© М.И. Гамов, А.В. Наставкин, В.И. Вялов, 2016

УДК 550.84:
552.57

М.И. Гамов, А.В. Наставкин, В.И. Вялов

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ УГЛЕЙ*

Приведены результаты применения растровой электронной микроскопии (РЭМ), совмещенной с энергодисперсионным микроанализом, для изучения минеральных компонентов углей. РЭМ позволяет выявить особенности микроструктуры мацералов углей, их анатомо-петрографические особенности, состав минеральной матрицы. Показаны ограничения традиционных гостированных углепетрографических исследований, способных определяются лишь несколько видов минеральных включений: глинистые минералы, сульфиды железа, карбонаты, окислы кремния и прочие минеральные включения. В дополнение к этим методикам рекомендуется применение РЭМ, совмещенной с энергодисперсионным микроанализом, для исследования мацералов и минеральных компонентов углей. Это оперативный и надежный метод диагностики минеральных компонентов углей. Приведены микрофотографии каолинита, гидрослюды, пирита, кальцита, кварца, биотита, полевого шпата, халькопирита, самородной серы, галита, галенита, гематита, апатита, барита, рутила и некоторых других минералов в составе угольного органического вещества. Ряд микрофотографий минералов сопровождается их энергетическими спектрами.

Ключевые слова: минеральные компоненты углей, уголь, углепетрография, растровая электронная микроскопия, энергодисперсионный микроанализ, органическое вещество углей, мацералы углей, микрокомпоненты углей.

Исследование минеральных компонентов углей имеет большое значение как для понимания их генезиса, так и для решения различных практических задач. Минеральная часть углей может быть охарактеризована на основе петрографического исследования макро- и микроскопически видимых включений, по данным рентгеноструктурного анализа (если

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Проект № 5.1848.2014/К).

выделить из углей тяжелую, более 1,8 г/см^3, фракцию), изучения химического состава золы, электронной микроскопии.

В настоящее время получили широкое развитие исследования с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). РЭМ позволяет выявить особенности микроструктуры мацералов углей, анатомо-петрографические особенности их органического вещества, состав минеральной матрицы [1].

Однако, в повседневной практике углепетрографических исследований в нашей стране, в соответствии с ГОСТ 9414.1-94 (ИСО 7404-1-84) [2], реально определяются лишь несколько видов минеральных включений (М): глинистые минералы Mgl, сульфиды железа Ms, карбонаты Mk, окислы кремния Mkr и прочие минеральные включения Mpr.

Наибольшее значение РЭМ-исследования (совмещенные с энергодисперсионным микроанализом) имеют для диагностики минеральных компонентов углей.

Основные минеральные компоненты в углях по своему генезису делятся на две большие группы: сингенетичные и эпигенетичные (таблица).

Сингенетичные минералы в целом более широко распространены в углях и могут использоваться для характеристики фациально-геохимических условий среды торфонакопления. Преобладающую часть минеральных компонентов углей, различимых макроскопически при изучении шлифов и аншлифов, составляют глинистые минералы, сульфиды, карбонаты, оксиды кремния [5]. Значительно меньше распространены силикаты и алюмосиликаты, сульфаты и фосфаты.

С генетических позиций минеральные компоненты углей, в том числе несущие редкометалльную минерализацию, принято классифицировать на минеральные компоненты растений-торфообразователей; органо-минеральные соединения, образовавшиеся в результате взаимодействия органического вещества торфа с водными растворами химических элементов торфяной залежи в период ее формирования и раннего диагенеза; аутигенные минералы, образующиеся в результате взаимодействия растворенных неорганических соединений в торфе на стадиях син- и диагенеза; терригенные минералы, заносимые в торфяник внутриболотными водотоками; эпигенетические минералы, образующиеся в сформированном угольном пласте в результате выпадения из флюидогенных газо-водных растворов, циркулирующих в трещинных полостях углей и угленосных отложений [6].

Минеральные компоненты в углях (по [3; 4])

Группы минералов	Сингенетичные		Эпигенетичные	
	принесенные водой или ветром (терригенные)	новообразованные, аутигенные	отложенные по трещинам, различным пустотам и т.п.	преобразованные из сингенетичных минералов
Сульфиды		Конкреции пирита, мельниковит-пирита, включения и зерна пирита (марказита), конкреции FeS_2-$CuFeS_2$-ZnS Пирит в фюзините	Пирит, марказит, редко сульфиды цинка и свинца, халькопирит	Пирит из преобразованных сингенетичных конкреций сидерита
Окислы	Зерна кварца различной размерности	Кварц, реже халцедон (за счет выветривания полевых шпатов и слюд), кремневые конкреции	Кварц	
Карбонаты		Сидерит (зерна и конкреции), сидерит-анкеритовые конкреции, кальцит, доломит, анкерит Сидерит, кальцит, анкерит в фюзините	Кальцит, анкерит, доломит	
Силикаты (глинистые минералы)	Каолинит, гидрослюды, серицит, иллит, глинистые минералы смешаннослойные, тонштейны		Каолинит	Иллит, хлорит
Фосфаты	Апатит	Фосфорит		
Тяжелые и акцессорные минералы	Циркон, рутил, турмалин, ортоклаз, биотит и др.		Хлориды, сульфаты и нитраты	

Ниже представлены некоторые результаты изучения особенностей минерального состава углей, полученные в Центре коллективного пользования «Центр исследований минерального сырья и состояния окружающей среды» Южного федерального университета на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LMU (фирмы Tescan) с системами энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT (с безазотным детектором X-Act ADD) и волнодисперсионного микроанализа INCA WAVE 700 (фирмы OXFORD Instruments Analytical) (аналитик – доцент Ю.В. Попов).

Глинистые минералы являются весьма распространенными компонентами неорганической части углей. Они представлены чаще всего каолинитом, который, как правило, наблюдается в углях в виде аутигенных новообразований, которые видны под микроскопом и иногда хорошо различимы невооруженным глазом в виде серовато-белых вкраплений размером до 0,5–1,5 мм. В шлифах каолинит образует тонкочешуйчатые агрегаты и зерна листоватого сложения, заполняет клеточные полости тканей и остатки мелких корешков. Образование аутигенного каолинита происходило в диагенетическую фазу в условиях кислой среды. Помимо каолинита среди глинистых минералов в углях характерны гидрослюда (иллит), хлорит и монтмориллонит.

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические снимки, характеризующие распределение глинистых минералов в углях. Видно, что эти минералы тяготеют к клеточным полостям в инертините. Размеры более или менее хорошо образованных пластинчатых кристалликов каолинита не превышают 2–4 мкм. Следует отметить, что эта группа минералов сложна в идентификации даже таким высокоточным методом исследования, как РЭМ.

Среди глинистых прослоев большой интерес представляют так называемые тонштейны, или каолинитовые прослои, которые встречаются в основном в пластах палеозойских формаций. Изучение тонштейнов имеет большое практическое значение, поскольку они обладают чрезвычайно хорошей выдержанностью и с успехом используются при установлении синонимики угольных пластов. Образование каолинитовых прослоев, или тонштейнов, происходило в прибрежно-морских палеообстановках, в областях влажного и теплого климата. Ряд исследователей считают [6], что тонштейны имеют туфогенное происхождение и характеризуются высоким содержанием SiO_2 и Al_2O_3.

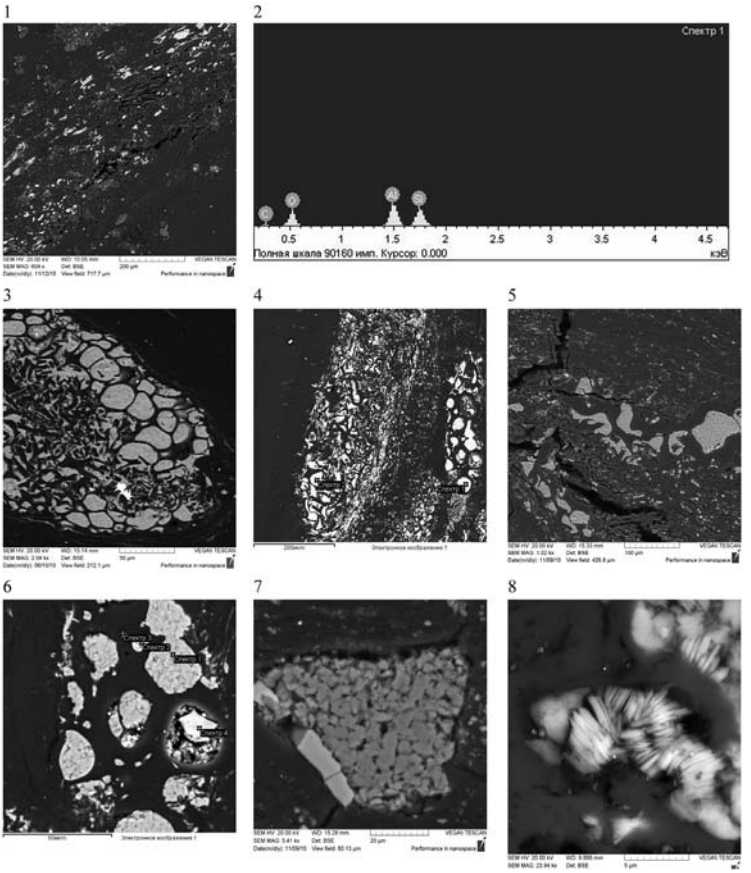

Рис. 1. Глинистые минералы в угле: 1 – каолинит в общей массе угольного органического вещества; 2 – энергетический спектр каолинита, полученный на ЭДС-микроанализаторе; 3–6 – каолинит (светло-серое) заполняет клеточные полости в инертините; 7 – гидрослюда (светло-серое) и каолинит (темно-серое) в угле; 8 – кристаллики каолинита (диккита) в угле

Сульфиды железа – минералы, определяющие сернистость углей, поэтому их изучению всегда уделяется особое внимание. Их минералогические признаки и формы проявления в углях и вмещающих породах описаны в работах многих исследователей [7; 8 и др.].

В угольных пластах, связанных по генезису с прибрежно-морскими условиями торфонакопления, сульфиды представлены в основном пиритом, тогда как в углях континентальных

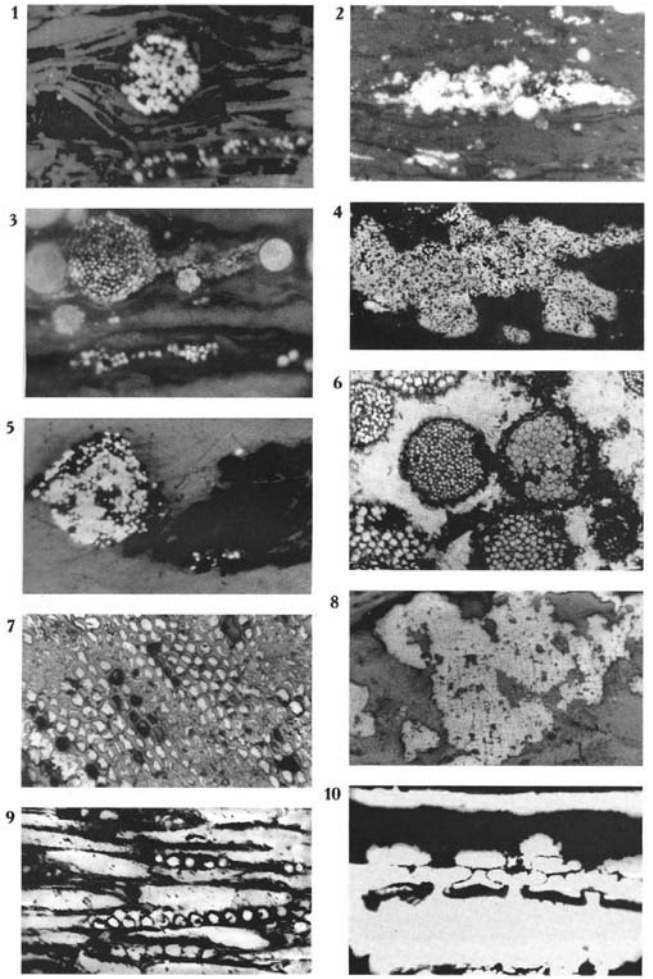

Рис. 2. Морфология сульфидов железа в углях Донбасса (по [9])

толщ встречаются и пирит, и марказит. Наиболее распространены сульфиды фрамбоидальной формы (рис. 2, *1–6*). Часто сульфиды заполняют также клеточные полости (рис. 2, *7–10*), что видно и на электронно-микроскопических снимках (рис. 3, *1–2*). Нередко пирит ассоциирует с жильными минералами, например, с кварцем (рис. 3, *3*).

Форма включений пирита и наличие хорошо сохранившихся растительных тканей в сульфидных конкрециях свидетель-

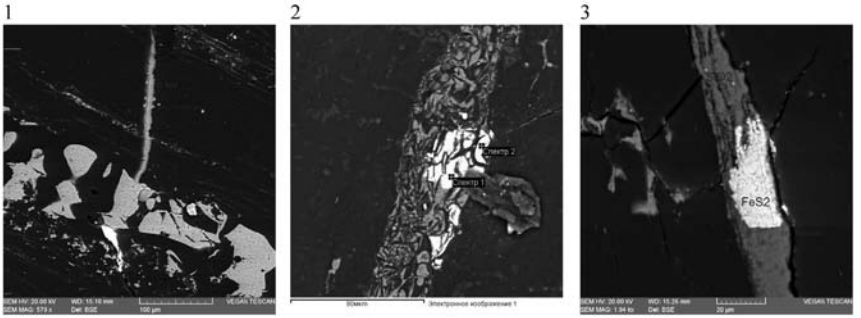

Рис. 3. Сульфиды железа в угле: 1–2 – ярко-белый пирит в клеточной полости инертинита; 3 – пирит (светлое) в кварцевом прожилке (темно-серое)

ствуют об образовании сульфидов железа в раннедиагенетическую фазу. При этом имеются в виду конкреции, псевдоморфозы по растительным остаткам, микроскопические зерна, кристаллы, рассеянные в угольном веществе и встречающиеся вблизи растительных фрагментов в околоугольных породах почвы и кровли пластов. Основными компонентами конкреций являются пирит и марказит, а в качестве примесей присутствуют лимонит, халькопирит и сфалерит. Размеры конкреций колеблются от микроскопических до нескольких сантиметров в диаметре. Иногда пирит может образовывать сплошные плиты толщиной до 5–10 см. Большая роль в сульфидообразовании отводится микробиальным процессам, особенно при формировании псевдоморфоз по растительным тканям и мелких выделений пирита [7 и др.].

Карбонаты являются одной из распространенных групп минеральных компонентов в углях. По составу среди них преобладает диагенетический сидерит, в меньшей степени – кальцит. Последний чаще встречается в виде вторичных пластинок и пленок. Иногда отмечаются псевдоморфозы кальцита по растительным остаткам. Изредка в углях наблюдаются арагонит и анкерит. Новообразования сидерита встречаются в виде микроскопических оолитов и сгустков, неравномерно распределенных в гелифицированной массе, или заполняют клеточные полости древесины, сохраняющей благодаря такой минерализации свою первоначальную структуру. Иногда сидеритизированные обломки древесины покрыты тонкой корочкой мелкокристаллического пирита. Встречается сидерит и в кремневых конкрециях. Наиболее распространенной формой являются в основном сидеритовые конкреции. Для пластов палеозойских

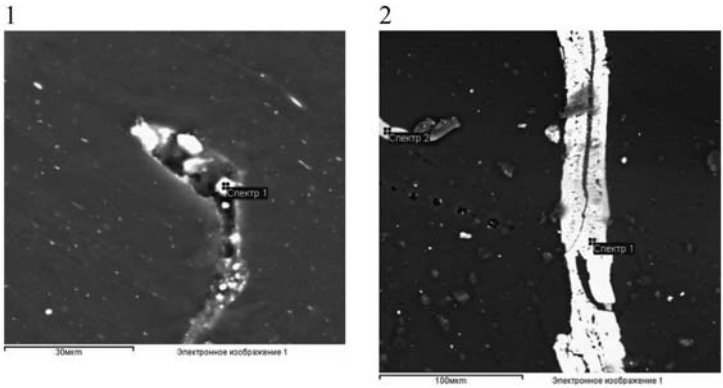

Рис. 4. Карбонаты в угле: 1 – кальцит (белое) в угольной поре; 2 – магнезиально-железистый карбонат заполняет микротрещину в угле

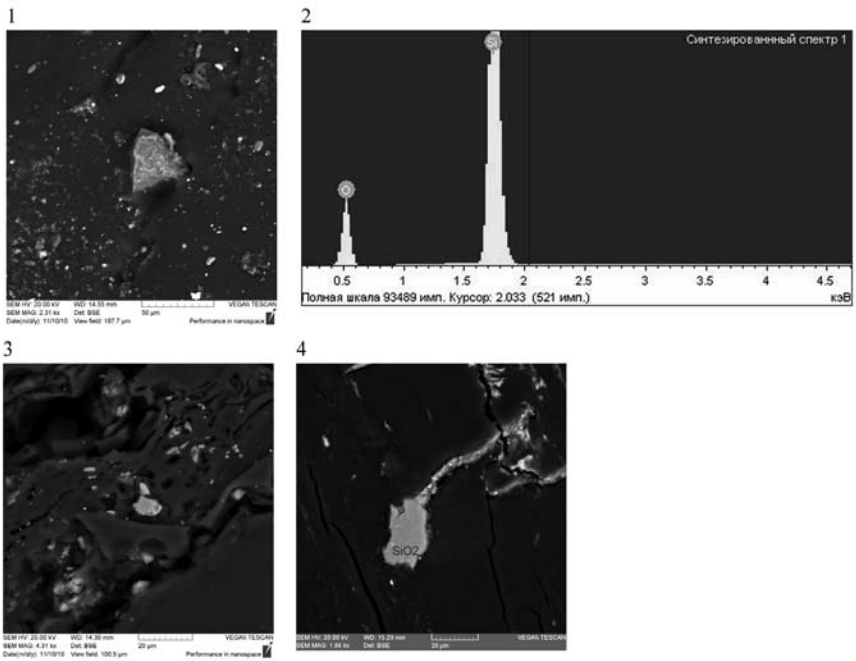

Рис. 5. Окислы кремния в угле: 1 – кварцевый обломок в органической массе угля; 2 – энергетический спектр кварца, полученный на ЭДС-микроанализаторе; 3 – остроугольный, редко – полуокатанный кварц заполняет клеточные полости в инертините; 4 – кварц (серое) заполняет трещины и поры в органической массе угля

паралических формаций характерны также кальцитовые конкреции – «угольные почки».

Различные типы карбонатных конкреций неравномерно развиты в разрезе отдельных угольных пластов разных месторождений и бассейнов. Мелкие радиально-лучистые конкреции чаще связаны непосредственно с органическим веществом угля. Минерализованные древесины и линзовидные микрозернистые конкреции встречаются в кровле угольных пластов или в породных прослоях, залегающих между угольными пачками, реже в самих слоях углей.

На рис. 4 приведены карбонаты, заполняющие собой поровое пространство углей (рис. 4, *1*) либо микротрещины (рис. 4, *2*).

Оксиды кремния в углях представлены главным образом терригенным обломочным кварцем (рис. 5, *1–3*) и аутигенными новообразованиями кремнезема в виде отдельных зерен, конкреционных линз и прослоев. Обломочный кварц, как правило, встречается в повышенном количестве в полуматовых и матовых зольных углях. Как в ископаемых, так и в современных торфяниках установлена четкая корреляция между зольностью и содержанием кварца. На материале современных отложений выявлено, что при песчаном окружении торфяника в составе золы торфа преобладает кремнезем за счет привнесенного кварца. Следует отметить, что и в угольных пластах при залегании их среди песчаных пород, как правило, возрастает содержание терригенного кварца, который наблюдается в виде отдельных зерен и линзовидных скоплений в веществе угля. Вместе с тем в углях встречается и жильный кварц (рис. 5, *4*).

Аутигенные новообразования кварца установлены и изучены в пластах угля Донецкого, Иркутского и Канско-Ачинского

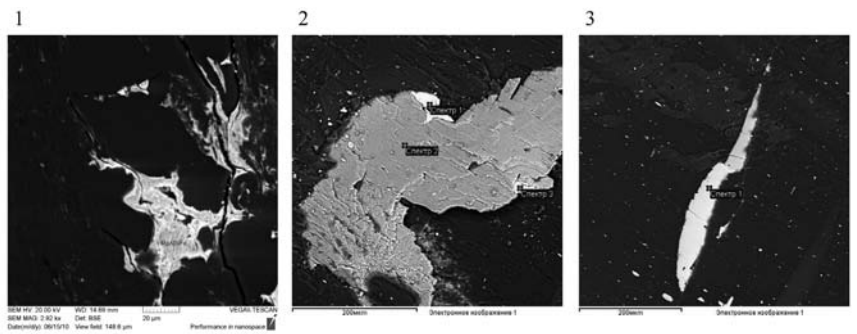

Рис. 6. Силикаты в угле: 1 – биотит в угле; 2–3 – полевой шпат в угле

бассейнов [3 и др.]. Диаметр кремневых конкреций колеблется от 0,05 до 0,40 м. Они могут образовывать довольно мощные и устойчивые горизонты, прослеживаемые на расстояние до 3 км в карьерах. Содержание минеральных компонентов в конкрециях колеблется от 64 до 70–80%, они представлены почти исключительно кварцем.

Силикаты в углях, помимо описанных выше и широко распространенных глинистых минералов, представлены слюдами, например, биотитом (рис. 6, *1*) и полевыми шпатами (рис. 6, *2–3*), которые встречаются, в общем, в небольшом количестве, составляя терригенную примесь в углях. Именно поэтому они чаще связаны с более зольными разностями углей.

Сульфаты в углях встречаются сравнительно редко. К ним относятся включения гипса, ангидрита, целестина, ярозита и мелантерита.

Выше отмечалось, что непосредственно при стандартных углепетрографических исследованиях по [2] диагностируется всего несколько групп основных минералов – глинистые, сульфиды железа, карбонаты, окислы кремния. Остальные минеральные компоненты углей практически не определяются и их относят к «прочим минеральным включениям». В то же время минеральный состав оказывает непосредственное и значительное влияние на поведение угля при его переработке и использовании.

Так, при электронно-микроскопическом изучении углей нами был встречен ряд рудных минералов: халькопирит, галенит, гематит, рутил, редкоземельные минералы; самородная сера, галит, барит, апатит (рис. 7).

Таким образом, РЭМ минеральных компонентов углей и последующий энергодисперсионный микроанализ позволили выделить ряд неразличимых оптической микроскопией минералов.

При этом следует иметь в виду, что рентгеноструктурный анализ, который для идентификации минералов был бы более желателен, обладает рядом непреодолимых недостатков, таких, например, как наличие представительной навески минерального вещества. В условиях микронных размеров данных минералов это условие практически невыполнимо.

В результате проведенных РЭМ исследований выявились трудности, связанные с изучением буроугольных аншлиф-штуфов вследствие их повышенной хрупкости после удаления канифоли в 96%-ном спиртовом растворе.

Тем не менее, в дополнение к традиционным углепетрографическим методикам (ИСО, ГОСТ) рекомендуется при-

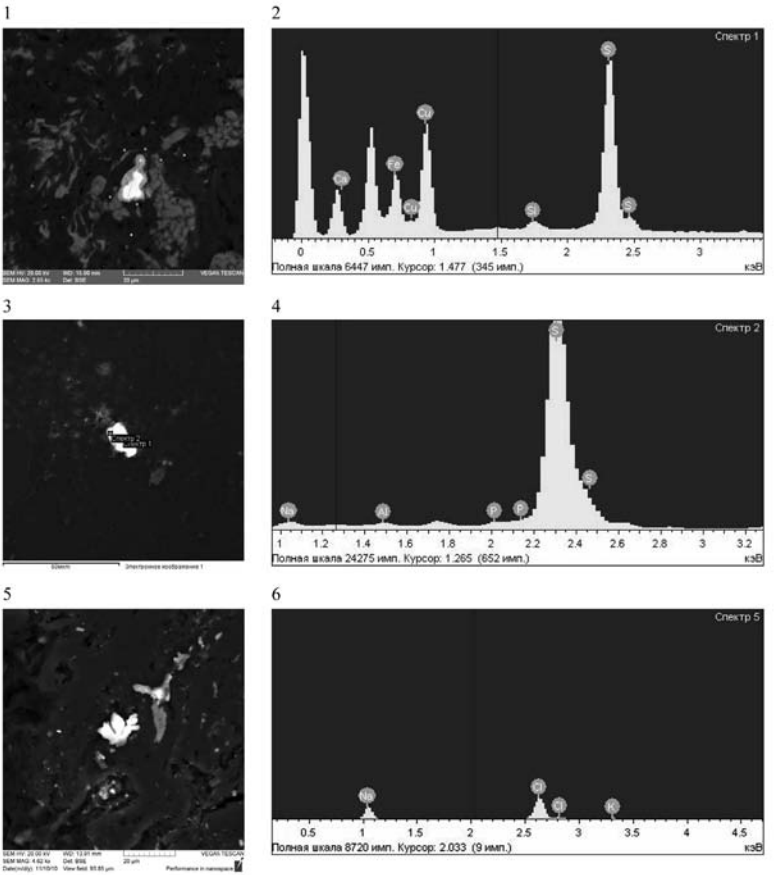

Рис. 7. Прочие минеральные включения: 1 – халькопирит (светлое) и каолинит (серое) в инертините (черное); 2 – энергетический спектр халькопирита, полученный на ЭДС-микроанализаторе; 3 – самородная сера в угле; 4 – один из энергетических спектров самородной серы, полученный на ЭДС-микроанализаторе; 5 – кристаллы галита (светлое) заполняют клеточные полости в инертинит ; 6 – энергетический спектр галита, полученный на ЭДС-микроанализаторе

менение РЭМ, совмещенной с энергодисперсионным микроанализом, для исследования мацералов и минеральных компонентов углей. Сегодня назрела необходимость применения этого дополнительного инструментального – оперативного и надежного – метода диагностики минеральных компонентов углей. Изучение вещественно-петрографического состава

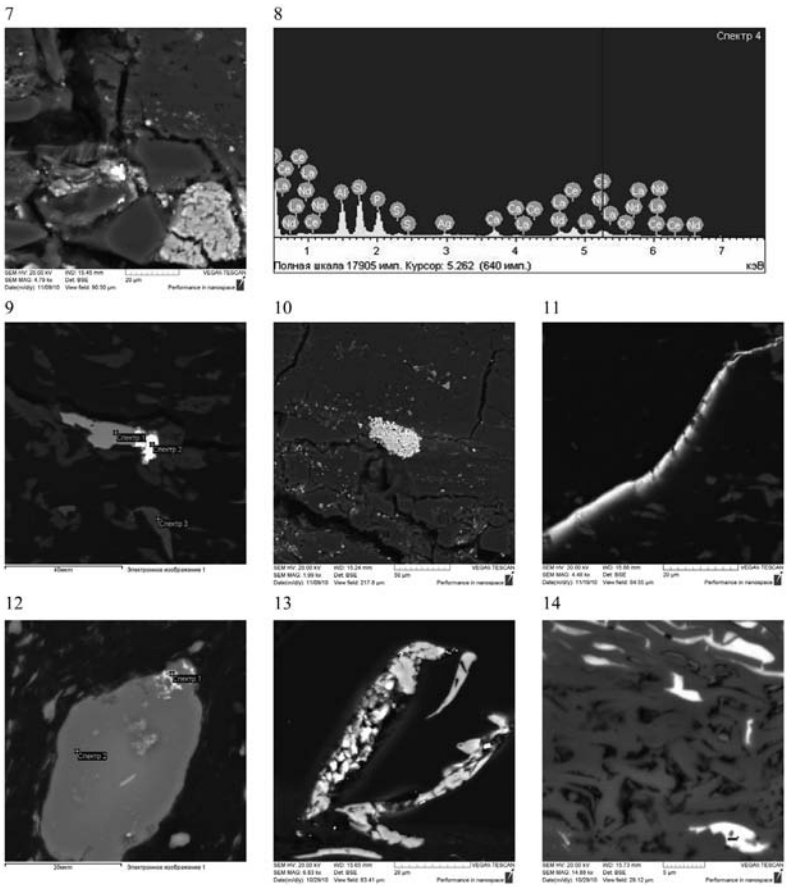

Рис. 7. Прочие минеральные включения: 7 – редкоземельные минералы (белое) в угле; 8 – энергетический спектр редкоземельных минералов, полученный на ЭДС-микроанализаторе; 9 – халькопирит (спектр 1), галенит (спектр 2) и гематит (спектр 3) в инертините; 10 – скопление кристалликов апатита (светлое) в угле; 11 – трещинный прожилковый барит в угле; 12 – рутил (спектр 1) в кварцевом зерне (спектр 2); 13 – рутил (ярко-белое) в угольных порах; 14 – рутил (белое) в инертините

углей при помощи современной инструментальной аналитической техники, в связи с их комплексной металлоносностью, дает возможность глубоко исследовать минеральный состав и особенности распределения ряда ценных металлов и сделать положительные выводы по их возможному извлечению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Криштал М.М., Ясников И.С., Полунин В.И., Филатов А.М., Ульяненков А.Г.* Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / Под общ. ред. М.М. Криштала. – М.: Техносфера, 2009. – 208 с.

2. *Межгосударственный* стандарт ГОСТ 9414.1-94 (ИСО 7404-1-84). Уголь каменный и антрацит. Методы петрографического анализа. Часть 1. Словарь терминов. – М.: Изд-во стандартов, 1995. – 20 с.

3. *Петрография* углей СССР. – Л.: Недра, 1982. – 191 с.

4. Петрологический атлас ископаемого органического вещества России / Гл. редактор О.В. Петров. – СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2006. – 604 с.

5. *Коробецкий И.А., Шпирт М.Я.* Генезис и свойства минеральных компонентов углей. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. – 227 с.

6. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Неорганическое вещество углей. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 423 с.

7. *Кизильштейн Л.Я.* Генезис серы в углях. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1975. – 199 с.

8. *Кизильштейн Л.Я., Наставкин А.В.* Сульфиды железа в аргиллитах угленосных отложений Донбасса // Литология и полезные ископаемые. – 2003. – № 1. – С. 38–44.

9. *Кизильштейн Л.Я., Шпицглуз А.Л.* Атлас микрокомпонентов и петрогенетических типов антрацитов. – Ростов-на-Дону: Изд-во Северо-Кавказского научного центра высшей школы, 1998. – 254 с. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Гамов Михаил Иванович[1] – доктор геолого-минералогических наук, профессор, зав. кафедрой, e-mail: kpirgu@mail.ru,
Наставкин Алексей Валерьевич[1] – кандидат геолого-минералогических наук, доцент, e-mail: nastavkin@sfedu.ru,
Вялов Владимир Ильич – доктор геолого-минералогических наук, заведующий отделом, Всероссийский научно-исследовательский геологический институт имени А.П. Карпинского» (ВСЕГЕИ),
[1] Южный федеральный университет, Институт наук о Земле.

UDC 550.84:
552.57

M.I. Gamov, A.V. Nastavkin, V.I. Vyalov

RESULTS OF USING SCANNING ELECTRON MICROSCOPY FOR ANALYSIS OF MINERAL MATTER IN COAL

Analysis of mineral matter in coal have a great importance both for understanding of their genesis, and for the solution of various practical tasks. This article shown the results of using scanning electronic microscopy (SEM) for studying of mineral matter of coal. SEM allows to identify features of a microstructure of coals compounds, their anatomy and petrographic features, structure of a mineral matrix. We display the restrictions of traditional coal-petrographic methods which are capable to definite some types of mineral matter: clay minerals, iron sulfides, carbonates, oxides of silicon and other mineral compounds. In addition to these techniques application we recommend using of SEM combined with power-dispersive microa-

nalysis for research coals compounds and their mineral components. It is an operational and reliable method of diagnostics of mineral components of coal. Microphotographs of kaolinite, hydromica, pyrite, calcite, quartz, biotite, feldspar, chalcopyrite, native sulfur, halite, galenite, hematite, apatite, barite, rutile and some other minerals as a part of coal organic matter are given. A number of microphotographs of minerals is followed by their power ranges.

Key words: coal, mineral matter, coal petrology, electron microscopy, trace elements, organic petrology, coal petrography.

AUTHORS

Gamov M.I.[1], Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Professor,
Head of Chair, e-mail: kpirgu@mail.ru,
Nastavkin A.V.[1], Candidate of Geological and Mineralogical Sciences,
Assistant Professor, e-mail: nastavkin@sfedu.ru,
Vyalov V.I., Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Head of Department,
A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute (VSEGEI),
199106, Saint-Petersburg, Russia,
[1] Southern Federal University, Institute of Earth Sciences,
344090, Rostov-on-Don, Russia.

ACKNOWLEDGEMENTS

The study was supported by the RF Ministry of Education and Science, Project No. 5.1848.2014/K.

REFERENCES

1. *Krishtal M.M., Yasnikov I.S., Polunin V.I., Filatov A.M., Ul'yanenkov A.G.* Skaniruyushchaya elektronnaya mikroskopiya i rentgenospektral'nyy mikroanaliz v primerakh prakticheskogo primeneniya. Pod red. M.M. Krishtala (The scanning electronic microscopy and the X-ray spectral microanalysis in examples of practical application. Krishtal M.M. (Ed.)), Moscow, Tekhnosfera, 2009, 208 p.

2. *Ugol' kamennyy i antratsit. Metody petrograficheskogo analiza. Chast' 1. Slovar' terminov Mezhgosudarstvennyy standart GOST 9414.1-94 (ISO 7404-1-84)* (Coal and anthracite. Methods of the petrographic analysis. Part 1. Dictionary of terms. State standard specification 9414.1-94 interstate standard (ISO 7404-1-84)), Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1995, 20 p.

3. *Petrografiya ugley SSSR* (Petrography of coals of the USSR), Leningrad, Nedra, 1982, 191 p.

4. *Petrologicheskiy atlas iskopaemogo organicheskogo veshchestva Rossii*. Gl. redaktor O.V. Petrov (Petrological atlas of fossil organic matter of Russia. Petrov O.V. (Ed.)), Saint-Petersburg, Izdatel'stvo VSEGEI, 2006, 604 p.

5. Korobetskiy I.A., Shpirt M.Ya. *Genezis i svoystva mineral'nykh komponentov ugley* (Genesis and properties of mineral components of coal). Novosibirsk, Nauka, Sibirskoe otdelenie, 1988, 227 p.

6. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Neorganicheskoe veshchestvo ugley* (Inorganic matter of coal), Ekaterinburg, UrO RAN, 2002, 423 p.

7. Kizil'shteyn L.Ya. *Genezis sery v uglyakh* (Genesis of sulfur in coal), Rostov-on-Don, Izdatel'stvo Rostovskogo universiteta, 1975, 199 p.

8. Kizil'shteyn L.Ya., Nastavkin A.V. *Litologiya i poleznye iskopaemye*. 2003, no 1, pp. 38–44.

9. Kizil'shteyn L.Ya., Shpitsgluz A.L. *Atlas mikrokomponentov i petrogeneticheskikh tipov antratsitov* (Atlas of microcomponents and petrogenetic types of anthracites), Rostov-on-Don, Izdatel'stvo Severo-Kavkazskogo nauchnogo tsentra vysshey shkoly, 1998, 254 p.