах и песчаниках, Сев.Уэлс (Англия); карбон...	2	0.1-0.01	F.Reynolds, 1948	Полуколичественные данные
2	Включения лигнитов и гагатов в морских глинистых сланцах и мергелях, Дорсет (Англия); нижняя юра-нижний лейас.....	29	1.48	A.Hallam, K.Payne, 1958	Максимальное содержание в золе - 8.2%. Лигниты часто минерализованы баритом и кальцитом
3	Включения гагата в мергелисто-песчаных породах, Плевна (Болгария); нижний мел, апт.....	10	0.043	Д.Минчев, Гр.Ескенази, 1963; Гр.Ескенази, 1965	Среднее содержание рассчитано нами только для внутренней зоны чистого мало-зольного гагата
4	Витреновый ствол в туффитах, Вост. Родопы (Болгария); палеоген, олигоцен.....	21	1.40	Д.Минчев, Гр.Ескенази, 1969	
5	Изолированные включения витрена в угленосных толщах месторождений Болгарии: а) Волчепольское, палеоген, олигоцен..... б) Построгорское, палеоген.....		3.79 0.52	Д.Минчев, Гр.Ескенази, 1966	Число проб авторами не указано

41

	в) Тонковское, верхний эоцен.....		3.42		
6	Включения гагатов и углефицированной древесины в глинах, ГДР; юра и верхний мел.....	12	0.065	F.Leutwein, H.Rösler, 1956	"Гагаты", по-видимому, не являются настоящими
	Витреновые прослой в туфах, там же; пермь.....		0.022	То же	
7	Включение над пластом Хэрбур, Новая Шотландия (Канада); карбон.....		0.2	J.Hawley, 1955	
8	Угольные включения в песчаниках и глинах, Зап. Канада; мел...		2.0	F.Buckland, 1959	Максимальное содержание 6.7%
9	Включения витрена в "черном сланце" формации Чаттануга, штат Теннесси (США); верхний девон.....	2	4.25	J.Breger, J.Schopf, 1955	Среднее содержание рассчитано нами
10	Включения лигнитов, федеральный округ Колумбия (США); нижний мел.....	60	3-5	T.M.Stadnichenko et al., 1950	Максимальное содержание до 6%
11	Включения лигнитов, Атлантическая прибрежная равнина (США); мел: округ Колумбия.....	15	1.17	T.M.Stadnichenko et al., 1953	Среднее содержание рассчитано нами; максимальное равно 7.5%
	штат Мэриленд.....	39	1.75		
	штат Нью-Джерси.....	2	0.005		
	штат Нью-Йорк.....	2	0.25		
	штат Вирджиния.....	2	1.7		
12	Вертикальные углефицированные пни над угольными пластами, заполненные в центральной части осадком (кеттл-боттом), и лежащие остатки стволов, ветвей, корней, США; юра-мел.....	15	0.88	P.Zubovic et al., 1961	Среднее содержание рассчитано нами; максимальное равно 4.7%



Таблица 8 (продолжение)

№ п.п.	Материал, местонахождение, возраст	Число проб	Среднее содержание, %	Литературный источник	Примечание
I3	Кеттл-боттом над угольными пластами, штаты Иллинойс и Кентукки (США); нижний карбон.....	3	0.03	P.Zubovic et al., 1964	Среднее содержание рассчитано нами
I4	Кеттл-боттом над угольными пластами, штат Теннесси (США); нижний карбон.....	1	0.18	P.Zubovic et al., 1966	Содержание на золу рассчитано нами
I5	Углефицированная древесина, Будейовицы (Чехословакия); мел (?).....	2	3.8	A.Mražek, Z.Vlásek, 1958	Проанализировано два образца, но содержание на золу дается для одного
I6	Углефицированные стволы, Чехословакия; верхний мел.....	4	4.22	В.Боушка, И.Гонек, 1962	Среднее содержание рассчитано нами; максимальное равно 5.35%
I7	Лигнитовое "полено" из всячего бока угольного пласта, Япония.....	1	1-2	Y.Oka et al., 1956	Зольность неизвестна; содержание в сухой беззольной массе 0.1972%
I8	Включения витрена вблизи угольных пластов, Хумаринское месторождение (Кавказ); нижняя юра.....	4	0.10	В.М.Ратынский, 1946	Среднее содержание рассчитано нами.
I9	Обломки лигнитов, лигнито-гагатом и гагатом из песчано-глинистых отложений русловой и дельтовой фаций, Западная Сибирь.....	450	0.3	А.Б.Травин, 1960; И.П.Ломашов, 1961	Приведено максимальное содержание. По данным И.П.Ломашова, содержание германия убывает по мере метаморфизма углей
20	Витреновые включения в теригено-обломочных породах, Средний и Северный Тиман; средний и верхний девон.....	23	0.01	О.С.Кочетков, 1966	Среднее содержание рассчитано нами по грубым данным полуколичественного анализа; максимальное равно, по-видимому, около 1%
21	Угольные включения в угленосной толще, Южно-Якутский бассейн; верхняя юра, нижний мел: а) ютинская свита.....	38	0.025	А.В.Павлов, 1967	Данные полуколичественного спектрального анализа
	б) дурайская свита.....	56	0.009		
	в) кабактинская свита.....	372	0.031		
	г) нерынтинская свита.....	60	0.028		
	д) холодниканская свита..	6	0.002		
22	Угольные включения в песчано-глинистых отложениях, Зап. Шпицберген; нижний мел, баррем.....	3	0.047	А.В.Павлов, 1966	
23	Углефицированные стволы в косонаслоенных песчаниках, по-видимому, дельтовой или русловой фации, р.Виллой (Тунгусский бассейн); верхний карбон-нижняя пермь.....	3	0.08	Наши данные	Образцы из колл.А.И.Аверченко
24	Витренезированная высокозольная древесина в изолированном (?) залегании, р.Линде (Ленский бассейн); верхний мел.....	9	0.002	"	Образцы из колл.В.А.Забалуева



Т а б л и ц а 8 (продолжение)

№ п.п.	Материал, местонахождение, возраст	Число проб	Среднее содержание, %	Литературный источник	Примечание
25	Витреновые включения в песчаниках, Сангарский район Ленского бассейна; верхняя бра-нижний мел.....	9	0.005	Наши данные	Образцы из коллекций П.А.Чуркина, Г.С.Яскеляйна и наши; максимальное содержание 0.05%
26	Угольные включения разных типов, южная часть Ленского бассейна; нижний мел: а) разрозненные обнажения по р.Чаакыйа.....	40	0.14		
	Чаакыйский участок:				Данные полуколичественного спектрального анализа, скорректированные по данным химического анализа
	б) крупные блестящие и полублестящие стволы.....	35	0.50	"	
	в) крупные матовые малозольные стволы.....	24	0.07	"	
	г) крупные землистые высокозольные стволы.....	50	0.035	"	
	д) средние полуматовые и полублестящие включения..	36	0.16	"	
	е) мелкие полуматовые и полублестящие малозольные включения.....	59	0.10	"	
	ж) мелкие полуматовые и полублестящие высокозольные включения.....	13	0.10	"	

К а н г а л а с с к и й  
у ч а с т о к :

- з) лигниты.....
- и) гагат-лигниты.....
- к) лигнит-гагат полуобес-  
твшие.....
- л) лигнит-гагат блестя-  
щие.....

27

- Витреновые угольные включения,  
ижная периферия Печорско-  
го бассейна; верхняя  
пермь, татарский ярус:  
а) включения из глин.....
- б) включения из песча-  
ников.....

66	0.15
74	0.46
56	0.99
44	0.68
40	0.36
13	0.10

Данные приближенно-количественного спектрального анализа угля без озоления. Пересчет на золу

лина (1940) первое обстоятельное геохимическое исследование проведено А.В.Павловым в 1960 г., но, к сожалению, опубликовано оно много позже (Павлов, 1967). Теперь у нас геохимии включений посвящены уже довольно многочисленные публикации. Несмотря на то что этими вопросами в той или иной мере занимались исследователи многих стран (Англии, США, СССР, Чехословакии, Болгарии, ГДР, Польши, Чили, Японии), никто из авторов не разрабатывал вопроса об угольных включениях как редкометальном сырье, если не считать беглых упоминаний об этих вопросах (Reynolds, 1948; Stadnichenko et al., 1953). Единственное известное нам исследование в этом направлении выполнено в Канаде Ф.Баклендом (Buckland, 1959).

Уже к 1962 г. накопилось много фактов о высокой специфичности угольных включений как концентраторов элементов-примесей по сравнению с угольными пластами. Это дало нам основание выделить угольные включения в особый генетический тип редкометальных концентраций (Юдович, 1963). За прошедшее время этот вывод подтвержден гораздо более обширным материалом. В табл. 8, 9 сведены почти все опубликованные данные о содержаниях германия и других элементов-примесей в золах угольных включений. Отдельно приведены данные для наиболее распространенных из редкоземельных элементов и скандия (табл. 10). В ряде случаев средние содержания рассчитаны нами по первичным анализам из первоисточников.



Там, где необходимо, сделаны пересчеты с окисла на металл, а для количественных данных — надлежащие округления, обусловленные малой точностью анализа (Юдович и др., 1970). Ряд данных в таблицы не попал. В частности, сведения о содержаниях некоторых элементов во включениях содержатся в работах Х. Бриггса (Briggs, 1934), Дж. Джонса и Дж. Миллера (Jones, Miller, 1939), Й. Чадека и сотр. (Čadek et al., 1961), А. Гавела (Gawel, 1962), Ю. А. Ткачева и сотр. (1965), Й. Узунова (1965), И. И. Никитина (1964), В. Ф. Савельева (1964), А. П. Большакова (1964), Т. М. Азизова (1965).

К сожалению, выражение анализов на золу, принятое в большинстве работ, часто без указания данных о величине зольности, заставило и нас в целях единообразия делать соответствующий пересчет даже тогда, когда имелись гораздо более ценные данные о содержаниях на уголь. Сравнение данных по золам недостаточно благонадежно, поскольку зольность разных включений заметно неодинакова. Особенно низкой зольностью, часто меньшей 2%, выделяются английские колдроны и некоторые котлы-боттом. В то же время зольность до 15% отнюдь не редка. Поэтому при равных исходных содержаниях в угле зола включения с зольностью 3% будет содержать втрое больше компонента, чем зола включения с зольностью 9%.

Аналогичная опасность завышенных оценок существует при расчетах коэффициентов обогащения включений по сравнению с углями из пластов или с витренами из пластов (табл. II). Если сравнение производится для содержаний в золе, то коэффициент может получиться завышенным в 2-3 раза, а иногда и больше. Поэтому в табл. I0 везде, где это было возможно, сравнивались содержания на уголь.

Рассмотрим распределение некоторых элементов.

Германий. Самый характерный элемент включений. Здесь его больше, чем в пластах или витренах из этих пластов, на I-2 порядка. Содержания его редко опускаются ниже 0.01%. Рядовым содержанием в золе можно считать 0.1%, максимальные концентрации превосходят 6-7%. Наблюдаются резкие колебания как в региональном, так и в локальном масштабе. Такое распределение можно считать результатом действия нескольких факторов, влияние которых взаимно накладывается. Подмечено, что германий более характерен для включений из глинистых пород, чем из песчаных. Мало скопляется в коровых тканях (типичные колдроны), но тяготеет к древесине и особенно — к корням; мало скопляется в настоящих битуминозных гагатах, но более характерен для бедных водородом лигнитно-гагатов. В ряду гелификации от лигнитов к блестящим лигнитно-гагатам содержание германия увеличивается; наивысшие содержания наблюдались в крупных углефицированных стволах, мелкие стебли и ветви несколько беднее германием.

## Содержание элементов-примесей (в %) в золах угольных включений

Материал	Ba	Sr	Mn	Ti	V	Cr	Cu	Ni	Co	B	Ga
I	0.1- 0.01	0.1- 0.01	<0.01	9.1	4.1	0.8	0.1- 0.01	0.7		>0.1	<0.01
5a			0.07		0.08	0.003	0.011	0.002	0.001		
5б			0.05		0.02	0.01	0.001	0.003	0.0004		
5в			0.01		0.15	0.03	0.01	0.03	0.003		
6					0.015		0.10	0.018	0.01		0.03
9					2.90			0.36			
10					0.7-	0.1- 0.8					0.03-
12				0.98	5.0	0.19					0.2
13				5.8	0.70	0.6	0.02	0.025	0.012	0.068	0.059
14				1.9	2.5	0.6	0.14	0.27	0.09	0.065	0.008
16	0.025	0.15	0.04	0.3	0.9	0.4	0.008	0.26	0.02	0.005	0.016
21a	0.46	0.056	0.14	1.0	0.4	0.25	0.15	0.025	0.03	0.05	0.03
21б	0.038	0.063	0.15	1.0	0.14	0.05	0.005	0.018	0.008	0.004	0.003
21в	0.15	0.012	0.15	1.0	0.13	0.015	0.0037	0.0055	0.007	0.0012	0.0011
21г	0.23	0.095	0.17	1.0	0.31	0.079	0.003	0.023	0.021	0.001	0.0023
21д	0.18	0.095	0.17	1.7	0.21	0.052	0.0056	0.014	0.01	0.0014	0.005
22	0.3	0.02	0.14	0.9	0.10	0.06	0.003	0.004	0.002	-	0.0023
24	0.65	0.04	0.04	0.40	0.3	0.05	0.015	0.03	0.001		0.004
25	0.5	0.1	0.1	0.5	0.01	7.10 <sup>-4</sup>	0.001	0.007	0.001		0.007
26a	0.10	0.5	0.1	4.5	0.01	0.05	0.005	0.001	0.001	0.001	0.001
26б	0.004	0.005	0.2	2.0	3.2	0.16	0.01	0.07	0.01		0.002
26в	0.011	0.003	0.2	0.7	1.0	1.8	0.02	0.1	0.05	0.004	0.10
26г	0.003	0.005	0.2	0.7	0.24	0.7	0.003	0.03	0.02	0.003	0.005
26д	0.015	0.02	0.8	3.0	0.30	0.3	0.01	0.03	0.02	0.005	0.004
26е	0.02	0.02	0.2	4.5	0.35	0.4	0.015	0.11	0.02	0.005	0.015
26ж	0.02	0.015	0.1	2.0	0.43	0.8	0.015	0.14	0.03	0.005	0.015
26з	0.11	0.26	0.03	1.3	0.2	0.22	0.008 <sup>-4</sup>	0.15	0.04	0.003	0.006
26и	0.13	0.46	0.06	1.7	0.09	0.05	7.10 <sup>-4</sup>	0.047	0.024	0.075	6.6.10 <sup>-4</sup>
26к	0.19	0.57	0.07	1.1	0.13	0.11	0.002	0.051	0.009	0.112	6.5.10 <sup>-4</sup>
26л	0.16	0.40	0.06	1.4	0.10	0.09	0.002	0.018	0.009	0.024	0.0012
27a	0.03	0.18	0.67	1.12	0.10	0.09	0.005	0.031	0.003	0.128	0.0018
27б	0.05	0.03	0.13	1.6	0.4	0.05	0.04	0.06	0.02		0.06
27в					0.8	0.28	0.003	0.07	0.005		0.05



Таблица 9 (продолжение)

Материал	Pb	Sn	Mo	Zn	Zr	Be	As	Sb	Pb	Ag	Zn	Nb
I		<0.01	0.1- 0.01	0.1- 0.01		<0.01	<0.01	0.1- 0.01	0.1- 0.01	<0.01	<0.01	
5а	0.0006	0.0001	0.023	0.088		0.005	0.105	0.022		0.25·10 <sup>-4</sup>		
5б	0.0002	-	0.0002	0.001		0.002	-	0.004		0.6·10 <sup>-4</sup>		
5в	0.003	0.004	0.001	0.01		0.03	0.2	0.1		-		
6	0.20		0.001	0.10		0.007	0.04			1.2·10 <sup>-4</sup>		
9												
10												
12		0.011	0.009	0.04		0.008						
13		0.010	0.006	0.46		0.003						
14			0.0006			0.01						
16	0.005	0.004	0.001	0.15	0.015	0.03	0.05	0.003				0.001
21а	0.016	0.003	0.01	0.01	0.14	0.0018				0.001		0.0056
21б	0.0042	0.001	0.0048	0.01	0.056	0.0015				-		0.015
21в	0.012	0.004	0.017	0.01	0.14	0.0029				0.001		0.008
21г	0.009	0.0017	0.009	-	0.13	0.002				0.001		0.007
21д	0.004	-	0.004	-	0.019	0.0015				-		-
22	0.007	0.003	0.03	0.02	0.4	0.002				0.001		0.003
24	0.007	2·10 <sup>-4</sup>	0.0024	0.005		3·10 <sup>-4</sup>						
25	0.001	0.001	5·10 <sup>-4</sup>	0.001		5·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-4</sup>	0.001				
26а			0.013		0.2	0.001						
26б	0.010	0.002	0.008	0.12	0.2	0.002						
26в	0.009	0.002	0.001	0.02	0.3	0.004						
26г	0.009	0.006	0.004	0.03	0.3	0.004						
26д	0.015	0.003	0.005	0.04	0.4	0.003						
26е	0.045	0.001	0.014	0.07	0.1	0.002						
26ж	0.05	0.001	0.021	0.063	0.4	0.001						
26з	0.0028	9.4·10 <sup>-4</sup>	0.002	9.4·10 <sup>-4</sup>	0.30	9.4·10 <sup>-4</sup>						
26и	0.0028	9.3·10 <sup>-4</sup>	0.002	9.3·10 <sup>-4</sup>	0.56	9.3·10 <sup>-4</sup>						
26к	0.0024	5.9·10 <sup>-4</sup>	0.002	0.0024	0.22	0.0012						
26л	0.0044	8.8·10 <sup>-4</sup>	0.003	8.8·10 <sup>-4</sup>	0.09	8.8·10 <sup>-4</sup>						
27а	0.01	-	0.03		0.02	0.003	0.004	0.09	0.01			
27б	0.003	0.001	0.01		0.09	0.003	-	0.004	0.003			

Примечание. Номера в табл. 9-10 соответствуют данным табл. 8.

Редкие земли и скандий в золах угольных включений (в %)

Материал	La	Ce	Y	Yb	Sc	Материал	La	Ce	Y	Yb	Sc
3	0.007	0.016	0.044	0.0056	0.0022	24			0.0005	0.0006	0.0011
5а			0.01	0.0008	0.001	25	0.0005		0.001	0.0005	-
5б			0.0002	0.0002	0.0002	26а			0.01	0.001	
5в			0.03	0.003	0.001	26б			0.04	0.006	
12	0.0076		0.070			26в			0.03	0.002	
13	-		0.075			26г			0.03	0.002	
14	0.029		0.019			26д			0.02	0.003	
16	0.001		0.001	0.003	0.003	26е			0.02	0.004	
20	0.005	0.05	0.005	0.0005		26ж			0.009	0.004	
21а	0.01		-		-	26з		0.009	0.04	0.0056	0.006
21б	0.04		0.001		-	26и		0.008	0.02	0.0084	0.006
21в	0.05		0.013		0.005	26к		0.006	0.04	0.0035	0.006
21г	-		0.008			26л		0.003	0.03	0.0062	0.005
21д	-		0.007		0.0015	27а		0.55	0.04		0.003
23	0.05	0.05	0.01	0.0001		27б		1.2	0.16		0.004



Молибден, цирконий, мышьяк, сурьма. Распределение этих элементов очень напоминает распределение германия, с которым они обычно коррелируют. Однако во включениях из верхнепермских отложений средней Печоры циркония больше во включениях из песчаников, чем из глин.

Ванадий. Наряду с германием – характернейший элемент включений, обладающий наивысшими коэффициентами обогащения по сравнению с углями из пластов. Особенно типичен ванадий для включений типа колдрон, кеттл-боттом.

Титан, хром, никель, кобальт. Распределение очень похоже на распределение ванадия, с которым они часто коррелируют. Однако картина осложняется разным распределением этих элементов во вмещающих породах. Так, печорские включения из глин обогащены кобальтом, но резко обеднены хромом по сравнению с включениями из песчаников.

Медь, свинец, цинк, олово. В распределении данных элементов много неясного. Иногда они дают резкие обогащения, а иногда явно дефицитны для включений по сравнению с угольными пластами. Но в целом эти элементы мало характерны для включений.

Галлий, бериллий, редкие земли, скандий. В распределении этих элементов-гидролизатов наблюдается известное сходство. В целом они мало характерны для включений, но в отдельных случаях дают сильные обогащения. По данным Т.М. Азизова (1965), галлия значительно больше скопляется во включениях из песчаников, чем из глин. Здесь содержание его в золе легкой фракции углей доходит до 0,3%. Печорские включения исключительно богаты иттрием и церием.

Гр. Ескенази (1965) выполнила тщательное исследование форм вхождения редкоземельных элементов в изученные ею гагаты. Оказалось, что редкие земли и скандий не образуют растворимых в воде соединений, не связаны с битумами и с гуминовыми кислотами, но извлекаются из угля при обработке пробы 10%-ной соляной кислотой в течение 10 суток. Предполагается связь их с фосфатами, что подтверждается согласованным убыванием от внутренней зоны гагата к внешней, как редких земель и скандия, так и кальция, фосфора, стронция, марганца. Две пробы угля были подвергнуты рентгено-спектральному анализу, результаты даны в табл. II,

Т а б л и ц а II

Содержание индивидуальных редкоземельных элементов в золе гагатов района Плевны (в г/т)

Проба	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Er	Yb	Lu	Y
№ 12, внутренняя зона...	74	165	30	177	62	19	108	6	49	34	56	17	144
Сборная...	103	206	32	196	53	14	81	18	31	28	38	6	312

составленной по данным Гр.Ескенази. Содержание иттрия составляет 28-36% суммы редких земель, причем концентрации элементов иттриевой группы более высокие, чем цериевой. Обогащения редкими землями по сравнению с кларковыми значениями доходят до 49-кратных.

Бор, марганец. Оба элемента, как правило, дефицитны для включений по сравнению с пластовыми углями. Вероятно, для этих элементов можно допустить попадание во включения в процессах почвенного питания растений-углеобразователей и последующий вынос из захороненных древесин вместе со щелочами.

Барий, стронций. Обычно дефицитны, однако стронций все же более характерен, чем барий.

Редкие щелочи, индий, кадмий, вольфрам, гафний, ниобий, серебро, селен. Очень экзотичные элементы для включений, имеется слишком мало данных. Обращают на себя внимание результаты анализов южнокутских включений (Павлов, 1967), постоянно содержащих ниобий. Содержания серебра в золах включений доходят до 20 г/т, вольфрама - до 0.005%, кадмия и висмута - 0.001, гафния - до 0.01, лития - до 0.003, рубидия - до 0.01%. В.Ф.Савельев (1964) во включениях из песчаных отложений верхнего мела Узбекистана обнаружил 5.2-10.0 г/т селена. Это на порядок выше кларка для осадочных пород. Несмотря на скудость данных, можно предполагать, что большинство перечисленных элементов, за исключением ниобия, серебра и селена(?), для включений не характерны.

Уран. Изученность этого элемента во включениях очень неравномерна. Для сильно радиоактивных включений Колорадского плато выполнено несколько детальных работ, зато другие включения на содержание урана вообще не обследованы. И.Брегер и Дж.Чэндлер (Breger, Chandler, 1960) изучали угольные включения в триасовых и юрских отложениях Колорадского плато. Включения представлены корнями, ветвями, стволами, принадлежащими к роду *Araucarioxylon*. Многие из этих включений содержат высокие концентрации урана, в среднем (по 8 образцам) 7.28% на золу; содержание урана в одном образце превышает 30% на золу и 7% на уголь. От близкого по степени метаморфизма пластового угля из Кентукки включения отличаются заметно повышенными содержаниями водорода и органической серы, меньшим содержанием азота и повышенным выходом летучих.

Детальное изучение ураноносной углефицированной древесины было предпринято С.Эрганом, У.Доналдсоном и И.Брегером (Ergun et al., 1960). Образцы имели сходное содержание углерода (81.5-83.6%), но характеризовались очень широкими вариациями в содержании водорода (3.4-7.7%). Последнее, в общем, находится в обратной зависимости от содер-



жания урана. Плотность образцов аномально высокая (более 2.13). Наблюдается увеличение отражательной способности по мере роста отношения Н:С. Авторы объясняют это явление не различной степенью метаморфизма, которая для этих образцов, судя по содержанию углерода, близка, а увеличением плотности в результате дегидрогенизации, вызванной радиоактивным излучением. Аномальна и рентгеновская дифракция: с уменьшением отношения Н:С рассеяние увеличивается, тогда как в нормальных углях происходит обратное. Авторы заключают, что облучение  $\alpha$ -частицами, по-видимому, вызвало поперечную ориентацию алициклических единиц. Содержание урана (среднее по 9 образцам) составляют 12.58% на золу и 0.945% на уголь и достигают фантастической величины — свыше 56% в золе; уран становится золообразующим элементом. Методом авторадиграфии доказали, что уран равномерно диспергирован в органическом веществе и не образует минеральных выделений.

К. Дейвидсон и Д. Понсфорд (Davidson, Ponsford, 1954) описали тонкий (мощностью 9 дюймов) линзовидно выклинивающийся угольный пластик (включение? — Я.Ю.) в триасовых песчаниках Средней Англии (Уорвикшир) с содержанием в золе около 0.08%  $U_3O_8$ , тогда как во вмещающих породах содержалось 0.0015% (глины) и 0.0008%  $U_3O_8$  (песчаники). Они отмечают, что и в других местах Средней Англии в аридных отложениях триаса встречаются черные угольные включения, богатые ураном и ванадием (данных не сообщается). Эти же авторы упоминают об уране в углях месторождения Фрайталь (ГДР). На месторождении имеются один эксплуатируемый угольный пласт (1-5 м мощностью) и мелкие линзы угля и углистых сланцев в отложениях нижней перми. Не исключено, что наличие урана связано с угольными включениями (?).

В провинции Льеж (Бельгия) описаны слаборадиоактивные песчаники с угольными включениями. В песчаниках содержится урана 0.0008-0.0012, а во включениях — 0.0054-0.0090%, что дает на золу 0.016-0.0275% урана (Jedwab, 1959).

Урановые содержания отмечены Ю.К. Жильцовым и сотр. (1965) в угольных включениях, залегающих в юрских песчаниках и гравелитах делювиально-пролювиального типа. Эти породы мощностью 30 м подстилаются корой выветривания архейских гранитов, а выше сменяются мощным пластом бурого угля. В угольных включениях содержится (в %):

С — 67.5-70.5; Н — 3.66-5.27.

Степень обогащения угольных включений по сравнению с одновозрастными рядовыми углями из пластов и витренами из пластов

Материал	Уголь (У), витрен (В)	Ba	Sr	Mn	Ti	V	Cr	Cu	Ni	Co	B	Ga	Pb	Sn	Mo	Zn	Zr	Be	As	Sb	Ge	Ag
1	В				150	280	50		>1.5													
5	У В			0.7 0.5		1.7 1.0	0.1 0.1	1.1 0.8	1 0.2	0.1 0.3		1.0	0.1 0.1	0.2 0.1	2.3 9.8	0.9 0.9		0.3 0.3	3.5 34	>25 2.5	205 23	>0.3 0.8
12	У				1.5	46	27	1.6	3.9	5.9	0.4	12.6		6.9	5.6	0.5		4.6			400	
13	У В				107 16.8	168 58.1	17 16.2	6.9 5.9	97 8.2	13.6 10.1	0.3 0.1	1.0 1.2		<1 0.5	0.2 1.1	25.0		0.5 0.7			3.7 0.6	
14	У				3.6	3.5	10	1.0	20	5.5	0.4	2.4			>0.3			11.4			>93	
21	У	0.8	2.0	1.4	2.5	1.1	7.2	0.9	6.3	5.2	0.2	1.0	1.5	3.5	7.0	1.3	5.9	1.1	>30	>20	>54	1.0
22	У	0.7	0.1			5.4	1.2	1.2	3.4	0.9		0.6	0.9	3.0	17.3	4.0	7.2	0.5			3.5	1.0
26	У	1.3	1.2	1.0	5.3	15	17	2.9	32	13.8	2.0	1.0	1.5	8.0	>20	0.9	11.3	>1			>500	

Примечание. Номера в этой таблице соответствуют данным табл. 8-10.



Г.Мюллером (Mueller, 1960) изучен случай концентрации урана в угольных включениях в условиях прогрессивного контактного метаморфизма. Изученная площадь находится в середине большого гранодиоритового батолита на левом берегу р.Биобио, в 35—43 км от г.Концептион (Чили). Здесь развиты триасовые осадочные породы, которые подвергаются гранитизации в направлении с северо-запада на юго-восток. В обнажениях наблюдается зональность, выраженная последовательной сменой следующих пород: 1) неизмененных; 2) метаморфизованных; 3) умеренно гранитизированных; 4) интенсивно гранитизированных; 5) переходных к гранодиориту; 6) нормальных гранодиоритов. В первой зоне встречается много углефицированных растительных остатков, в том числе листьев. Во второй зоне песчаники перекристаллизованы и превращены в кварциты, а глины — в филлиты. Здесь сохранились только более крупные стволы деревьев, но и они частично подверглись окремнению. Вблизи углефицированных стволов пустоты в породах заполнены «дистиллированными» битумами. В третьей зоне в породах образовались гранат и андалузит, а гальки в конгломератах окружены реакционной каймой. Четких растительных остатков уже нет, но много распыленных углеродистых «масляных» пятен. В четвертой зоне, где исходные глины превращены в диориты, органика представлена только примазками графита, а в пятой и шестой зонах нет и этого.

Угольные и асфальтовые включения измененных зон имеют радиоактивность значительно более высокую, чем вмещающие породы (5.5г/т). При этом углефицированная древесина содержит урана больше (54 г/т), чем отогнанные из нее при прогреве пород битумы — минералы, близкие к альбертиту (22 г/т). Замечательно, что по мере нарастания метаморфизма включения не обедняются, а обогащаются ураном (в г/т): первая зона — 4.4; вторая — 54; третья — 103; четвертая зона — 153. В графитовых образцах включений содержание урана на золу превосходит 0.1%.

Эти данные, возможно, дают некоторое представление и о процессах, происходящих при региональном (а не только контактовом) метаморфизме, при погружении угленосной толщи на значительные глубины.

Упомянем еще о сообщении чешских авторов А.Мразека и З.Власека (Mrazek, Vlasek, 1958) относительно содержания урана в углефицированной древесине из меловых (?) отложений вблизи Будейовиц. Цифры авторами не приведены.

В целом можно считать уран наряду с германием, молибденом, цирконием и мышьяком характерным элементом угольных включений.



Изложенный материал позволяет наметить некоторые общие закономерности геохимии элементов-примесей во включениях.

1. Угольные включения – мощные концентраты большой группы элементов-примесей. Содержания таких элементов, как германий, уран, молибден, могут превосходить кларковые значения для осадочных пород в 100–1000 раз, ванадия, хрома, титана, никеля, кобальта – в 10–100 раз и т.д.

2. Редкометалльное обогащение включений имеет глобальный характер: оно наблюдается во всех угленосных бассейнах мира. Исключения из этого правила редки и всегда имеют простое объяснение. В частности, минерализация ископаемых древесин, а также фюзенизация растительных тканей противопоказаны для накопления элементов-примесей включениями (Ратинский, 1946; Ломашов, 1961; Исмаилов и др., 1964; Кочетков, 1966; Gawel, 1962; Hallam, Payne, 1958; Stadnichenko et al., 1953; Одович, 1968).

3. Не все элементы-примеси обогащают угольные включения, а степень обогащения весьма различна для разных элементов. Последние можно сгруппировать, как показано в табл. 13.

Т а б л и ц а 13

Группировка элементов-примесей в угольных включениях

Характеристика групп элементов	Интенсивность обогащения включений в сравнении с угольными пластами	Элементы
Наиболее характерные	Сильные обогащения в большинстве случаев	Ge, Mo, U, As, Sb, Zr, V, Cr, Ti, Ni, Co
Характерные	Обогащения в ряде случаев, но далеко не всегда	TR, Sc, Ga, Sn, Cu, Pb, Zn, (Nb, Se, In, Cd, Hg, Ag)
Малохарактерные	Обогащения редки, чаще дефицит	B, Ba, Sr, Be, Mn

П р и м е ч а н и е. В скобках – не вполне ясные данные.

Можно предполагать, что группировка элементов, приведенная в таблице, обусловлена по крайней мере тремя факторами: а) степенью родства элементов с органическим веществом; б) содержанием элемента в природных водах, в особенности в пластовых, в интервале глубин, соответствующих глубинам нахождения углей бурогоугольной стадии; в) относительной подвижностью элемента в период диагене-



за - способностью поступать в поровый раствор из вмещающих пород.

По-видимому, из перечисленных факторов ведущим является только первый, а два других - второстепенные.

ГЕНЕЗИС КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ  
В УГОЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ

Все факторы, влияющие на концентрирование элементов-примесей угольными включениями, можно разбить на две группы: а) главные факторы, вызывающие глобальное обогащение угольных включений элементами-примесями (эти факторы ответственны за специфику угольных включений в целом как самостоятельного генетического типа редко-металльных концентраций); б) второстепенные факторы, вызывающие широкие вариации содержания элементов во включениях (эти факторы ответственны за специфику конкретных угольных включений в пределах отдельных регионов, отдельных толщ в данном регионе, отдельных разновидностей пород в данной толще и т.д.):

Главные факторы	Второстепенные факторы
Изолированное залегание:	Региональный.
а) большая удельная поверхность;	Стратиграфический.
б) большой объем экстрагируемых растворов, pH и Eh растворов;	Фактор состава вмещающих пород.
в) благоприятные особенности преобразований древесинн.	Фактор состава древесин.
	Фактор расположения включений в пласте.

Г л а в н ы е ф а к т о р ы. Обращает на себя внимание значительная удельная поверхность угольных включений (т.е. поверхность отнесенная к массе).

Угольный пласт соприкасается с породой только двумя плоскостями, и как раз приконтактные пачки его наиболее обогащены элементами-примесями. Мы предполагаем, что это обогащение происходило в основном в период диагенеза за счет миграции элементов из вмещающих пород (Юдович, 1965). В мощных угольных пластах контактные зоны обогащения распространяются на 10-15 см в глубь пласта. Угольные пласты малой мощности представляют собою как бы две наложенные друг на друга "контактные зоны", поэтому они еще богаче примесями, чем односторонне контактирующие с породой припочвенные и прикровельные части мощных пластов. Наконец, изолированное включение - это как бы миниатюрный пластик, но с добавленными боковыми поверхностями, т.е. с еще большей удельной поверхностью. Таким образом, для многих элементов, в том числе и для германия, намечается простая

эмпирическая зависимость: мощность (удельная поверхность контакта с вмещающей породой) — содержание. Эта зависимость дает следующий ряд возрастания концентраций элемента: центральные пачки мощных пластов — мощные пласты в целом — контактные пачки мощных пластов — маломощные угольные пласты — тонкие угольные пропластки — угольные включения. Существование такого ряда для германия уже было отмечено автором (Юдович, 1963); примерно об этом же не раз писали и раньше (Aubrey, 1958; Травин, 1960), и позднее (Минчев, Ескенази, 1966; Павлов, 1967).

Несомненно, фактор повышенной удельной поверхности включений играет важную роль, однако он объясняет не все.

Казалось бы, конец ряда обогащения можно еще более детализировать: ... — крупные стволы — мелкие включения. В частности, А.В.Павлов (1967) не сомневается в том, что рассеянная, очень мелкая органика должна быть еще богаче примесями, чем угольные включения. Однако это предположение опровергается простым расчетом.

Пусть в породе содержится 0.7% органического углерода (кларковое содержание), представленного углефицированной органикой. Это даст около 1% органического вещества на породу. Более того, предположим, что это вещество содержит 0.5% германия. Тогда в породе должно содержаться 0.005% германия, т.е. в 25 раз выше кларка. В действительности этого не наблюдается. При экстраполировании ряда наблюдается, что наиболее крупные углефицированные стволы заметно богаче примесями, чем мелкие включения. Прямую зависимость между степенью обогащения и размером включения, предсказанную А.Б.Травиным (1961), мы действительно наблюдали, но лишь для включений умеренных размеров: 1–5 и 10–15 см (Юдович, 1968, стр.65). Самые крупные стволы из этой закономерности выпадают.

Как видно из табл.12,13, целый ряд элементов нередко не обогащает включения по сравнению с пластами или даже дефицитен для включений. Иногда эти же элементы дефицитны и для контактных зон пластов, например медь, барий, стронций (Юдович, 1965), но встречаются элементы, достигающие максимума именно в контактных зонах и тонких пластах, а не во включениях (Юдович, 1966, табл.4,5).

При несомненном значительном сходстве между изолированным включением и тонким угольным пластом (высокая удельная поверхность) принципиальное различие между ними заключается в том, что органическое вещество любого тонкого пласта проходило стадию разложения в торфянике, а изолированная древесина захоронялась, минуя торфяник.

Изолированное залегание создает лучшие условия для сорбции элементов из растворов. Торфяник представляет собой в целом водоупор.



После захоронения в него не смогут проникать грунтовые воды, наоборот, происходит выжимание кислых торфяных вод к контактам торфяного пласта с почвой и кровлей (Юдович, 1965, стр.137). Напротив, во вмещающих породах длительное время после захоронения может происходить фильтрация растворов. После затухания фильтрационных процессов еще долгое время может функционировать механизм диффузии в поровом растворе. Следовательно, взаимодействие обломка древесины с растворенными элементами является здесь гораздо более длительным, чем для древесины, погребенной в торфянике (будущие витрены). Этому фактору (длительность процесса сорбции) большое значение придавал А.Б.Травин (1960). П.Зубовик и его сотрудники (Zubovic et al., 1961) также указывают, что разложение древесины в изолированном залегании происходит медленнее, чем в торфянике, и это благоприятствует процессам прочной сорбции элементов из растворов.

Важное значение, по мнению этих авторов, имеет окислительно-восстановительный потенциал среды, от которого зависит поведение в растворах элементов с переменной валентностью — наиболее характерных для включений. Названные авторы главное различие в условиях обогащения элементами угольных пластов и угольных включений видят в разнице редокс-потенциала среды. В торфяном болоте многие элементы с переменной валентностью восстанавливаются, что приводит к двум результатам. Во-первых, некоторые элементы в низких степенях окисления становятся малоподвижными ( $Co^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$ ) и потому исключаются из сорбционных процессов. Во-вторых, для ионов с большим зарядом комплексные соединения с органическим веществом при прочих равных условиях являются более прочными. Поэтому авторы полагают, что такие элементы, как хром, ванадий, титан, германий, молибден в условиях более высокого окислительного потенциала во вмещающих породах, чем в торфяном болоте, дадут и более устойчивые комплексные соединения с органическим веществом включений. Последнее соотношение кажется нам несколько умозрительным: в непосредственной близости от разлагающейся древесины среда должна быть все-таки восстановительной. Этот контраст и создает геохимический барьер, способствующий интенсивному стягиванию элементов к включению.

Наконец, есть основания думать, что особенности среды захоронения древесины порождают и определенную биохимическую специфику их превращений. Возможно, что при этом возникают какие-то промежуточные вещества, либо обладающие повышенной сорбционной способностью, либо катализирующие процесс сорбции. Не исключено, что различные



генерации гелифицированного вещества лигнитов, описанные Н.Г. Железновой (1967), обладают различными сорбционными свойствами. Причина специфики биохимических превращений изолированной древесины коренится в том, что она, во-первых, гораздо быстрее захороняется и, во-вторых, попадает в щелочную среду, а не в кислую. Быстрое захоронение приводит к появлению анаэробных условий, при которых углефицирующаяся древесина приобретает восстановленный характер. А.Б.Травин (1960) придавал этому фактору большое значение. К тому же результату должна приводить и щелочная среда, которая характерна для большинства природных грунтовых вод на умеренных глубинах. Деятельность аэробных организмов в щелочной среде подавляется, и функционируют лишь анаэробы-восстановители. Это положение выдвигалось еще М.Тэйлором (Taylor, 1926).

**Второстепенные факторы.** Имеются определенные региональные вариации содержания элементов во включениях. Эти вариации могут, по-видимому, объясняться различием геохимического фона различных провинций, а также в ряде случаев — проявлениями наложенных процессов. Включения из мезозойских отложений ГДР anomalно богаты свинцом, цинком, оловом, медью (Leutwein, Rösler, 1956); включения из мезозойских толщ плато Колорадо (США) выделяются богатством урана; девонские включения Тимана сильно обогащены церием, медью и марганцем (Кочетков, 1966), для юрских включений Южно-Якутского бассейна характерен ниобий (Павлов, 1967) и т.д.

Помимо региональных вариаций наблюдается весьма сильная изменчивость в пределах отдельных регионов. Эта изменчивость может быть разделена на четыре уровня, или порядка.

**Первый порядок** — колебания содержаний в материале из однотипных вмещающих пород, но имеющих различную стратиграфическую принадлежность (Павлов, 1967; Юдович, 1966). Эта изменчивость может объясняться сменой фациальных обстановок седиментации по разрезу или разницей состава пород-источников питания в разных интервалах разреза. Например, по данным В.В.Богданова (1965), отложения дельтовых фаций характеризуются повышенными кларками элементов-примесей по сравнению с прочими фациями.

**Второй порядок** — колебания содержаний в материале из разновозрастных, но разнотипных пород, например из песков и глин (Юдович, 1968; Юдович, Степанов, Юдина, 1972; Азизов, 1965). Эти колебания обусловлены резкой разницей геохимического фона песчаных и глинистых пород, о чем мы уже говорили в разделе о влиянии вмещающих пород на состав органической массы включений.



Третий порядок - колебания содержаний в материале из одинаковых пород, например из одного пласта песчаника. Эти колебания могут вызываться разницей свойств самих древесин, в частности, - различной степенью гелификации тканей (Юдович, 1968, стр. 63). Несомненно такие первичные свойства древесины, как содержание в ней лигнина, смол, восков, толщина коры, стойкость к разложению, влияют на характер ее превращений и, следовательно, - на содержание элементов. Однако на данном этапе изучения полнее раскрыть эти вопросы не представляется возможным. Некоторые наши наблюдения, подтверждения которым можно увидеть в данных Т.М.Стадниченко и сотр. (Stadnichenko et al., 1953), свидетельствуют о большем обогащении элементами корней по сравнению с пнями. С.Тиссен (1954) отмечает, что и у живых растений корни богаче германием, чем другие части.

Четвертый порядок - колебания содержаний элементов в совершенно идентичных включениях, залегающих вблизи друг от друга, и колебания содержаний внутри данного (достаточно крупного) включения. Эти колебания могут объясняться фильтрационными и диффузионными эффектами, подробно разобранными в следующем разделе.

#### О МЕХАНИЗМЕ И ВРЕМЕНИ РЕДКОМЕТАЛЬНОГО ОБОГАЩЕНИЯ УГОЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ<sup>1</sup>

В настоящее время никто не сомневается в том, что обогащение угольных включений редкими элементами было постседиментационным. Поскольку ни один из мыслимых «автономных» процессов (уменьшение объема древесин, сопровождающееся повышением доли зольной части; обогащение за счет селективного выщелачивания золы и пр.) нельзя считать достаточным, условие привноса элементов извне является обязательным. Элементы поступали к захороненной древесине из природных растворов, а затем извлекались из них путем сорбции органическим веществом древесин.

К сожалению, о самом процессе сорбции известно немного. Установлено лишь, что древесный торф является наилучшим сорбентом германия среди других видов торфа. В экспериментах С.М.Манской и сотр.

---

<sup>1</sup> В работе над этой главой принял участие И.В.Рязанов (Печорская геофизическая экспедиция, г.Воркута).

(1961) существенно древесный торф сорбировал до 185 г/т германия, что при зольности торфа 7.31% составит около 0.25% на золу. Это содержание для угольных включений является совершенно обычным (см. табл.8). С.М.Манская и Т.В.Дроздова (1964) в результате обширных исследований пришли к выводу, что, в лигнитах и углефицированной древесине германий может быть связан с ароматическими структурами типа пирокатехина" (стр.199). Далее они отмечают: "получение комплексов германия с фенольными соединениями пирокатехинского типа позволяет предположить связь германия с хинонной формой гуминовых кислот" (стр.200). В отношении ванадия и молибдена они также допускают связь с органическим веществом в виде комплексов с фенольными соединениями.

В лабораторных экспериментах используются очень концентрированные растворы элементов. В упомянутых опытах концентрация германия в растворе составляла 10 мг в 500 мл, или  $2 \cdot 10^{-2}$  г/л, что в миллион раз больше, чем концентрация германия в речных водах. Сорбция заканчивается очень быстро – за несколько часов. Параметры процесса сорбции примесей в природных условиях из весьма разбавленных растворов неизвестны, но есть основания думать, что длительность сорбции определялась не кинетикой самого процесса, как в условиях статического эксперимента, а скоростью поступления растворенных элементов в зону реакции.

Миграция вещества в осадочной оболочке протекает преимущественно двумя путями: механическим (фильтрация) и молекулярным (диффузия). Смешанный фильтрационно-диффузионный механизм имеет место при конвективной диффузии.

Для дальнейшего рассмотрения необходимо сделать ряд допущений, упрощающих реальную обстановку в недрах. Во-первых, будем рассматривать только стационарные процессы, т.е. не будем учитывать изменения со временем (в литогенезе) физических свойств осадочных пород. Во-вторых, полностью пренебрежем такими осложнениями, как сорбция компонента на путях миграции, ионный обмен, осмотический перенос растворителя и пр. Наконец, не будем принимать в расчет влияние на кинетику сорбции температурного фактора и емкости адсорбционного поглощения.

Случай сквозной фильтрации. Ламинарный поток подземных вод фильтруется через угольное включение заданной конфигурации. Математической моделью сквозной фильтрации является уравнение непрерывности

$$-\operatorname{div}(c\bar{u}) - v = \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (I)$$



где  $c, u$  – концентрация растворенного компонента и скорость его сорбции;  $\vec{u}$  – вектор линейной скорости фильтрующегося потока. Для решения этого уравнения требуется задать граничные условия. Пусть концентрация металла в растворе равна  $C_0$ , пористость вмещающих пород –  $n$ ; тогда изменение концентрации металла с расстоянием  $x$  от поверхности включения найдем, приняв для самой поверхности условия  $x = 0, c = nC_0$  :

$$nC_0 - c(x) = nC_0 \left(1 - e^{-\frac{kx}{u}}\right). \quad (2)$$

В этом уравнении  $k$  – константа скорости сорбции, а величина  $\frac{x}{u}$  определяет длительность миграции растворенного металла внутри включения до момента его полной сорбции. Количество металла, сорбированного на поверхности  $S$  в функции времени  $t$ , будет:

$$\frac{\delta q}{\delta t} = nC_0 u \rho_0 S, \quad (3)$$

где  $\rho_0$  – плотность раствора. Отсюда нетрудно найти время  $\tau$ , необходимое для сорбции заданного количества металла во включении с объемом  $V$  и постоянным сечением  $S$  :

$$\tau = \frac{Q}{nC_0} \cdot \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{V}{uS}, \quad (4)$$

где  $\rho$  – плотность угольного включения с пористостью, равной  $n$ ;  $Q$  – заданная весовая концентрация металла во включении.

При выводе уравнений (3) и (4) нами учтено, что константа сорбции, которая может быть подсчитана по уравнению Герцифельда ( $k \approx 2.5 \cdot 10^8 \text{ год}^{-1}$  при  $t^\circ = 298^\circ \text{ K}$ ), несоизмеримо велика в сравнении со скоростью фильтрации и может считаться практически бесконечной.

Случай диффузии. Диффузия в трехмерном пространстве определяется законом Фика:

$$D \Delta c = \frac{\delta c}{\delta t}, \quad (5)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии, имеющий размерность  $\text{см}^2/\text{сек}$ . Представим для простоты угольное включение в виде сферы радиусом  $r$ , а окружающую среду – неограниченной и однородной. В начальный момент на поверхности сферы концентрация металла такая же, как в окружающей среде, и равна  $nC_0$ . Как только начинается сорбция ионов металла поверхностью включения, появится градиент концентрации и заработает механизм диффузии компонента из окружающей среды к включению. В произвольной точке среды в любой момент времени, кроме на-

чального, концентрация с растворенного компонента будет зависеть от времени и расстояния  $x$  этой точки до поверхности включения и, согласно второму закону Фика, определится через интеграл Гаусса:

$$c = nC_0 \left[ 1 - \frac{r}{x} + \frac{r}{x} \cdot \operatorname{erf} \frac{x-r}{2\sqrt{Dt}} \right]. \quad (6)$$

Воспользуемся первым законом Фика для определения скорости переноса металла к сферической поверхности с площадью  $S$ :

$$\frac{dc}{dt} = -DS \frac{\delta c}{\delta x}. \quad (7)$$

Выражения (5) и (6) позволяют найти количество  $q$  металла, сорбированного полной поверхностью включения, как функцию времени  $t$ :

$$\frac{dq}{dt} = 4\pi D r n C_0 \rho_0 \left( 1 + \frac{r}{\sqrt{\pi D t}} \right). \quad (8)$$

Поскольку мы задаемся только стационарной моделью, можно отбросить второй член в скобке, зависящий от времени  $t$ , и после интегрирования и простых преобразований найти время  $\tau$ , необходимое для сорбции заданного количества металла включением объемом  $V$ :

$$\tau = \frac{Q}{nC_0} \cdot \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{v}{4\pi D r}. \quad (9)$$

Случай конвективной диффузии. Фильтрационный поток приносит металл в сферу влияния включения, после чего он попадает на реагирующую поверхность путем диффузии. В этом случае уравнение массопереноса принимает вид

$$D\Delta c = -\frac{c}{t} + \operatorname{div}(cu). \quad (10)$$

Уравнение (10) простого решения не имеет. Здесь необходимо, во-первых, допускать стационарность процесса ( $\frac{\delta c}{\delta t} = 0$ ) и, во-вторых, использовать приближенные выражения, описывающие распределение скоростей фильтрационного потока вблизи поверхности включения. Для случая сферического включения количество  $q$  металла, сорбированного на его поверхности в функции времени, можно найти, согласно В.С.Голубеву и А.А.Гарибянцу (1968), по уравнению

$$\frac{dq}{dt} = 7.9 n C_0 \rho_0 D^{2/3} u^{1/3} r_0^{4/3}. \quad (11)$$



Отсюда длительность накопления заданного количества  $Q$  металла в объеме  $V$  равна

$$\tau = \frac{Q}{\pi C_0} \cdot \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{V}{7.9 D^{2/3} u^{1/3} T_0^{4/3}} \quad (12)$$

Интересно отметить, что для всех трех моделей время накопления заданного количества металла во включении пропорционально объему включения. Получается, что чем мельче включение, тем быстрее оно собирает заданное количество металла.

Рассмотренные модели с геологической стороны далеко неравноценны. Прежде всего механизм сквозной фильтрации, по-видимому, плохо согласуется с природой углефикации древесины. Трудно представить, как в условиях постоянного тока воды и связанного с ним вымывания органического вещества из древесины может осуществляться процесс углефикации. Прогрессивная гелификация клеточных стенок должна приводить к исчезновению каналов фильтрации, а через гелифицированную массу фильтрация едва ли возможна. Если сквозная фильтрация в природе имела место, то она приводила скорее всего к минерализации захороненных древесин. Но, как известно, минерализованные древесины в отличие от углефицированных редких элементов не содержат, за исключением стронция, марганца, мышьяка, изоморфно входящих в состав минералов-заполнителей (карбонатов, сульфидов).

Диффузионный механизм представляется более реальным. Выбор моделей — либо полной диффузии, либо смешанного механизма конвективной диффузии — зависит от соотношения скоростей фильтрации подземных вод и скоростей диффузии. Если скорости фильтрации велики, диффузия подавлена и будет протекать только в непосредственной близости от поверхности включения; при малых скоростях фильтрации имеет место чисто диффузионный массоперенос.

Для суждения о механизме массопереноса используется безразмерная величина (гидродинамический критерий подобия Пекле), которая определяется отношением скорости фильтрации к коэффициенту диффузии и зависит от коэффициента водопроницаемости ( $k_{пр}, \text{см}^2$ ):

$$Pe = \frac{u \sqrt{k_{пр}}}{D} \quad (13)$$

Величины критерия Пекле ( $Pe$ ), большие единицы, указывают на преобладание фильтрации с подчиненной ролью диффузии; при  $Pe < 0.01$  массоперенос осуществляется путем диффузии; значения  $Pe$  в интервале  $0.01-1.0$  характеризуют процесс конвективной диффузии.

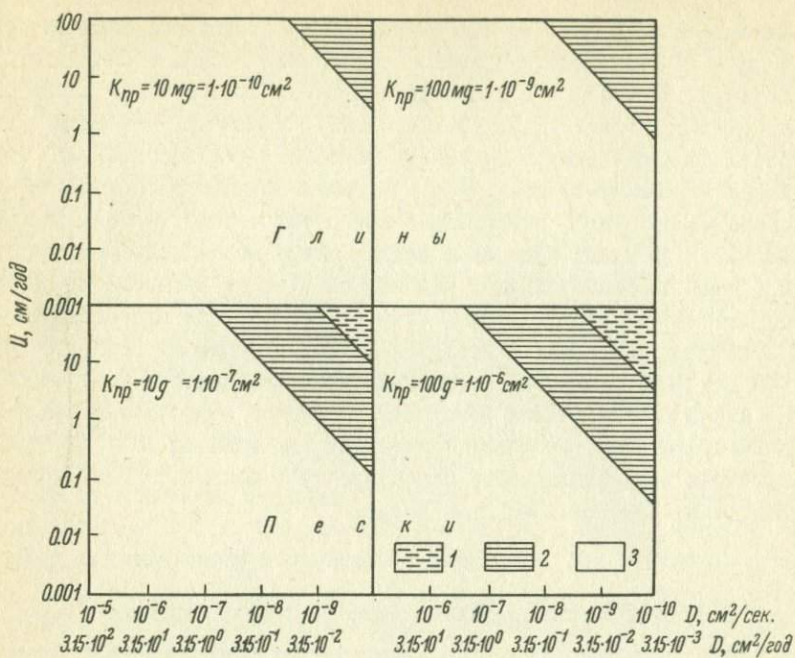


Рис. 9. Характеристика механизма массопереноса в зависимости от коэффициентов проницаемости ( $K_{пр}$ ), диффузии ( $D$ ), и скорости фильтрации ( $u$ ).

1 - область фильтрации ( $Pe > 1$ ); 2 - область конвективной диффузии ( $0.01 < Pe < 1$ ); 3 - область диффузии ( $Pe < 0.01$ ). Расчеты И.В.Рязанова.

На рис. 9 представлены результаты расчета критерия Пекле для глинистых проницаемых пород ( $K_{пр} = 10-100$  мд) и для высокопроницаемых песчаных пород ( $K_{пр} = 10-100$  д) при наборе значений коэффициентов диффузии  $D$  и скоростей фильтрации  $u$  в пределах пяти порядков, что должно охватывать большинство реальных ситуаций. Оказывается, чисто фильтрационный механизм обогачения включений действительно совершенно нехарактерен: в глинах он вообще невозможен, а в песках может проявиться лишь при очень высоких скоростях фильтрации, исчисляющихся десятками сантиметров в год. Конвективная диффузия в глинах также практически исключается - она требует чересчур больших скоростей фильтрации. Но для песчаных пород с этим механизмом приходится считаться.

Более конкретный вывод требует знания реальных скоростей фильтрации растворов и коэффициентов диффузии ионов в поровых растворах.



К сожалению, оказывается, что оценки интересующих нас величин страдают крайней неопределенностью. В частности, вопрос о скоростях фильтрации пластовых вод является предметом ожесточенной дискуссии между гидрогеологами. А.Е.Гуревич (1969), например, утверждает, что скорости движения минерализованных подземных вод порядка I-10 см/год являются нереальными, поскольку при таких режимах из пород была бы вынесена масса солей, превышающая вес самих пород. Он подчеркивает также, что при малых напорах в недрах имеют место скорости фильтрации, намного более низкие, чем это следует из расчетов по закону Дарси; по мнению этого автора, скорости фильтрации минерализованных подземных вод лежат в пределах  $10^{-4}$ - $10^{-2}$  см/год. Если это верно, то для нашего случая, когда включения находятся в зоне свободного (или в верхней части зоны затрудненного) водообмена, реальными должны считаться скорости фильтрации, не меньшие  $10^{-2}$  см/год. Аналогичная неопределенность существует и в вопросе о коэффициентах диффузии веществ в поровых водах.

Т а б л и ц а 14

Коэффициенты диффузии в воде и горных породах

Вещество	Среда	$D$ , см <sup>2</sup> /сек.	Литературный источник
Газы	Вода	$1-2 \cdot 10^{-5}$	В.А.Соколов, 1965
Метан	Осадочные горные породы	$10^{-3}-10^{-9}$	То же
Многоязарядные ионы основных радиоактивных семейств	Вода	$5-8.8 \cdot 10^{-6}$	Э.А.Мелвин-Хьюз, 1962
Азотнокислый свинец	Горная порода с пористостью 2%	$1.3 \cdot 10^{-6}$ $7.6 \cdot 10^{-9}$	А.С.Лапухов (цит. по: Коржинский, 1969)
Хлористый кальций	Влажная моренная глина	$10^{-6}$	И.А.Брилинг (цит. по: Голубев, Гарибянц, 1968)
Хлористый рубидий	Неполностью увлажненный каолин	$1.2-5.7 \cdot 10^{-9}$	С.Д.Эванс и др.

В табл.14 приведены некоторые данные экспериментов. Насколько можно судить по данным таблицы, величины коэффициентов диффузии водонасыщенных горных пород должны укладываться в интервале  $10^{-6}$ - $10^{-9}$  см<sup>2</sup>/сек.

Для оценки длительности процесса ограничимся германием как наиболее характерным элементом угольных включений. Есть все основания думать, что выводы, полученные для него, будут справедливы и для других элементов. Содержание германия в золах включений разных регионов сильно колеблется, достигая иногда 5-7%, но подавляющее число анализов дает не более 0.3% германия в золе (см. табл.8). Примем для расчетов значение 0.1%, что при средней зольности включений 10% даст 0.01% на угольную массу. Угольные включения с таким содержанием германия имеют обычно степень метаморфизма не выше Б<sub>3</sub> или Д. Пористость вмещающих пород будем считать равной 35%, что отвечает средней пористости мезокайнозойских отложений в интервале глубин до 1000 м. Пусть угольное включение имеет условную форму кубика со стороной 1 см или равновеликой ему сферы с радиусом 0.62 см. При уд.в. 1.4 г/см<sup>3</sup> объемный вес включения составит 1.4 г. Тогда во включении за время  $\tau$  должно накопиться количество германия  $Q = 1.4 \cdot 10^{-4}$  г. Для простоты расчетов не будем учитывать изменения объема включения по мере углефикации. Эти допущения оправданы тем, что при незнании важнейших параметров процесса ( $u, D$ ) "точность", достигнутая учетом усадки, удельного веса воды, формы включения, извилистости поровых каналов и пр., совершенно фиктивна, и стремиться к ней нет никакого смысла.

Какова концентрация германия в поровых растворах? Согласно А.П.Виноградову (1967), содержание германия в морских водах составляет около  $6 \cdot 10^{-8}$ , а в речных - около  $2 \cdot 10^{-8}$  г/л. По имеющимся крайне отрывочным данным (табл.15), содержания германия в подземных водах на глубинах, отвечающих распространению углей бурогоугольной стадии, заметно выше, чем в поверхностных водах, причем степень обогащения может достигнуть двух-трех порядков. Данные табл.15 заставляют учесть в расчетах не только "кларковую" концентрацию германия в водах, имеющую порядок  $10^{-8}$  г/л, но и повышенную по крайней мере в 100 раз.

Прежде всего оценим сравнительную интенсивность наиболее вероятных механизмов обогащения - диффузии и конвективной диффузии. Расчеты, выполненные для кларковой концентрации германия в водах, сведены в табл.16. Параметры  $u$  и  $D$  конвективной диффузии подобраны для случая высоко проницаемой песчаной породы ( $\kappa_{пр} = 100$  д).

Как видно из таблицы, механизм диффузии обеспечивает накопление высоких концентраций германия в сроки, вполне согласующиеся со здравым смыслом. По-видимому, наиболее реальна оценка длительности процесса при коэффициенте диффузии порядка  $10^{-8} - 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/сек., сог-



## Германий в подземных водах

Воды	Район	Содержание германия	Литературный источник
Шахтные	Кизеловский бассейн	$1.5 \text{ мг/м}^3$ ( $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$ )	В.М.Ершов, А.И.Щеглова, 1958
	Не указан	До $3 \text{ мг/м}^3$ ( $3 \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$ )	И.П.Ломашов, Б.И.Лосев, 1962, стр. 157
Нефтяные	Западная Туркмения	$0.5 \cdot 10^{-3} \text{ мг/л}$ ( $5 \cdot 10^{-7} \text{ г/л}$ )	В.А.Кротова, 1969, стр. 110
Соленые воды и весьма слабые рассолы	Западная Сибирь	$0.14-0.08 \text{ мг/л}$ ( $1.4-0.8 \cdot 10^{-4} \text{ г/л}$ )	А.Э.Конторович, 1963

Оценка длительности  $\tau$ ,  
обогащения угольного включения германием

Диффузия		Конвективная диффузия		
D $\text{см}^2/\text{сек.}$	$\tau$ , млн лет	D $\text{см}^2/\text{сек.}$	u, см/год	$\tau$ , млн лет
$10^{-7}$	0.27	$10^{-8}$	10	2.36
$10^{-8}$	2.7	$10^{-9}$	10	7.5
$10^{-9}$	27	$10^{-9}$	1	15.5

П р и м е ч а н и е. Расчетные данные:  $Q = 1.4 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_0 = 6 \cdot 10^{11}$  г/г;  $\rho = 1.4$ ,  $\rho_0 = 1.0$  г/см<sup>3</sup>;  $n = 0.35$ ,  $r = 0.62$  см,  $V = 1$  см<sup>3</sup>,  $S = 1$  см<sup>2</sup>.

ласно которой для обогащения включения требуется от 3 до 30 млн лет. Оценка времени для смешанного механизма конвективной диффузии, как следовало ожидать, определяется самой медленной стадией процесса - диффузией - для принятых сравнительно высоких скоростей фильтрации.

Теперь выясним, насколько может измениться результат - длительность диффузионного процесса обогащения - при изменении исходных расчетных данных. Во-первых, кроме концентрации металла во включении 0.01% будем рассматривать "низкую" - 0.005%, "высокую" - 0.03% и "ураганную" - 0.3%. Во-вторых, будем менять пористость среды:

кроме величины 35% будем рассматривать значения 30, 20 и 5%. В этом случае набор коэффициентов диффузии в пределах трех порядков должен грубо отражать изменение условий в недрах по мере погружения толщ. При погружении должны убывать пористость и влажность, что ослабляет диффузию; одновременно растет температура — это ускоряет диффузию. Количественная зависимость величины  $D$  от влажности и пористости неизвестна; что касается температуры, то повышение ее на  $50^{\circ}$  должно повысить коэффициент диффузии примерно втрое (Коржинский, 1969, стр.99). В-третьих, кроме вод с кларковым содержанием германия рассмотрим обогащенные германием пластовые воды, где его в 100 раз больше, чем в морской воде. Наконец, рассмотрим включение несколько более крупное, объемом  $5 \text{ см}^3$ . Результаты расчетов сведены в табл.17.

Прежде всего отбрасываем явно завышенные результаты, противоречащие здравому смыслу. Оказывается, концентрации германия порядка 1–3% в золе не могут накапливаться включениями при пористости среды ниже 20% и малых коэффициентах диффузии порядка  $10^{-8}$ ,  $10^{-9}$ , для этого потребовалось бы неправдоподобно много времени. Однако при повышенных содержаниях германия в водах этот процесс становится совершенно реальным, т.е. процессу обогащения включений не могут помешать ни низкая пористость среды, ни малые значения коэффициентов диффузии: во всех случаях получаются оценки времени, не противоречащие здравому смыслу (первые миллионы или первые десятки миллионов лет). Что касается «низких» концентраций германия (порядка 0.05% в золе), то они «успевают» накопиться даже при неблагоприятных условиях. Таким образом, данные табл.17 ясно показывают энергичность диффузионного механизма: он обеспечивает резкое обогащение включений металлами по сравнению с фоном при обычных условиях, а длительность этого процесса может составлять от немногих тысяч лет до первых десятков миллионов лет и зависит от множества факторов, которые в совокупности определяют физико-химическую обстановку недр. Более того, расчеты в таблице позволяют сделать обратное заключение и считать, что процессы обогащения включений вряд ли протекали при таких благоприятных условиях, как высокая пористость среды, сравнительно высокие коэффициенты диффузии (порядка  $10^{-7}$ ) или резко повышенные содержания германия в поровых водах. Иначе при меры «ураганных» содержаний германия во включениях (порядка 3–7% на золу) встречались бы, вероятно, чаще, чем это имеет место на самом деле.



Таблица 17

Длительность обогащения включений германием по механизму диффузии при различных параметрах процесса (в млн лет)

Исходные данные:  $V = 5 \text{ см}^3$ ,  $z = 1.06 \text{ см}$

$D$ , $\text{см}^2/\text{сек.}$	Концентрация германия в воде (в г/л) и во включениях (в %)							
	$6 \cdot 10^{-8}$ г/л				$6 \cdot 10^{-6}$ г/л			
	0.005%	0.010%	0.03%	0.3%	0.005%	0.010%	0.03%	0.3%
	Комнатная температура							
			Пористость среды 30%					
$10^{-7}$	0.155	0.310	0.925	0.95	0.002	0.003	0.009	0.093
$10^{-8}$	1.55	3.10	9.25	(92.5)	0.016	0.031	0.093	0.925
$10^{-9}$	15.5	31.0	(92.5)	(925)	0.155	0.310	0.925	9.25
			Пористость среды 20%					
$10^{-7}$	0.230	0.460	1.39	13.9	0.002	0.005	0.014	0.139
$10^{-8}$	2.30	4.60	13.9	(139)	0.023	0.046	0.139	1.39
$10^{-9}$	23.0	46.0	(139.0)	(1390)	0.23	0.460	1.39	13.9
			Пористость среды 5%					
$10^{-7}$	0.925	1.85	5.55	(55.5)	0.009	0.019	0.055	0.555
$10^{-8}$	9.25	18.5	(55.5)	(555)	0.093	0.185	0.555	5.55
$10^{-9}$	(92.5)	(185)	(555)	(5550)	0.925	1.85	5.55	(55.5)
			Температура 50-70°					
			Пористость среды 20%					
$10^{-7}$	0.077	0.155	0.460	4.60	0.001	0.002	0.005	0.046
$10^{-8}$	0.77	1.55	4.60	(46.0)	0.008	0.016	0.046	0.46
$10^{-9}$	7.7	15.5	(46.0)	(460)	0.077	0.155	0.460	4.6
			Пористость среды 5%					
$10^{-7}$	0.31	0.615	1.85	18.5	0.003	0.006	0.019	0.185
$10^{-8}$	3.10	6.15	18.5	(185)	0.031	0.062	0.185	1.85
$10^{-9}$	31.0	(61.5)	(185)	(1850)	0.310	0.615	1.85	18.5

Примечание. В скобках - сомнительные и недостоверные результаты.

Если развитые здесь представления отвечают действительности, в природе должны наблюдаться эффекты, являющиеся необходимым следствием из теории.

Эффект неравномерности обогащения включений. В стволе, захороненном в песчаном пласте, часть его, которая обращена к фильтрующемуся потоку, должна быть более обогащена металлом по сравнению с противоположной частью (рис.10,б). Наличие этого эффекта будет указывать на то, что скорости фильтрации были достаточно большими, а коэффициенты диффузии – малыми, поэтому обогащение проходило по механизму конвективной диффузии. Если скорости фильтрации были очень значительны, то возможно образование серповидных, обогащенных металлами участков – структур облекания, напоминающих известные «рудные роллы». Эффект неравномерности обогащения может проявить себя и при чистом механизме диффузии, например в песчаном пласте с включениями, ограниченном сверху и снизу глинистыми водоупорами, или, наоборот, – в пласте глин с включениями, подстилаемом и перекрываемом песчаными пластами. Ясно, что в такой среде сильно затруднена межпластовая диффузия и должна преобладать латеральная диффузия. Тогда окажется, что ресурс элементов в горизонтальном направлении гораздо выше, чем в вертикальном, и осевая зона захороненного ствола обогатится у обоих концов ствола сильнее, чем в его середине (рис.10,а). По-видимому, именно этот эффект неравномерности наблюдался Д.Минчевым и Гр.Ескенази (1969), изучавшими крупный витреновый ствол длиной 3.5 м, поперечником 15 см. Содержание германия падает от периферии ствола к центру (2942 → 1703 → 1086 г/т), одновременно убывает зольность (22.7 → 17.7%).

Можно не сомневаться в том, что латеральная диффузия, особенно в глинистых породах, чрезвычайно широко развита; об этом свидетельствуют факты постоянного обогащения включений из глин элементами-примесями. В частности, германий заметно обогащает включения в глинах по сравнению с включениями из песков (Юдович, 1968, стр.63).

Эффект «конкуренции». В скоплении угольных включений, например в пределах отдельных косых серий в песках (см.рис.5), внешние включения могут оказаться богаче, чем внутренние (рис.10,в). Это является следствием частичного перекрытия диффузионных потоков, направленных к отдельным включениям и «конкуренции» между ними. Быть может, в этом и состоит объяснение замеченной И.Брегером и М.Дьюлом (1958) неоднородности обогащения ураном углефицированных остатков древесины, залегающих в отложениях плато Колорадо в непосредственной близости друг от друга. Это объяснение не требует предположе-



ния о существовании „локальных путей” перемещения урансодержащих растворов”. Эффект „конкуренции” возникает только при явном преобладании механизма диффузии. Если же скорости фильтрации велики, эффект будет подавлен. На рис. 11, а, б показаны детали обнажений с угольными включениями по р. Чаакыйя в Приякутском районе. Видно, что ожидаемый эффект, по крайней мере частично, действительно наблюдается.

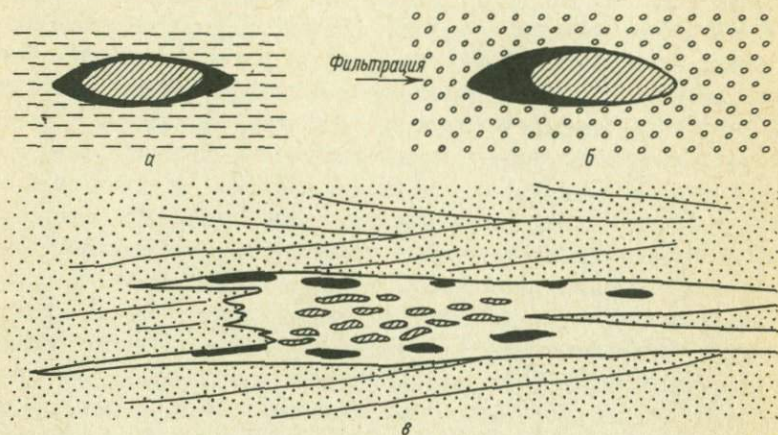


Рис. 10. Предполагаемые фильтрационные и диффузионные эффекты распределения концентраций сорбированного элемента.

а - обогащение периферии ствола в пласте глин (влияние латеральной диффузии); б - асимметричное обогащение периферии ствола в песках (влияние фильтрации); в - относительное обогащение внешних включений в скоплении по сравнению с внутренними (результат частичного или полного перекрытия „сфер влияния” отдельных включений).

Все изложенное позволяет сделать некоторые выводы.

I. В результате теоретического рассмотрения механизма обогащения угольных включений элементами-примесями удалось показать, что наиболее реальными механизмами могут быть только два - чисто диффузионный и смешанный (конвективная диффузия). Из них в природе, по-видимому, преобладает первый: для протекания конвективной диффузии требуются высокие скорости фильтрации, которые вряд ли часто реализуются в условиях недр, на глубинах, отвечающих буроугольной стадии метаморфизма. Механизм обогащения путем сквозной фильтрации считается нереальным.

2. Высокие концентрации элементов-примесей в угольных включениях, в 10-100 раз превышающие их кларки во вмещающих породах, вполне обеспечиваются диффузионным механизмом обогащения при кларковых содержаниях элементов в подземных водах и наиболее вероятных физических параметрах вмещающих пород (проницаемости в пределах  $10^{-2}$ - $10^2$  д, пористости - 5-35%, температурах - 0-70°C, коэффициентах диффузии -  $10^{-7}$ - $10^{-9}$  см<sup>2</sup>/сек.). В этих условиях процесс накопления элементов-примесей до наблюдаемых значений концентраций заканчивается за время от немногих тысячелетий до первых десятков миллионов лет. Если же подземные воды обогащены элементами-примесями, то процессы обогащения включений протекают особенно интенсивно и осуществляются при самых неблагоприятных физических параметрах недр.

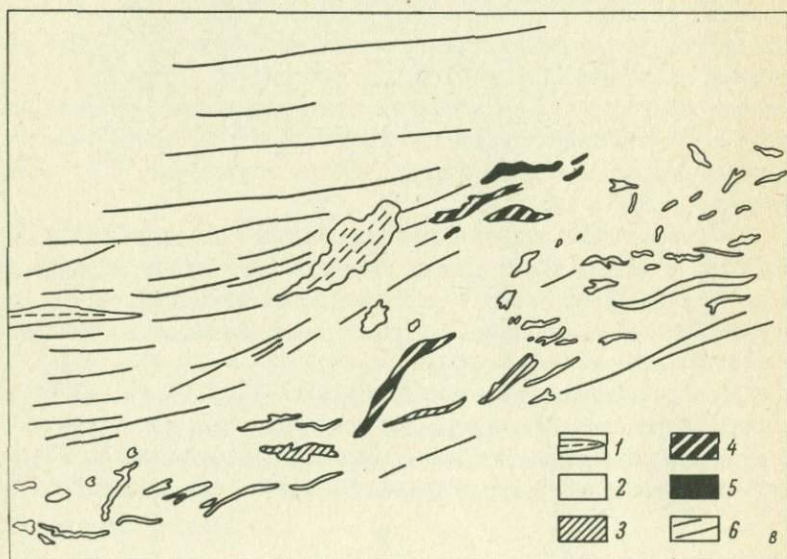
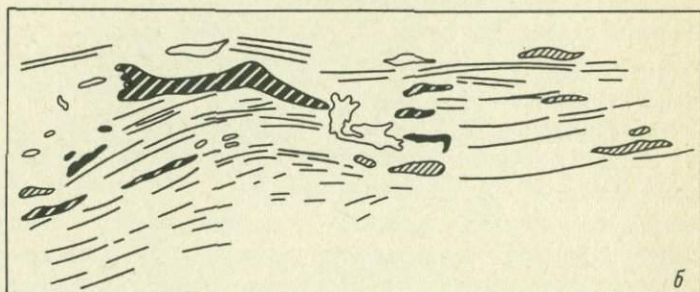
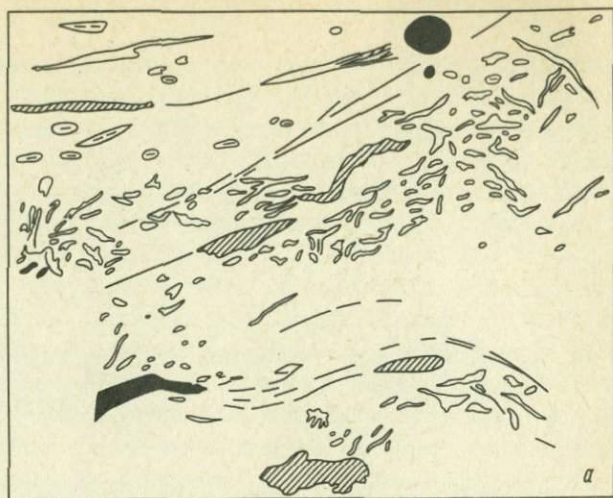
3. Правильность развитых представлений можно экспериментально проверить при опробовании угольных включений на элементы-примеси. Предсказаны определенные эффекты, которые должны наблюдаться в действительности. Одновременно наличие этих эффектов будет указывать и на механизм обогащения - чисто диффузионный или конвективно-диффузионный.

Наиболее труден вопрос о том, на каком этапе развития осадочной толщи происходит захват примесей включениями. Можно наметить лишь верхнюю и нижнюю границы этого процесса.

Нижняя (по времени) граница - это стадия раннего диагенеза, сразу после погребения древесины под осадками. Исследования молодых бурых углей (Тараканова, 1962) показали, что захват германия древесными остатками начинается уже на очень ранних стадиях гелификации растительных тканей. Однако создается впечатление, что одного времени диагенеза недостаточно для обогащения включений. Об этом говорит бедность примесями слаболигнитизированных древесин, захороненных в отложениях кайнозоя на небольших глубинах. Верхняя (по времени) граница - конец стадии раннего катагенеза, т.е. переход от бурых углей к каменным.

Накоплено много данных о том, что в процессе углефикации органическое вещество углей теряет свои активные функциональные группы и утрачивает способность к химическому взаимодействию с растворенными металлами. Таким образом, период возможного поглощения элементов включениями совпадает с интервалом времени, в течение которого древесина превращается в зрелый бурый уголь (диагенез-ранний катагенез). Очевидно, для каждого района это время будет совершенно различным, поскольку скорость углефикации определяется градиентом температур и давлений. При прочих равных условиях





чем более растянут во времени был процесс углефикации, тем более благоприятными были условия для обогащения включений. Не в этом ли причина гораздо большего богатства примесями включений Приякутского района (зона перехода от платформы к прогибу), чем одновозрастных включений Сангарского района (зона Предверхоаянского прогиба)? Первые углефицировались значительно медленнее, чем вторые.

Однако есть случаи позднекатагенетического (?) обогащения включений, уже претерпевших, по-видимому, значительную углефикацию. Угольные включения Колорадского плато, изученные И. Брегером и Дж. Чэндлером (Breger, Chandler, 1960), имеют триасовый и юрский возраст, тогда как уран, как полагают, был внесен в осадки не ранее, чем в позднем мелу. Очень вероятно, что к этому времени включения уже были полностью углефицированы. Из данных Г. Мюллера (Mueller, 1960) также видно, что обогащение ураном триасовых угольных включений было вызвано поздним наложенным процессом гранитизации.

Поздний процесс обогащения уже углефицированной древесины редкими элементами должен идти скорее как процесс восстановления элементов из раствора с последующим осаждением в микропорах угольного включения, чем как процесс химической сорбции. Поэтому во включениях, претерпевших очень позднее обогащение, можно встретить макроскопические выделения минералов. В частности, на Колорадском плато в ассоциации с углефицированной древесиной найдены порошковидные черные ванадиевые минералы — смесь окислов трех- и четырехвалентного ванадия (Pommer, 1957).

Что касается процесса «метаморфизма» (средний-поздний катагенез), при котором бурые угли превращаются в каменные, то, по данным И. П. Ломашова (1961), более метаморфизованные включения беднее германием. Это, в общем, согласуется с данными для углей в пластовом залежании и может объясняться потерей сорбированных элементов. По данным этого автора, частота встречи германия в угольных включениях Кузнецкого бассейна сильно зависит от степени метаморфизма; она максимальна во включениях угля марки Д (более 60%), резко убывает к марке Г (менее 40%), затем плавно убывает к углям ОС и далее почти не меняется в углях марок Т, ПА, А, оставаясь на уровне 10–15%. Правда, следует отметить, что часть включений, изученных И. П. Ломашо-

---

Рис. II. Наблюдаемое распределение концентраций германия в скоплениях угольных включений из песчаных отложений. Река Чаакыйя, Приякутский район Ленского бассейна (объяснение в тексте).

а — эффект «конкуренции» заметен; б, в — эффект неясен  
1 — катунь глины; 2 — неопробованные включения; 3 — концентрация менее 0,005%; 4 — от 0,005 до 0,01%; 5 — концентрация более 0,01%; 6 — слоистость.



вым, относится к "торфяному" типу (1А, 2А, см.табл.1). В настоящих древесинных включениях (1Б) частота встречи германия на стадии Д, как можно судить по данным табл.8, скорее всего была бы равна всем 100%, если бы порог чувствительности при определении германия составлял 0.001%.

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЕОХИМИИ УГОЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ  
ДЛЯ СТРАТИГРАФИЧЕСКИХ И ДРУГИХ ЦЕЛЕЙ

Содержание примесей в угольных включениях может дать дополнительную информацию для расчленения и сопоставления мощных немых угленосных толщ. Из данных А.В.Павлова (1967) по Южно-Якутскому бассейну видны значительные различия в геохимической характеристике ихтинской и кабактинской свит, хотя обе свиты существенно песчаные. Различия имеют и качественный, и количественный характер. Для ихтинской свиты характерны отсутствие иттрия, скандия и присутствие сурьмы, а для кабактинской свиты закономерность встречаемости элементов обратная. Хрома в ней содержится в 15 раз больше, бария - в 3 раза меньше и т.д.

В Сангарском районе Ленского бассейна существенно песчаные отложения верхней юры (чечумская серия) очень трудно отделить от песчаных отложений нижнего мела (сангарская серия). Положение осложняется тем, что граница, проводимая по данным минералогии тяжелых фракций (появление эпидота), обычно не совпадает с границей по данным спорово-пыльцевого комплекса. На основании изучения геохимии угольных включений мы установили следующее.

1. Включения из отложений чечумской серии постоянно содержат хром, галлий, молибден. Хром - "сквозной" элемент для всей угленосной толщи  $J_3 - C_{I_1}$ , но лишь во включениях верхней юры он часто дает повышенные содержания (до 0.5%). Аналогично повышенные содержания галлия характерны только для этих отложений и никогда не встречаются во включениях нижнего мела. Молибден встречен только в юрских включениях.

2. Включения из батылхской свиты нижнего мела характеризуются присутствием мышьяка, стронция, ванадия, никеля и кобальта. Первые два - "сквозные", но здесь чаще дают повышенные содержания. Более специфичны ванадий, никель и кобальт.

3. Включения из эксеняхской свиты нижнего мела характеризуются наличием свинца, титана, редких земель и ниобия. Наиболее типичен свинец, встречающийся в устойчиво высоких концентрациях.

Изучив особенности геохимии включений в эталонных разрезах, можно затем применить эти данные для расчленения и корреляции толщ неясного возраста. Однако сравниваться должны только включения из одноименных пород. Нельзя сравнивать включения из песчаников одной свиты и включения из аргиллитов другой.

Еще одно возможное применение включений - изучение тонких деталей механизма диагенеза и начального катагенеза. Резкое различие в содержаниях элементов во включениях, зависящее от вмещающей породы, указывает на огромную разницу геохимической обстановки, создающейся в глинистых и песчаных породах в период диагенеза. Этот вывод согласуется с материалами, полученными при изучении конкреций. По данным А.И.Сидоренкова, Л.Т.Кыштымовой (1966), конкрециеобразующие элементы - кальций, магний, железо и марганец - обладают резко различной подвижностью в аргиллитах, алевролитах и песчаниках. Так, железо наиболее подвижно в аргиллитах и наименее - в песчаниках. При сопоставлении распределения элементов во включениях из разных вмещающих пород открывается перспектива определения относительной подвижности не только породообразующих, но и обширной группы редких элементов. Наконец, при наличии надежных экспериментальных данных о коэффициентах диффузии в угленосных толщах, палеотемпературах, концентрациях элементов в подземных водах и некоторых других изучение угольных включений позволяет решить вопрос о продолжительности процессов углефикации, диагенеза и раннего катагенеза.

В заключение хотелось бы подчеркнуть, что данная работа - лишь первый, весьма далекий от совершенства опыт обобщения геохимических данных об угольных включениях. Обобщенные материалы крайне разнородны; в одних районах включения уже изучены довольно подробно, в других - вообще никогда не изучались. Данные разных авторов, полученные с использованием различных методик работы, нередко трудно сопоставимы или даже противоречивы. По-видимому, в ближайшие годы угольные включения, которые несут в себе важную информацию о геологических процессах, будут интенсивно изучаться. В связи с этим было бы полезно, чтобы это изучение проводилось с учетом некоторых единых методических требований.

1. Опробование включений должно быть массовым. Анализы единичных включений мало информативны вследствие разнообразия факторов, влияющих на свойства включений.

2. Опробование должно сопровождаться тщательной полевой документацией. Это понадобится при интерпретации анализов.



3. Каждая проба должна быть изучена петрографически. Без этого интерпретировать данные почти невозможно.

4. Необходимо опробование вмещающих пород как в непосредственной близости от включений, так и на разном удалении от них. Это поможет расшифровать процессы миграции химических элементов из пород во включения.

5. При лабораторном изучении включений не следует ограничиваться только данными о содержаниях элементов-примесей. Необходимы данные и о составе органической массы, и о валовом составе золы включений.

6. В комплексе лабораторных исследований следует предусмотреть определение физических свойств пород: пористости, проницаемости, влажности, электрического сопротивления. По этим данным можно приближенно оценивать фильтрационные и диффузионные характеристики среды.

7. При изучении вмещающих пород особое внимание следует уделить конкрециям. Это поможет сопоставить процессы диагенетической миграции вещества и процессы концентрирования химических элементов включениями, которые, по-видимому, продолжают и в раннем катагенезе.

ЛИТЕРАТУРА

Азизов Т.М. Некоторые особенности распределения элементов-примесей в углях Алакульского месторождения. - Изв. АН Каз.ССР, сер. геол., № 2, 1965.

Аммосов И.И. Литификация и нефтеносность. - В кн.: Петрология углей и парагенез горючих ископаемых. М., 1967.

Аммосов И.И., Горшков В.И. Взаимосвязь катагенеза и нефтегазонасности отложений Западно-Сибирской низменности. - В кн.: Рассеянные включения угля в осадочных породах. М., 1969.

Богданов В.В. Генезис микроэлементов в породах угленосной толщи. - В кн.: Материалы к IX совещанию работников геологических организаций. Вып. 7. Л., 1965.

Большаков А.П. К вопросу о роли каменных углей в процессе рудоотложения на Никитовском ртутном месторождении. - Геохимия, № 5, 1964.

Боушка В., Гонек И. О концентрации элементов-примесей в твердых каустобиолитах угольного ряда некоторых областей Чехословакии. - Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 16, 1962.

Брегер И.А., Дьял М. Органическая геохимия урана. - Матер. Междунар. конф. по мирн. исполъз. атомн. энергии, Женева, 1955, т.6, М., 1958.

Бехов В.А., Травин А.Б. О природе некоторых гагато-лигнитов севера Западно-Сибирской низменности. - Научн. тр. Днепропетр. металлург. инст., вып.47, 1962.

Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М., 1967.

Волков В.Н. О возможном сокращении мощностей пластов в ряду торф-антрацит. - Сов.геол., № 5, 1964.

Вышемирский В.С. Метаморфизм угля и нефти. Саратов, 1964.

Гапеев А.А. Твердые горючие ископаемые. М., 1949.

Голубев В.С., Гарибянц А.А. Гетерогенные процессы геохимической миграции. М., 1968.

Гуревич А.Е. Процессы миграции подземных вод, нефтей и газов. Л., 1969.

Егоров А.И., Калинин С.К. Распространение германия в углях Казахстана. - ДАН СССР, т.26, № 9, 1940.

Ершов В.М., Щеглова А.И. Германий в шахтных водах Кизеловского каменноугольного бассейна. - Геохимия, № 4, 1958.

Ескенази Гр. Редки земли и скандий в гагатните въглища от Плевенско. - Годишн. Соф. ун-т, геол.-геогр. фак., т.58, кн.1. Геология. 1965.

Железнова Н.Г. Количественная оценка степени разложения лигнитов. - Изв. вузов, Геология и разведка, № 6, 1964.

Железнова Н.Г. Различные генерации гелифицированного вещества лигнитов. - Изв. вузов, Геология и разведка, № 1, 1967.

Жемчужников Ю.А. Общая геология ископаемых углей. М., 1948.

Жемчужников Ю.А., Гинзбург А.И. Основы петрологии углей. М., 1960.



Жильцов Ю.К., Сапрыкин Ф.Я., Комарова Н.И. Формы нахождения урана в юрских песчаниках и подстилающей их коре выветривания архейских гранитов. - Сов. геол., № 11, 1965.

Сильберминц В.А., Русанов А.К., Кострикин В.М. К вопросу о распространении германия в ископаемых углях. - В кн.: Академику В.И.Вернадскому к пятидесятилетию научной деятельности. Т.1, М., 1936.

Исмаилов М.И., Плаксин А.Б., Саттаров А. Вещественный состав окаменелого дерева из Приташкентского района. - Зап. Узбекист. отд. Всесовзн. минералог. общ., вып. 16, 1964.

Конторович А.Э. Редкие и рассеянные элементы в пластовых водах нефтеносных отложений Западно-Сибирской низменности. - Литол. и полезн. ископ., № 2, 1963.

Корельский В.П., Степанов Ю.В., Кыштымова Л.Т., Юдович Я.Э. Скопление минерализованных пней деревьев-углеобразователей в пласте *c<sub>4</sub>* Воркутского месторождения. - Матер. по геол. и полезн. ископ. Северо-Вост. европ. части СССР, вып. 7, 1972.

Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности. М., 1969.

Кочетков О.С. Концентрации малых и редких металлов в биолитах из девонских отложений Среднего, Северного Тимана и полуострова Канин. - Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, 1966.

Кротова В.А. О происхождении флюидов, факторах их миграции и формировании месторождений нефти и газа в водной среде. - В кн.: Нефтепоисковые гидрогеологические критерии. Л., 1969.

Крылова Н.М., Вальц И.Э., Любер А.А., Гинзбург А.И. Основные принципы вещественно-петрографической классификации и терминологии гумусовых углей. - Тр. Лабор. геол. угля АН СССР, вып. 6, 1956.

Ларищев А.А. Первая находка гагата в Кузбассе. - Уч. зап. Томск. ун-та, № 8, 1948.

Лебедев К.К. О роли минеральных компонентов в формировании торфяных залежей. - В кн.: Генезис твердых горючих ископаемых. М., 1959.

Ломашов И.П. О некоторых закономерностях распределения германия в угленосных отложениях. - ДАН СССР, т.137, № 3, 1961.

Ломашов И.П., Лосев Б.И. Германий в ископаемых углях. М., 1962.

Мандев П. О происхождении некоторых гагатных углей в северной Болгарии. - Годишн. Соф. ун-т, биол., геол.-геогр.фак., 1960/61, т.55, кн.2, Геология, 1963.

Манская С.М., Дроздова Т.В. Геохимия органического вещества. М., 1964.

Манская С.М., Дроздова Т.В., Кравцова В.П., Тобелько К.И. К биогеохимии германия. - Геохимия, № 5, 1961.

Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Кн.1,2. М., 1962.

Минчев Д., Ескенази Гр. Германий и други элемент-примеси във въглищата от Вълчепольското находище - Източни Родопи. - Годишн. Соф. ун-т, геол.-геогр.фак., 1964/65, т.55, 1966.

Минчев Д., Ескенази Гр. Зонально распределение на германий в самостоятелни витровени фрагменти. - Списание. Бълг. геол. друж-во, год.30, кн.2, 1969.

Наливкин Д.В. Учение о фациях. Т.П. М., 1956.



Нащokin В.Д. Ископаемые древесины из меловых, третичных и четвертичных отложений Средней Сибири. М., 1968.

Никитин И.И. О германии в углистых включениях мезозойских отложений Приднепровья. - ДАН УССР, № II, 1964.

Павлов А.В. Вещественный состав золы углей некоторых районов западного Шпицбергена. - Уч. зап. НИИГА, региональн. геол., вып. 8, 1966.

Павлов А.В. Углистые включения юрско-меловых угленосных отложений Адано-Чулманского района (Южно-Якутский каменноугольный бассейн). - Литол. и полезн. ископ., № 2, 1967.

Парпарова Г.М. Изучение обугленных растительных остатков Джугуртино-Гилянского района Чечено-Ингушской АССР петрографическим методом в свете теории углеродного коэффициента. - Тр. ВНИГРИ, вып. 190, 1962.

Парпарова Г.М. Метаморфизм органического вещества мезозойских отложений Сургутского района (Западно-Сибирская низменность). - Геол. и геофиз., № 7, 1966.

Парпарова Г.М. Характеристика рассеянного органического вещества пород по данным угленепетрографических исследований. - В кн.: Генезис нефти и газа. М., 1967.

Ратнянский В.М. Германий в углях. - Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, т. 8, 1946.

Савельев В.Ф. О селеносодержащих обугленных растительных остатках из верхнемеловых осадочных пород одного района Средней Азии. - Зап. Узбекист. отд. Всесоюзн. минер. общ., вып. 16, 1964.

Семашева И.Н., Софиев И.С. О сорбционной золе угля. - ДАН СССР, т. 142, № 3, 1962.

Сидоренков А.И., Кыштымова Л.Т. О составе и закономерностях распределения карбонатных минералов в угленосной толще Муастакского месторождения Южно-Якутского бассейна. - Тр. Свердл. горн. инст., вып. 48, 1966.

Сикостель Т.А. Заросли ископаемых хвощей как показатель скорости накопления осадков. - В кн.: Значение биосферы в геологических процессах. М., 1962.

Соколов В.А. Процессы образования и миграции нефти и газа. М., 1965.

Софиев И.С., Горленко И.А., Семашева И.Н. Некоторые факты о влиянии среды осадка на свойства органических компонентов угля. - ДАН СССР, т. 152, № 2, 1963.

Степанов Ю.В. Новый метод палеогеографических реконструкций и приложение его к поискам угольных месторождений. - Третье Всесоюзн. совещ. по тв. горюч. ископ., Тезисы докл., 1967.

Степанов Ю.В. Степень метаморфизма угольных включений как показатель палеогеографических условий. - ДАН СССР, т. 184, № 6, 1969.

Степанов Ю.В. Возможности нахождения угля в центральной части Печорской депрессии (результаты применения нового метода поисков угольных месторождений в закрытых бассейнах). - В кн.: Третья научно-техническая конференция Печорского угольного бассейна. Секция геологии и геофизики. Воркута, 1970а.

Степанов Ю.В. Изучение палеогеографии и неотектоники некоторых районов европейского северо-востока угленепетрографическими методами. - В кн.: Северный Ледовитый океан и его побережье в кайнозое. Л., 1970б.

Тарканова Е.И. К вопросу о распределении германия в углях. - ДАН СССР, т. 144, № 3, 1962.

Тимофеев П.П., Боголюбова Л.И. Особенности углефикации в породах и углях Ангренского бурогоугольного месторождения. - ДАН СССР, т. 151, № 4, 1963.



Тимофеев П.П., Боголюбова Л.И. Вторичные преобразования органического вещества в различных фациальных условиях. - Литол. и полезн. ископ., № 5, 1966.

Тиссен С. Геохимические и фитобиологические связи в свете прикладной геофизики. - В кн.: Геохимические методы поисков рудных месторождений. М., 1954.

Титов Н.Г. Особенности превращения гумуса при образовании бурых и каменных углей. - Тр. Инст. горюч. ископ. АН СССР, т.2, 1948.

Ткачев Ю.А., Скиба Н.С., Бондаренко Г.Ф. Некоторые особенности распределения стронция и бария в углях Киргизии. - В кн.: Литология и полезные ископаемые осадочных образований Тянь-Шаня. Фрунзе, 1965.

Травин А.Б. Некоторые закономерности распространения германия в углях Западной Сибири. - Геол. и геоф., № 2, 1960.

Травин А.Б. О накоплении германия в углях. - Геол. и геофиз., № 4, 1961.

Узунов И. О геохимии ванадия в некоторых угольных месторождениях Болгарии. - В кн.: Карпато-Балканская геологическая ассоциация, УП Конгресс, Докл., ч.4. Секц. горюч. ископ., София, 1965.

Фрост А.В. Глины как катализаторы нефтеобразования. - Тр. Инст. горюч. ископ. АН СССР, т.2, 1948.

Чалышев В.И. Открытие ископаемых почв в пермских и триасовых отложениях. - ДАН СССР, т.182, № 2, 1968.

Чернусов Я.М. О неравномерной углефикации мезозойских углей восточного склона Среднего и Северного Урала. - В кн.: Генезис твердых горючих ископаемых. М., 1959.

Шехтман П.А. Геология Среднеазиатского нижнемезозойского угленосного бассейна. Ташкент, 1941.

Юдович Я.Э. О самостоятельном генетическом типе концентрации редких элементов. - Литол. и полезн. ископ., № 3, 1963.

Юдович Я.Э. Распределение элементов в вертикальном профиле угольных пластов. - В кн.: Материалы к IX совещанию работников лабораторий геологических организаций. Вып. 7, Л., 1965.

Юдович Я.Э. Вопросы геохимии угольных пластов и угольных включений в Прикутском районе Ленского угленосного бассейна. - Автореф. канд. дисс., Л., 1966.

Юдович Я.Э. Вопросы геохимии угольных включений. - Литол. и полезн. ископ., № 5, 1968.

Юдович Я.Э. О распределении зольности в каменных углях Алмазно-Марьевского района Донецкого бассейна. - Литол. и полезн. ископ., № 2, 1969.

Юдович Я.Э., Гольдберг Ю.И., Юшкова Г.Е., Иванова Т.И., Соколов М.Б. О полуквантовом спектральном анализе для геологических целей. - Литол. и полезн. ископ., № 5, 1970.

Юдович Я.Э., Степанов Ю.В., Юдина М.А. Геохимия угольных включений в верхнепермских отложениях Средней Печоры. - Тр. Инст. геол. Коми фил. АН СССР, вып. 12, 1972.

Юдович Я.Э., Корычева А.А., Обручников А.С., Степанов Ю.В. Средние содержания элементов-примесей в ископаемых углях. - Геохимия, № 5, 1972.

Aubrey K.V. Le germanium dans le charbon quelques uns de ses produits résiduels. - Rev. L'ind. Minérale, Spéc. Num., Juillet, 1958 (см.русск. перевод: Бюлл. ОНТИ ВИАМС, № 1, 1960).

Wiener F., Louis M. Des "charbons" d'origine marine. - Bull. de la Sos. Geol. de Trassice, ser.6, t.8, 1958.



Breger I.A. Association of Uranium with a naturally occurring coal extract. (Abstr.) - Bull. Geol. Soc. Amer., vol.66, N 12, pt.2, 1955.

Breger I.A., Chandler I.C. Extractability of humic acid from coalified logs as a guide to temperatures in Colorado Plateau sediments. - Econ. Geol., vol.55, N 5, 1960.

Breger I.A., Schopf J.M. Germanium and uranium in coalified wood from upper Devonian black shale. - Geochim. et cosmochim. acta, vol.7, N 5/6, 1955.

Breger I.A., Schopf J.M. Geochemical studies of coalified wood from Colorado Plateau coal. (Abstr.) - Bull. Geol. Soc. Amer., vol.67, N 12, pt.2, 1956.

Briggs H. Metals in coal. - Colliery Engineering, vol. 11, N 127, 1934.

Buckland F.C. Germanium in British Columbia. - West-tern. Miner and Oil Review, vol.32, N 9, 1959.

Čadek J., Macháček V., Vacl J. Príspevek ke geochemii germania a ďalších stopových prvků v hradecké časti Žitavské pánve. - Sb.Ustred. ústavy geol. Odd. geol., gv.28, 1961.

Davidson C.F., Ponsford D.R.A. On the occurrence of uranium in coals. - Min. Mag. (London), vol.91, N 5, 1954.

Dutcher R.R., Neavel R.C. Vitrinoid material from a coalified log in Cretaceous sandstone. (Abstr.). - Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, N 68, 1962.

Ergun S., Donaldson W.F., Breger I.A. Some physical and chemical properties of vitrains associated with uranium. - Fuel, vol.39, N 1, 1960.

Gawel A. Pierwiastki śladowe popiołach asfaltytów. - Roczn. Polskiego towarz. geol., vol.32, N 4, 1962.

Hallam A., Payne K.W. Germanium enrichment in lignites from Lower Lias of Dorset. - Nature, vol.181, N 4614, 1958.

Havlena V., Hurník S. Přezy ze stopy a z nadlozi hlavní sloje Chomutovsko-mostecko-ústecké pánve. - Casop.miner. a geol., roč.8, č.4, 1963.

Hawley J.E. Germanium content of some Nova Scotia coals. - Econ. Geol., vol.50, N 5, 1955.

Jedwab J. [Ураноносный песчаник в Аргенто, провинция Льех.] - Bull. Soc.beige géol., paléontol., hydrol., vol.68, 1959.

Jones J.H., Miller J.M. The occurrence of titanium and nickel in the ash of some special coals. - Chem. Ind. (London), vol. 58, 1939.

Klusemann H., Teichmüller R. Begrabene Wälder im Ruhrkohlen-becken. - Nature und Volk, Bd.84, Hf.11, 1954.

Kowalsky G., Rosinsky S. Die Problematic des Begriffes "Lignit" bzw. "Xylit". - Freiburger Forschungsh., A., Bd.119, 1959.

Leutwein F., Rösler H.J. Geochemische Untersuchungen an paläozoischen und mesozoischen Kohlen Mittel- und Ostdeutschlands. - Akademie Verlag, Berlin (Freib. Forschungsh., S.19, 1956).

Minčev D., Eskenazi G. Germanium in den Gagatkohlen des Bezirks Pleven. - Compt. rend. l' Akad. bulg. des Scie., vol.16, N 5, 1963.

Mrázek A., Vlasek Z. Zjištění germania v sedimentech jihoceskyých paniv. - Vesth. Ustred. ústavu geol., roč.33, č.1, 1958.

Mueller G. The distribution of Uranium in naturally fractionated organic phases. - Intern. Geol. Congr., Rept.21, Sess. Norden, pt.15, Copenhagen, 1960.



Ока Y., Кanno T., Matsuo S., Haga K.  
[Редкие элементы в каменном угле и лигните. III. Германий в лигните.]  
- Bull. Res. Ins. Min. Dressing and Met., Tohoku Univ., vol.12,  
1956. (Chem. Abstr., 1958, vol.52, 994).

Pommer A.M. Reduction of quinquevalent vanadium solution  
by wood and lignite. - Geochim. et cosmochim. acta, vol.12,  
N 1, 1957.

Quayzin Th. Versteinert Wald. - Natur und Volk, Bd.84,  
Hf. II, 1954, S.382.

Reynolds F.M. The occurrence of vanadium, chromium and  
other unusual elements in certain coals. - Journ. Soc. Chem. Ind.,  
vol.67, N 9, 1948.

Stadnichenko T.M., Murata K.J., Axelrod  
J.M. Germaniferous lignite from district of Columbia and  
vicinity. - Science, vol.112, p.109, 1950.

Stadnichenko T.M., Murata K.J., Zubovic  
P., Hufschmidt N.B. Concentration of Germanium  
in the ash of American coals, a progress report. - U.S.Geol. Surv.  
Circ., N 272, 1953.

Taylor McKenzie E. Base exchange and its bearing  
on the origin of coal. - Fuel, vol.5, N 5, 1926.

Teichmüller R. Sedimentation und Setzung im Ruhr-  
karbon. - N.Jahrb. Geol. Palaeontol., Hf. 4-5, 1955.

Vadász E. Geological problems of fossil wood in Hunga-  
ry. - Acta Geol., t.VIII, Fasc.1-4, 1964.

White D. Genetic problems affecting search for new oil  
region. - Amer. Inst. Min. Metall. Engin., vol.21, 1920.

Zubovic P., Stadnichenko T.M., Sheffey  
N.B. Geochemistry of minor elements in coals of the  
Northern Great Plains Coal Province. - U.S.Geol.Survey Bull.,  
N 1117-A, 1961.

Zubovic P., Stadnichenko T.M., Sheffey  
N.B. Distribution of minor elements in coal beds of the  
Eastern Interior region. - U.S.Geol.Survey Bull., N 1117-B, 1964.

Zubovic P., Stadnichenko T.M., Sheffey  
N.B. Distribution of minor elements in coals of the Appa-  
lachian region. - U.S.Geol. Survey Bull., N 1117-C, 1966.

Zubovic P., Sheffey N.B., Stadnichenko  
T.M. Distribution of minor elements on some coals of the  
Western and Southwestern regions of the Interior Coal Province. -  
U.S. Geol. Survey Bull., N 1117-D, 1967.



57 коп.

471

История  
|



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ