

ГИПОТЕЗЫ. ДИСКУССИИ. ПРОБЛЕМЫ

УДК 552.57:553.612

К ВОПРОСУ ОБ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА МЕЖУГОЛЬНЫХ ПРОСЛОЕВ (ТОНШТЕЙНОВ) ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ ЩЕЛОЧНЫХ УГЛЕЙ К АНТРАЦИТАМ ДОНБАССА

© А. Д. Коробов, Л. А. Коробова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского

DOI:10.24412/1997-8316-2023-109-4-19

Аннотация: характер гидрослюдизации каолинита тонштейнов Донецкого бассейна в процессе метаморфизма контролируется типом вмещающих углей: нормальных или соленых. В качестве источников натрия и калия при гидрослюдизации каолинита, наряду с терригенными минералами угленосных толщ и захороненными морскими водами, необходимо особо выделять индикаторные аутигенные минералы соленых углей – галит и глауберит. Наиболее благоприятные условия для формирования устойчивой фазы гидрослюды парагонитового типа в каолиновых прослоях создаются в паралических формациях на площадях развития щелочных каустобиолитов, испытывающих метаморфизм. В том случае когда главным источником натрия являются галит и глауберит соленых углей, в метатонштейнах при формировании антрацита начинает образовываться браммалит. Процесс продолжается до тех пор, пока полевые шпаты и слюды не начнут активно поставлять калий в хлоридный Cl-Ca-Na рассол. С этого момента браммалит в глинистых прослоях стремительно уступает место иллиту, где в итоге возникает ассоциация гидрослюд парагонитового и мусковитового типов. Если же основным источником щелочных элементов, обуславливающих гидрослюдизацию каолинита, будут терригенные минералы нормальных (несоленых) угленосных толщ (калиевые полевые шпаты, слюды, плагиоклазы), то в метатонштейнах станет развиваться исключительно иллит.

Ключевые слова: соленые угли, тонштейн, метаморфизм, браммалит, парагонит.

E-mail: korobad@yandex.ru

TO THE SUBJECT OF COMPOSITIONAL CHANGES WITHIN THE INTERCOAL LAYERS (TONSTEINS) IN THE COURSE OF TRANSITION FROM THE DONBASS ALKALINE COALS TO ANTHRACITES

© A. Korobov, L. Korobova

Saratov State University

Abstract: the character of kaolinite hydromicatization within the Donetsk Basin tonsteins during metamorphism depends on the types of enclosing coals: either normal or salty ones. Alongside with terrigenous minerals within the coal-bearing masses and the fossil sea waters, indicator authigenous minerals from salty coals – halite and glauberite – should be specified as the sources of sodium and potassium for kaolinite hydromicatization. The conditions, most favorable for formation of the most stable phase of paragonite-type hydromica in kaolinite interlayers, arise within paralic formations over the areas of alkaline caustobioliths formation in the course of

metamorphism. In case halite and glauberite from salty coals make the principal source of sodium, brammalite generation begins in matatonsteins during anthracite formation. The process goes on until feldspars and micas begin active supply of potassium into chloride Cl-Ca-Na brine. From this moment on, brammalite in clay interlayers is being rapidly replaced with illite. Eventually, association of paragonite and muscovite-type hydromicas arises within the clay interlayers. If the principal source of the alkaline elements responsible for kaolinite hydromicatization consists of terrigenous minerals from normal (nonsaline) coal-bearing masses (potassium feldspars, micas, plagioclases), only illite will develop within matatonsteins.

Keywords: salty coals, tonstein, metamorphism, brammalite, paragonite.

ВВЕДЕНИЕ И ОБОСНОВАНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Принято считать, что натрий хотя и является одним из наиболее подвижных и широко распространенных компонентов в гидротермальных растворах, его роль в процессе образования слоистых силикатов в подавляющем большинстве случаев пассивна, а участие в формировании гидрослюд и слюд крайне ограничено. Это представление сложилось, с одной стороны, в результате изучения природных объектов, согласно которому основная часть содержащих щелочи глинистых минералов представлена калиевыми разновидностями. С другой, – возникло в ходе термодинамического и экспериментального изучения гидротермального процесса, указывающего на трудности образования натриевых слюд в сложных калийсодержащих системах, особенно в низкотемпературных условиях. Так, по мнению А.А. Попова [35], синтез парагонита из нагретых растворов вообще невозможен при температурах ниже 350 °С, даже в случае преобладания в системе натрия над калием. Эта точка зрения отражает один аспект проблемы, затрагивающий переходы и взаимосвязь натриевых и калиевых форм слюды в присутствии смешанного калиево-натриевого раствора. Другой аспект связан с преобразованием алюмосиликатных минералов, в том числе каолинита, в слюду при гидротермально-метасоматическом процессе. В связи с вышеизложенным большой интерес представляют

исследования гидрослюдизации глинистых минералов из прослоев, заключенных в толще углей Донбасса при метаморфизме.

Глинистое вещество в ископаемых углях встречается довольно часто. Для мало-восстановленных углей (марки БД) Донецкого бассейна оно, как правило, всегда каолинитового состава. По мнению П. В. Зарицкого [16], чисто каолининовый состав междуугольных прослоев (так называемых тонштейнах) – следствие деградации исходного алюмосиликатного материала в кислой среде торфяника в стадии диагенеза. Тонштейны отмечены в угольных пластах среднего карбона Западного Донбасса. В пластах каустобиолитов m_3 , l_1 , k_5 , k_8 они прослеживаются почти на всей площади распространения и обычно выдержаны по мощности, колеблющейся от 0,01 до 0,1 м. В северных районах Донбасса также наблюдается парагенетическая связь каолининовых прослоев, в частности, с мало-восстановленными углями пластов m_3 и k_8 [33, 10]. Позже было установлено, что среди описываемых каустобиолитов низких и средних степеней метаморфизма Западного и Северного Донбасса часто встречаются разности, обогащенные натрием. Они получили название соленых или щелочных углей [8, 20, 25, 34]. К соленым следует относить каустобиолиты с содержанием воднорастворимого натрия в сухом угле более 0,3% [29]. Иванова А. В. и Кривега Т. А. [21] к соленым причисляют угли, содержащие более 0,5% Na_2O на сухую массу или более 2,0% на золу.

Кизильштейном Л. Я. с соавторами [26, 27] было выявлено, что в соленых углях некоторых районов Северного Донбасса тонштейны иногда меняют свой вещественный и химический состав. Так, в одном из наиболее перспективных для промышленного освоения угольном пласте k_2 (k_2^H) в глинистых прослоях наряду с доминирующим каолинитом появляются гидрослюды, а сами тонштейны обогащаются натрием (0,57%) и калием (0,21%). Этот факт демонстрирует определенную связь состава глинистых прослоев с составом вмещающих их каоустобиолитов (система «минеральное вещество соленых углей – минеральное вещество тонштейнов»), в основе которой лежит геодинамическая обстановка угольных бассейнов [31].

Общеизвестно, что, сжимаясь и уплотняясь под действием возрастающей геостатической (геодинамической) нагрузки и увеличивая уровень восстановленности (карбонизации) за счет нарастающего прогрева, угли «сбрасывают» рождающиеся в них горячие газодонные флюиды определенного состава в участки относительно низких давлений. Таковыми являются пласты-коллекторы, к которым относятся не только песчаники, песчано-гравийные породы, но и глинистые прослои, залегающие между пачками углей и угленосными свитами. Нагретый газодонный флюид включается в гидротермальный процесс, действующий в пластах-коллекторах [43]. Однако при рассмотрении данной проблемы геологи, к сожалению, не учитывают участие флюида (его состава) в преобразовании глинистых прослоев – тонштейнов. А ведь это представляет большой интерес, поскольку исследователями делаются попытки [10, 13, 14, 16] использовать характер химико-минеральных изменений тонштейнов в зависимости от степени метаморфизма каоустобиолитов для синонимии пластов угля и корреляции угольных отложений.

Кроме того, применяются данные по переходу тонштейнов в метатонштейны

с трансформацией каолинита в гидрослюду парагонитового и (или) мусковитового типов в качестве геологического термометра, фиксирующего превращение вмещающих их каменных углей в антрациты. Под метатонштейнами авторы статьи, вслед за Зарицким П.В. [16], понимают преобразованные в гидрослюду каолинитовые межугольные прослои в районах формирования каоустобиолитов наиболее высоких степеней метаморфизма. Однако рассмотрение самих углей в таких случаях почему-то ограничивается лишь выяснением уровней их карбонизации. При этом не берутся во внимание геохимические особенности их изначально (нормальный, щелочной или обессоленный тип углей) и измененного в процессе метаморфизма состава. В качестве источников щелочных элементов при гидрослюдизации каолинита считаются только обломочные минералы угленосных толщ и захороненные морские воды с преобладанием натрия над калием [14]. Такой подход ставит под сомнение объективность выводов о том, что тонштейны являются надежными индикаторами обстановок преобразования любых вмещающих их каоустобиолитов при метаморфизме.

Вместе с тем установлено [31], что в период формирования угленосного бассейна продуктивные толщи и переслаивающиеся с ними песчаники и глинистые прослои необходимо рассматривать как геологическое пространство единой гидротермальной системы, минералообразование которой во многом определяется не только меняющейся температурой, но и составом отделяющегося от каоустобиолитов флюида. Значение последнего фактора в пределах Донецкого бассейна учитывалось лишь относительно редких, цветных и радиоактивных элементов [37, 41, 43].

Анализ литературы и вышеизложенный материал позволяют утверждать следующее. Если геология и геохимия щелочных металлов в ископаемых углях Донбасса достаточно хорошо изучены [17-21, 25-28

и др.], то влияние геохимических особенностей самих каустобиолитов на характер изменения вещественного состава глинистых прослоев в процессе метаморфизма практически не исследовано. Поэтому целью настоящей работы является выяснение зависимости специфики гидрослюдизации каолинита тонштейнов от минерального состава карбонизирующихся углей (в первую очередь соленых) Донецкого бассейна.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАМОРФИЗУЮЩИХСЯ КАУСТОБИОЛИТОВ И ХАРАКТЕР ГИДРОСЛЮДИЗАЦИИ КАОЛИНИТА ИЗ МЕЖУГОЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Месторождения соленых углей известны во многих странах мира. В Украине они сосредоточены, главным образом, в пределах Западного (бурые угли Петриковского и длиннопламенные Новомосковского месторождений), в меньшей мере Северного (Миллеровский район) Донбасса. Засоление паралических толщ морской водой осуществлялось в среднекаменноугольную эпоху [17, 18, 21].

Это подтверждают специальные исследования, проведенные Кизильштейном Л.Я. с коллегами [26-28]. Ими были изучены отношения стабильных изотопов водорода и кислорода пластовых рассолов угленосных отложений и связанных (поровых) вод из угольных пластов. Обобщив полученные данные, Кизильштейн с соавторами пришли к выводу, что пластовые рассолы толщ соленых каустобиолитов имеют седиментационное происхождение. Они формировались в условиях активного смешения морских и континентальных вод, характерного для обстановки прибрежно-морского осадконакопления. Аккумуляция натрия в угольных пластах в виде NaCl осуществлялась на стадии торфонакопления в результате проникающей в торф путем фильтрации или диффузии морской воды. При этом, по мнению

Кизильштейна с коллегами [27, 28], должно обязательно соблюдаться главное условие: низкая стадия метаморфизма угольного вещества, то есть когда органическое вещество было обогащено дериватами лигнина. Поэтому преимущественное накопление натрия в витрините угля свидетельствует о его син- и диагенетическом происхождении [8, 17, 18].

Участие морской воды в формировании соленых каустобиолитов также подтверждено рентгеноструктурными исследованиями на Новомосковском месторождении углей. Кроме того, этим методом были выявлены структурные отличия углей с повышенным содержанием щелочных металлов от изометаморфных несоленых каустобиолитов [30].

Изучение распределения натрия и калия в основных микрокомпонентах углей с повышенным содержанием щелочей в пределах северной окраины Донецкого бассейна, в частности, показало следующее. Натрий в основном концентрируется в гелефицированных микрокомпонентах каустобиолитов, где его содержание возрастает с ростом степени разложения органического вещества. Калий главным образом связан с глинистым веществом, слагающим клеточные полости фюзена, а также прослой [26], к которым относятся и тонштейны.

Большой интерес представляет содержание натрия и хлора в соленых углях марки БД рассматриваемых бассейнов. Из таблицы 1 видно, что концентрация водорастворимого натрия возрастает с увеличением его общего количества в каустобиолитах. Однако доля водорастворимого элемента в общей массе натрия постепенно снижается. Важное значение имеет вопрос о формах вхождения и связи щелочных металлов и хлора с органическим веществом угля. Проведенные исследования соленых углей Западного Донбасса с содержанием оксидов натрия 0,8-1,2% и хлора 0,6-1,0% на уголь при его зольности 4,4-30,1% показали, что большая часть натрия (72-90%) является водорастворимой и представлена

галитом, в меньшей степени глауберитом [19, 30, 38]. Такой натрий легко вымывается, переходит в раствор и способен активно мигрировать. Оставшаяся часть натрия входит в поглощающий комплекс угля в форме гуматов и фульватов и вследствие этого более устойчива в процессе водной экстракции [19, 28].

Отсюда следует два принципиальных вывода. Во-первых, галит и глауберит являются минералами – индикаторами соленых углей паралических формаций Донбасса. Во-вторых, их участие в качестве поставщиков щелочей при гидрослюдизации каолинита тонштейнов необходимо учитывать в полной мере наряду с терригенными минералами угленосных толщ (полевыми шпатами, слюдами).

Зарицким П.В. [11, 13] установлено существенное различие в составе одних и тех же глинистых прослоев в районах развития каменных и антрацитовых углей исследуемого бассейна, что особенно касается содержания щелочей и связанной воды. В частности, это отмечено для прослоев в пластах угля k_3^b и k_5^1 в западных, северо-западных, северных и юго-восточных районах Донбасса. Здесь следует оговориться и еще раз напомнить, что Зарицкий во всех своих рассуждениях не принимал во внимание (или игнорировал?) существование щелочных углей, минералами – индикаторами которых являются галит и глауберит, что с методической точки зрения некорректно. Источником же подвижного натрия и калия считал только захороненные в осадках морские воды и обломочные минералы угле-

носных толщ. Вместе с тем, проводя свои работы, Зарицкий анализировал угольные пачки, среди которых наряду с нормальными часто встречаются пласты соленых каустобиолитов: k_5 , k_8 , l_1 , m_3 [19, 21]. Это привело к сопоставлению неравнозначных объектов и серьезной путанице в выводах. Поэтому мы, решая поставленную задачу, попытаемся сравнить характер преобразования каолинитовых прослоев в щелочных и несоленых (нормальных) углях при схожем характере метаморфизма.

Так, в западной и северной частях бассейна, где залегают соленые каустобиолиты пласта k_5^1 [25, 26], на территории развития углей низких и средних степеней метаморфизма межугольные прослои сложены каолинитом. В них отмечается незначительное содержание щелочей (K_2O – 0,25%; Na_2O – 0,18%), которое варьирует в небольших пределах (табл. 2). В районах же формирования углей марок ОС (отощено-спекающиеся) и особенно марок Т (тощие), ПА (полуантрациты) и А (антрациты) каолинит замещается гидрослюдой парагонитового и мусковитового типов.

В последнем случае (каустобиолиты марки А) в глинистых прослоях, при резко подскочившем содержании щелочей, преобладает натрий (Na_2O – 4,00%; K_2O – 2,56%), а среди минералов – гидрослюда парагонитового типа – браммалит. Количество связанной воды соответственно уменьшается до 4,11% против 11,67% в каолинитовых глинах (табл. 2) [11]. Здесь важно подчеркнуть, что в осадочных породах браммалиты связаны, как правило, с гидротермальными

Таблица 1.
Содержание натрия и хлора в соленых углях марки БД пласта k_2 северной части Донецкого бассейна [28]

Содержание натрия в углях, %		Доля водорастворимого натрия от общего, %	Содержание хлора, %	Число анализов
общего	водорастворимого			
0,2-0,4	0,28	99,3	0,27	48
0,4-0,6	0,35	70,0	0,35	62
0,6-0,8	0,40	57,1	0,39	18
0,8-1,0	0,45	50,0	0,43	7

процессами, причем распространены они только в угленосных формациях [24].

В случае нормальных каустобиолитов описываемые явления заметно меняются. Подтверждением сказанному служат особенности состава глинистых прослоев из пласта угля k_3^B , который не относится к категории соленых [19, 25]. На участках распространения каменных углей междуугольные прослои представлены каолинитом с малой концентрацией щелочных элементов ($K_2O - 0,32\%$; $Na_2O - 0,32\%$). В зонах формирования каустобиолитов высоких степеней метаморфизма в глинистых прослоях при резко возросшем количестве щелочей преобладает калий ($K_2O - 3,64\%$; $Na_2O - 1,10\%$), а среди минералов – гидрослюда мусковитового типа – иллит (табл. 2) [11].

Следовательно, в системе «минеральное вещество угленосных толщ – минеральное

вещество тонштейнов» нарастающий метаморфизм вызывает, с одной стороны, обессоливание каустобиолитов и разрушение терригенных минералов, а с другой – приток и аккумуляцию щелочей в каолините прослоев с последующей (близко-одновременной) трансформацией его в гидрослуды. То есть прогрессирующие потери продуктивными толщами щелочей сопряжены с перераспределением элементов в тонштейны, где наблюдались количественные и качественные их изменения.

Из вышеизложенного вытекают важные выводы. Во-первых, доминирование натрия над калием в составе тонштейнов и, как следствие, развитие в них гидрослуд парагонитового типа при метаморфизме необходимо связывать с преобразованием паралических формаций, в которых широко развиты соленые угли – доноры натрия. Во-

Таблица 2.
Химический состав (средние значения, %) глинистых прослоев из углей [11]

Районы бассейна по степени метаморфизма углей	Индекс пласта	Количество анализов	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	MnO	FeO
Каменные	k_3^B	2	50,83	36,44	0,84	0,32	0,32	0,12	0,24	н.обн	0,47
Тошние и антрацитовые	k_3^B	1	46,13	36,28	0,58	3,64	1,10	0,67	0,66	н.обн	1,03
Каменные	k_5^1	6	45,54	34,75	0,73	0,25	0,18	0,41	0,39	Сл.	0,91
Антрацитовые	k_5^1	2	46,03	35,98	0,78	2,56	4,00	0,65	0,51	0,002	1,32

Районы бассейна по степени метаморфизма углей	Индекс пласта	Количество анализов	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	C _{орг.}	CO ₂	H ₂ O ⁺	S	H ₂ O _{гипр.}	Сумма
Каменные	k_3^B	2	0,06	0,06	0,69	н.опр.	11,68	0,06	1,58	103,71
Тошние и антрацитовые	k_3^B	1	0,32	0,27	0,76	н.опр.	6,99	0,14	1,33	99,90
Каменные	k_5^1	6	0,65	0,17	3,47	0,25	11,67	0,24	н.опр.	99,61
Антрацитовые	k_5^1	2	0,23	0,23	0,94	0,93	4,11	Сл.	1,62	99,89

вторых, преобладание калия над натрием в составе межугольных глинистых прослоев и трансформация каолинита в гидрослюда мусковитового типа при метаморфизме вызваны участием в этом процессе нормальных (несоленых) углей.

Наблюдения показывают широкий разброс содержания калия и натрия в определенных образцах глинистых прослоев Донецкого бассейна (табл. 3). С учетом ограниченного изоморфизма этих элементов в природных слюдах [36] можно утверждать, что в таких случаях в формировании метатонштейнов участвует гидрослюда мусковитового и парагонитового типов [12,14]. Общеизвестно, что мусковит является часто встречающимся минералом, парагонит же весьма редок. Мусковит возникает при 350-500 °С и давлении до 1000 атм из смешанных растворов, в которых не только калий преобладает над натрием, но

и наоборот, когда последний элемент преобладает над первым [35]. При метаморфизме в образовании гидрослюды парагонитового типа исключительную роль играют горячие хлоридно-натриевые рассолы, насыщающие каолинитовую массу тонштейнов [24]. Однако, по мнению Карповой Г.В., а также Дрица В.А. и Коссовской А.Г. [7], механизм гидрослюдизации каолинита в щелочной среде ката- и метагенеза пока до конца не ясен.

Принято считать [1, 15, 16], что источниками щелочей при гидрослюдизации каолинита тонштейнов или пластовых коллекторов (песчаников) могли быть углевмещающие породы с неустойчивыми обломочными минералами (плагиоклазами, слюдами, калиевыми полевыми шпатами), поставляющими калий и натрий в растворы в ходе метаморфизма. Однако, как отмечалось, в работах Ивановой А.В., Кова-

Таблица 3.
Содержание щелочных элементов (%)
в тонштейне и метатонштейне каменных углей и антрацитов [16]

№ п/п	Вид глинистого прослоя (тип углей и степень метаморфизма)	Место отбора (шахта, район)	K ₂ O	Na ₂ O
1	Тонштейны (каменные низкой и средней степени метаморфизма)	Украина (г. Коммунарск)	0,19	0,11
2		1 им. Кирова Донецко-Макеевский	0,13	Следы
3		2 Северная (г. Краснодон)	0,31	0,36
4		3-10 Холодная Балка Донецко-Макеевский	0,27	20
5		им. Румянцева (Центральный)	0,94	0,22
6		2 Северная (г.Краснодон)	0,29	0,34
7		4-5 Никитовка (Центральный)	0,52	0,11
8	Метатонштейны (антрациты)	1-2 Войкова (г. Екатеринбург)	3,78	3,15
9		-	4,52	3,20
10		-	3,66	1,83
11		Львовская – Комсомольская	4,24	0,50
12		63	5,44	2,02
13		1-2 Свердлова (г. Екатеринбург)	5,60	1,56
14		Красный Партизан	5,53	1,56
15		-	1,56	4,36
16		-	1,51	4,56
17		-	1,42	6,00
18		26 Гуковская (г. Гуково)	2,20	3,86
19		-	2,22	3,78

лева К.Е., Симоновой В.В. и их соавторов было показано, что наряду с терригенным комплексом в паралической толще донецкого карбона широким распространением пользуются аутигенные галит и глауберит – характерные минералы соленых углей. Их устойчивость в широком диапазоне температур намного ниже, чем полевых шпатов. Из этого можно предположить большое преимущество галита и глауберита щелочных углей по сравнению с полевыми шпатами и другими минералами угленосных толщ в обогащении натрием тонштейнов и межугольных коллекторов в процессе метаморфизма. Остановимся на данном вопросе подробнее и рассмотрим сначала участие галита и глауберита, а затем минералов терригенного комплекса в образовании гидрослюдов при метаморфизме соленых и нормальных углей соответственно.

РОЛЬ ГАЛИТА И ГЛАУБЕРИТА СОЛЕННЫХ УГЛЕЙ В ФОРМИРОВАНИИ БРАММАЛИТА

Анализ литературных данных показывает, что угли с повышенным содержанием щелочных металлов, как правило, находятся на низких стадиях метаморфизма. Исключение составляют районы, где, несмотря на достигнутый часто высокий уровень зрелости каустобиолитов, отсутствовали условия активного водообмена, содействующие выносу продуктов метаморфизма. В таких случаях даже интенсивно метаморфизованные угли продолжают сохранять заметные содержания щелочей [19]. В обычных же обстановках с ростом степени восстано-

ленности происходит отчетливое снижение концентрации натрия в каустобиолитах, то есть наблюдается их обессоливание (табл. 4). Так, в пределах Северного Донбасса среднее содержание натрия в углях марок БД (бурые-длиннопламенные) составляет 0,48%, Д=ОС (длиннопламенные – газовые – жирные – коксовые – отошенно-спекающиеся) – 0,18%, А (антрацитовые) – 0,08% [28]. В тонштейнах же, соответствующих этому ряду нарастающей карбонизации углей (марки БД → А), напротив, отмечается накопление более чем на порядок натрия (0,24 → 2,86% Na₂O) (табл. 5), протекающее параллельно с замещением каолинита гидрослюдой парагонитового и парагонит-мусковитового типов [14,16].

При этом выявлено, что эмиграция натрия осуществляется в хлоридной и гуматной формах вследствие сокращения объема пор и потери функциональных групп молекулой угля. Так, в поровом растворе, извлеченном путем отжатия из проб углей марки БД (бурый – длиннопламенный), содержалось 4,7 г/л натрия. В поровых растворах угля марки К (коксовый) количество натрия составило всего 0,25 г/л. Вынос натрия, связанный с гуминовыми кислотами, вероятно, происходит при метаморфизме пропорционально потере функциональных групп COOH и OH ароматическими структурами угольного вещества [27].

Приведенные в табл. 5 данные говорят о том, что флюиды, обогащенные продуктами обессоливания углей, поступают в тонштейны, где накапливаются. Но тут возникает закономерный вопрос: как быть

Таблица 4.
Среднее содержание натрия в углях пласта к₂ разной степени метаморфизма северной части Донбасса [28]

Район	Марка углей	Среднее содержание натрия, %
Миллеровский	БД	0,48
Каменско-Гундровский	Ж	0,12
Каменско-Гундровский	К	0,08
Гуково-Зверевский	А	0,06

с экранирующей способностью глин, которая должна препятствовать такой аккумуляции? Чтобы ответить на него, рассмотрим свойства двух широко распространенных глинистых минералов – монтмориллонита (сметкита) и каолинита. Прежде всего, необходимо вспомнить, что водоупорным (флюидоупорным) монтмориллонит является лишь при его обводнении в условиях низких температур, когда давление набухания достигает 0,2 МПа [6] и практически исключает движение растворов. В гидротермальных же системах картина радикально меняется.

По данным И.А. Бриллинга [3], проницаемость монтмориллонитового образца при увеличении температуры от 20 до 80 °С возрастает более чем на два порядка. При росте температуры от 20 до 90 °С коэффициент проницаемости для каолинита увеличивается в 3-5 раз, а для монтмориллонита – на порядок и более. Рост проницаемости глин с увеличением температуры обусловлен разрушением (освобождением) связанной воды. По мере роста температуры все больший объем жидкости будет переходить в свободное состояние, увеличивая тем самым эффективную пористость породы. Более значительный эффект влияния температуры на изменение проницаемости, отмеченный в смектитовых глинах, объясняется их повышенными гидратирующими свойствами. В результате относительный объем выделяемой в свободное со-

стояние связанной воды в этих глинах будет много выше, чем, например, в каолинитовых из тонштейнов. Вместе с тем заметное возрастание проницаемости глин в условиях высоких температур дало возможность В.М. Гольдбергу и Н.П. Скворцову [5] говорить о значительном увеличении конвективной составляющей вертикального движения глубинных горячих вод. В свою очередь, это способствовало росту массобмена между щелочными углями и гидрослюдизирующимся каолинитом прослоев, поскольку коллекторские свойства тех и других с нарастанием метаморфизма улучшаются [40].

Об аккумуляции продуктов обессоливания каустобиолитов свидетельствует минерализация растворов из щелочных угольных пластов k_2 (k_{2n}) и глинистых прослоев (тонштейнов) среднего карбона, которая составляет 41-128 г/л. По классификации И.К. Зайцева [9] эти растворы относятся к слабым рассолам. Их химический состав, в первую очередь обусловленный составом растворившихся галита и глауберита, преимущественно Cl-Ca-Na, а тип – хлоридный [27].

Наличие рассолов в системе «минеральное вещество щелочных углей – минеральное вещество тонштейнов» представляет большой интерес и заставляет задуматься о том, какие еще причины способствовали широкому площадному пропитыванию и насыщению порового пространства глинистых прослоев этими растворами и как

Таблица 5.
Средние содержания натрия (%) в соленых низкотемпературных углях, их высококарбонизированных разностях [28] и соответствующих им глинистых прослоях [16]

Образец	Количество анализов	Na ₂ O	
		Пределы колебания	Среднее
БД	-	-	0,48
Тонштейн	24	0,04-0,36	0,24
Д=ОС	-	-	0,18
Тонштейн	-	-	-
А	-	-	0,08
Метатонштейн	29	0,35-5,00	2,86

это влияло на масштабную гидропарагонитизацию каолинита.

Здесь необходимо акцентировать внимание на тот факт, что проницаемость горной породы по отношению к пресной воде отличается от её проницаемости для рассолов. По отношению к растворам хлористого натрия проницаемость обычно увеличивается по мере роста концентрации соли. Установлено, что глинистые минералы по уменьшению степени влияния на проницаемость располагаются в следующем порядке: монтмориллонит→иллит→каолинит. При этом различие глинистых минералов в отношении проницаемости исчезает по мере увеличения концентрации раствора хлористого натрия [5, 6].

В этой связи важно подчеркнуть, что именно под действием таких горячих минерализованных вод хлоридного типа каолинит тонштейнов Донецкого бассейна замещается парагонитовой гидрослюдой (браммалитом) в процессе метаморфизма [22, 24]. Однако Карпова Г.В. считает, что такие рассолы из водонапорных горизонтов имеют глубинное происхождение и связаны с гидротермальным подтоком минерального вещества. Во многом схожие явления, сопряженные с паралическими каменноугольными отложениями (C_{1v}, C_{2b}) Львовско-Валынского бассейна, описывает Бобровник Д.П. [2]. Там высоконапорные значительно минерализованные хлоридно-натриевые воды при метагенезе проникали по трещинам в горизонты межугольных аргиллитов, где происходило образование гидропарагонита (браммалита).

Большой интерес представляют результаты реконструкции первоначального состава хлоридных вод из щелочных углей, осуществленной путем снятия влияния позднейшей метаморфизации и выполненной по методике Валяшко М.Г. [4]. Исследования еще раз показали, что генетическим предшественником пластовых рассолов были морские воды, в которых концентрация натрия примерно в 25 раз превышала

содержание калия [27]. Сказанное имеет большое значение, поскольку относительно нахождения парагонита в природных образцах (продуктах метасоматоза) выявлено, что он становится устойчивой фазой при появлении натриевых гидротерм, в которых почти нет примеси калия, а соотношение в растворах $Na/K \geq 30$ [42]. Данное условие в значительной степени реализуется, когда мы имеем дело с метаморфизующимися солеными углями (донорами натрия), обеспечивающими, как уже отмечалось, присутствие в глинистых прослоях хлоридных рассолов Cl-Ca-Na состава с концентрацией натрия в 25 раз более высокой, чем калия. Этот баланс щелочей очень близок той величине (≥ 30), при которой, согласно Хелгесону Г.К., в гидротермальной системе появляется парагонит или его гидрослюдиризованная разность браммалит.

Поэтому, в соответствии с вышеизложенным, можно еще раз подчеркнуть, что только в паралических формациях на площадях развития щелочных каустобиолитов в метатонштейнах создаются наиболее благоприятные условия для формирования устойчивой фазы парагонита или браммалита.

РОЛЬ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ И СЛЮД МЕЖУГОЛЬНЫХ ПЕСЧАНИКОВ В ФОРМИРОВАНИИ ИЛЛИТА ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ НЕСОЛЕННЫХ КАУСТОБИОЛИТОВ

Авторы статьи в полной мере отдают себе отчет в том, что сравнивать при метаморфизме поведение каолинита из тонких, крепко сросшихся с углем прослоев (тонштейнов) с каолинитом цемента песчаников из межугольных горизонтов не корректно. Вместе с тем мы умышленно идем на это, чтобы детально рассмотреть обстановку, где в качестве источников щелочных элементов при слюдизации каолинита были обломочные минералы несоленых угленосных толщ, входящих в состав песчаников. В качестве примера взяты песчаные породы

свиты C_2^6 и C_2^7 Донецкого бассейна, где, по данным Белоусовой В.Т. [1], установлена взаимосвязь между стадиями метаморфизма углей и степенью измененности осадочных толщ.

Исследуемые песчаники по гранулометрическому составу относятся к мелко-, средне- и крупнозернистым разностям. Среди них наблюдаются мономинеральные кварцевые, а также полевошпатово-кварцевые малослюдистые и слюдистые разности. Обломочный материал состоит из кварца, полевых шпатов (альбита, олигоклаза, ортоклаза и микроклина), слюд (мусковита и биотита), хлорита и обломков пород. Для свит C_2^6 и C_2^7 Донецкого бассейна наиболее низкими по степени метаморфизма являются угли Б-Д.

Сопоставление состава коллоидных (глинистых) фракций, извлеченных из песчаников различных стадий эпигенеза и соответствующих растущему уровню углефикации, позволяет наметить следующий ход их изменений [1]. Так, в цементе песчаников Центрального района, залегающих в толще углей, переходных от бурых к длиннопламенным (Б-Д), присутствует аутигенный каолинит. Кроме того, там наблюдаются гидрослюды, монтмориллонит и смешанно-слоистые образования, являющиеся продуктами изменения биотита.

Песчаники из разрезов с длиннопламенными углями (подстадии D_1) отличаются началом гидрослюдизации крупночешуйчатого аутигенного каолинита. В цементе песчаников, соответствующих стадиям жирных (Ж) и коксующихся (К) каустобиолитов, наблюдается широкое развитие смешанно-слоистых образований и крупночешуйчатых гидрослюд (иллита) за счет разрушения биотита, мусковита и метасоматического замещения крупночешуйчатого каолинита. Количество каолинита здесь почти равно содержанию гидрослюды.

Песчаные породы из разрезов с отощенно-спекающимися (ОС) и тощими (Т) углями Анненского участка Селезневского

района характеризуются тем, что основным минералом глинистой фракции из цемента являются гидрослюды мусковитового типа (иллиты), которые могли нацело заместить каолинит. Количество смешанно-слоистых образований в коллоидной фракции резко уменьшается, а каолинит не диагностирован вообще.

Наконец, в цементе песчаников, залегающих в толще полуантрацитовых (ПА) (Чистяково-Снежнянский район, Ждановский участок) и антрацитовых (А) (Должанско-Ровенский район) каустобиолитов отмечается интенсивная мусковитизация гидрослюды наряду с процессами окварцевания и хлоритизации. Глинистая фракция, выделенная из описываемых песчаников, сложена гидрослюдами мусковитового типа с примесью хлорита [1]. Аналогичное переобразование каолинита в гидрослюду мусковитового типа описывает Карпова Г.В. [23] в угленосных полифациальных отложениях антрацитовых районов Центрального и Юго-Восточного Донбасса.

В тенденции поведения глинистых минералов, о которой только что говорилось, особый интерес представляет судьба аутигенного каолинита, как и в случае тонштейнов, типичного компонента вмещающих углей самых низких стадий карбонизации. Направление и характер метасоматических преобразований каолинита с ростом метаморфизма углей в таких случаях можно представить в следующем виде: [Б-Д] каолинит \rightarrow [D_1] каолинит + (гидрослюда) \rightarrow [Ж, К] каолинит + гидрослюда (иллит) + смешанно-слоистые образования (ССО) \rightarrow [ОС, Т] иллит + (ССО) \rightarrow [ПА, А] иллит.

Отмеченные преобразования развиты в районах, где в каменноугольных отложениях происходит переход от преимущественно сульфатно - хлоридно - натриево - кальциевых через сульфатно-хлоридно-натриевые к хлоридно-натриевым водам с минерализацией 5-6 г/л на глубине 400-700м [1, 39]. Мы видим отсутствие хлоридно-натриевых рассолов на площадях разви-

тия нормальных углей, это свидетельствует о чрезвычайно низкой активности натрия при гидрослюдизации каолинита в период интенсивного метаморфизма каустобиолитов. Следствием этого явилось и отсутствие гидрослюдов парагонитового типа, но, с другой стороны, широкомасштабное развитие иллита. Сказанное подтверждает вывод Карповой Г.В. [24] о том, что процесс парагонитизации в осадочных породах связан с гидротермальной деятельностью, в которой участвуют высокоминерализованные хлоридно-натриевые растворы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кизильштейн Л.Я. с соавторами [26, 27] отмечает в составе соленых углей значительное количество кварца, полевых шпатов и карбонатов. Из их числа минералами – носителями щелочных металлов в первую очередь являются полевые шпаты, у которых натрий и калий входит в состав кристаллической решетки. Однако в качестве поставщиков натрия они ни в какое сравнение не идут с галитом и глауберитом. Галит легко растворяется в воде до 35% при комнатной температуре. При повышении температуры на десятки градусов его растворимость мало меняется. Это позволяло напитывать хлоридно-натриевыми растворами почти без примеси калия каолинитовые межугольные прослои, соответствующие низким и, вероятно, средним стадиям метаморфизма щелочных каустобиолитов. Так создавался тот необходимый «резерв чистого натрия», который за время своего существования гарантировал перерождение каолинита в браммалит при возникновении антрацитов.

Сказанное в какой-то степени напоминает необычную обстановку гидротермально-метасоматического процесса на Славянском ртутном месторождении Донбасса, где наблюдается зональность аподиабазовых аргиллизитов (от внешних зон к внутренним): монтмориллонит → каолинит → гидрослюда парагонитового типа + гидрослю-

да мусковитового типа [32]. В выявленной метасоматической зональности необходимо обратить внимание на каолинитовую зону, которая сменяется зоной гидрослюдов. Здесь важно подчеркнуть аномальное поведение натрия в ряду низкотемпературных глинистых минералов, где он образует парагонитовую гидрослуду. Последняя, видимо, формируется в том же интервале температур, что и иллит, содержащий смешанно-слоистые образования (150-250 °С) [7], поскольку два вида гидрослюдов слагают одну и ту же зону на ртутном месторождении.

Необычное поведение натрия при низких температурах Куковский Е.Г. с коллегами объясняют присутствием в непосредственном контакте с аргиллизитами штока каменной соли, обеспечивающего чрезвычайно высокую активность натрия в гидротермальных растворах. В этой связи можно допустить, что в какой-то степени роль штока каменной соли в судьбе тонштейнов играли щелочные угли Донбасса.

Следовательно, благоприятные условия для развития браммалита метатонштейнов изначально складываются в прибрежно-морских угленосных формациях. И господствуют там в процессе нарастающего метаморфизма до того момента, пока «инертные» полевые шпаты и слюды не начнут активно поставлять калий в раствор, уничтожая «резерв чистого натрия». При этом образование гидрослюды парагонитового типа по каолиниту быстро завершалось и уступало место развитию гидрослюды мусковитового типа. Именно поэтому кристаллы исходного мономинерального каолинита при метаморфизме превращались в двухфазные образования, состоящие из браммалита и иллита [14,16]. При таком развитии событий браммалит должен был формироваться раньше иллита. Это доказывается тем, что обратный процесс замещения калия натрием редко приводил к возникновению гидрослюдов парагонитового типа, несмотря на то, что в Донбассе в тонштейнах и поровых растворах из них

с ростом карбонизации часто наблюдается увеличение Na_2O [23, 24]. По данным Дрица В.А. и Коссовской А.Г. [7], среди мусковитов и парагонитов возможен ограниченный изоморфизм межслоевых катионов. В мусковитах обычно содержится 0,5-1,5% Na_2O с максимальными значениями 2,0%. В парагоните возможна более высокая степень замещения натрия на калий. Это, в соответствии с нашими представлениями, продлевает процесс замещения каолинита браммалитом.

В том случае если каоустобиолиты были нормальными (несолеными), то единственным поставщиком щелочей в рассматриваемом процессе становились полевые шпаты, редко слюды угленосных толщ. При этом не могли формироваться хлоридно-натриевые рассолы, обильно насыщающие каолиновые прослои и обеспечивающие абсолютное доминирование натрия над калием в период образования антрацитов, что приводило к широкомасштабной иллитизации каолинита и отсутствию браммалита. Сказанное находится в соответствии с теоретическими представлениями Попова А.А. [35], который относительно нахождения парагонита в природных образованиях рассматривал два варианта. Первый – когда температуры метаморфизма значительно превышали 350°C и второй, характерный для нашего случая, когда возможно появление гидротермальных натриевых растворов почти без примеси калия с температурой до 300°C [42]. В нашем случае, по мнению Попова [35], такие условия создаются в специфической обстановке отдельных зон регионального метаморфизма, не связанных с поступлением растворов извне и при отсутствии обмена между зонами. Понятно, что речь здесь идет о зонах, в которых сосредоточены хлоридные рассолы Cl-Ca-Na состава, так называемый “резерв чистого натрия”.

Следовательно, при метаморфизме судьба тонких, крепко сросшихся с углем глинистых прослоев – тонштейнов, состоящих

из реакционноспособного каолинита, в значительной степени зависит от минералого-геохимических особенностей вмещающих каоустобиолитов: нормальных или щелочных. Это выражается в том, что только в прибрежно-морских формациях в зонах распространения соленых углей в метатонштейнах, соответствующих этапу формирования антрацитов, возникают самые оптимальные, но кратковременные обстановки для образования гидрослюды парагонитового типа. Во всех остальных случаях господствует гидрослюда мусковитового типа. Этим объясняется, что формирование браммалита представляет собой довольно редкое явление, не часто в полной мере реализуемое в природе и обусловленное специфическими условиями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют утверждать следующее.

- Характер гидрослюдизации каолинита тонштейнов Донецкого бассейна в процессе метаморфизма контролируется типом вмещающих углей: нормальных и (или) соленых.
- В качестве источников натрия и калия при гидрослюдизации каолинита наряду с терригенными минералами угленосных толщ и захороненными морскими водами необходимо особо выделять аутигенные минералы соленых углей (галит и глауберит).
- Наиболее благоприятные условия для формирования устойчивой фазы гидрослюды парагонитового типа в каолиновых прослоях создавались в параличских формациях на площадях развития щелочных каоустобиолитов, испытывающих метаморфизм.

На протяжении всего процесса торфо- и углеобразования взаимоотношение каоустобиолитов и натрия трансформируется дважды. На первом этапе торфообразования и гумификации торфяники и отчасти бурые угли накапливают в себе

натрий под действием морских вод в виде галита и глауберита. Появляются щелочные угли.

На втором этапе вследствие углекислотной и потери огромных масс воды и газов каустобиолиты становятся источником и активным участником перераспределения натрия за счет растворения галита и глауберита. Развивается процесс обессоливания углей. Это вызывает насыщение глинистых межугольных прослоев хлоридными, практически бескалиевыми рассолами Cl-Ca-Na состава на низких и, вероятно, средних стадиях карбонизации каустобиолитов.

- В том случае когда главным источником натрия являются галит и глауберит соленых углей, в метатонштейнах при

формировании антрацита начинает образовываться браммалит. Процесс продолжается до тех пор, пока полевые шпаты и слюды не начнут активно поставлять калий в хлоридный Cl-Ca-Na рассол. С этого момента браммалит в глинистых прослоях стремительно уступает место иллиту. В итоге в глинистых прослоях возникает ассоциация гидрослюд парагонитового и мусковитового типов.

- Если же основным источником щелочных элементов, обуславливающих гидрослюдизацию каолинита, будут терригенные минералы нормальных (несоленых) угленосных толщ (калиевые полевые шпаты, слюды, плагиоклазы), то в метатонштейнах станет развиваться исключительно иллит.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Белоусова В.Т. Эпигенетические изменения песчаников свит C_2^6 и C_2^7 Донецкого бассейна // Вопросы метаморфизма углей и эпигенеза вмещающих пород. –Л.: Наука. –1968. – С. 238-251.
2. Бобровник Д.П. Гидропарагонит в аргиллитах визейского и нежненамюрского ярусов Львовско – Волынского каменноугольного бассейна // Минералогический сборник Львовского государственного ун-та.– 1977. – №31. – Вып. 1.– С. 81-84.
3. Бриллинг И.А. Влияние температуры и давления на фильтрационные свойства глин // Связанная вода в дисперсных системах. – М.: Изд-во МГУ.– 1977. – Вып. 4. – С. 130-135.
4. Валяшко М.Г. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра.– М.: Наука. –1965. – 159 с.
5. Гольдберг В.М., Скворцов Н.П. Влияние температуры и минерализации подземных вод на проницаемость глинистых водоупоров // Гидрогеология. Инженерная геология и строительные материалы. – М.: Наука. –1980. – С. 73-77.
6. Грим Р.Э. Минералогия и практического использование глин. – М.: Мир. – 1967. – 603 с.
7. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: слюды, хлориты.– М.: Наука. – 1991. –178 с.
8. Егоров А.И., Егорова М.Н., Кизильштейн Л.Я. и др. К вопросу о генезисе углей с повышенным содержанием натрия // Ресурсы твердых горючих ископаемых, их увеличение и комплексное рациональное использование в народном хозяйстве. VII Всес. Угольное совещание. Тез. докл. Ростов н/Д. – 1981. – С. 374-376.
9. Зайцев И.К. Вопросы классификации и генезиса промышленных вод и рассолов // Труды Научно-техн. совещания по гидрогеологии и инженерной геологии. Вып. 2. Минеральные, термальные и промышленные воды. – М.: Недра. –1968. – С. 152-164.
10. Зарицкий П.В. Так называемые тонштейны в угольных пластах Донбасса и их генезис // Докл. АН СССР. – 1967. – Т.177. – №2. – С. 422-425.
11. Зарицкий П.В. Межугольные каолиновые прослои («тонштейны») Донбасса // Записки Всес. минер. общества. Вторая серия. –1970. – Ч.99.– Вып.5. – С. 619-625.
12. Зарицкий П.В. О гидрослюдизации каолиновых прослоев // Докл. АН СССР. – 1973. –Т.210. –№2. – С. 438-440.
13. Зарицкий П.В. Межугольные каолиновые прослои Донецкого бассейна // Литология и полезные ископаемые. – 1977. –№6. – С. 134-139.
14. Зарицкий П.В. Изменение химико-минерального состава межугольных прослоев (тонштейнов) в зависимости от степени метаморфизма вмещающих углей // Геологический журнал. –1983. –Т.43. –№1. – С. 59-66.
15. Зарицкий П.В. К вопросу об изменении состава межугольных прослоев (тонштейнов) при переходе от каменных углей к антрацитам // Осадочные породы и руды. – Киев: Наукова думка. –1984. – С.97-102.
16. Зарицкий П.В. Превращение каолинита в гидрослюду в тонштейнах Донбасса // Минералогический журнал. – 1987. – Т.9.– №3. – С. 54-64.
17. Иванова А.В. Геолого-генетические факторы засоления углей Западного Донбасса // Докл. АН УССР. –1983. – Серия Б. – №1. – С.12-17.
18. Иванова А.В. Петрохимические факторы засоления углей Западного Донбасса // Докл. АН УССР. – 1983. – Серия Б. –№4/6(5).– С.6-9.
19. Иванова А.В. Соленые угли Украины // Литология и полезные ископаемые. – 2004. –№3. – С. 298-303.
20. Иванова А.В., Пожидаев С.Д. К вопросу о соленых углях Донбасса //Угольные бассейны и условия их формирования. VI Всес. геологич. угольное совещание. Тез. докл. Ч.1. Образование угленосных формаций. Львов. –1980. – С. 109-110.
21. Иванова А.В., Кривега Т.А. Соленые угли Западного Донбасса.– Киев: Наукова думка. –1985. – 123 с.
22. Карпова Г.В. О парагонитовых гидрослюдах в терригенных породах Большого Донбасса // Докл. АН СССР. –1966. –Т.171. –№2. –С. 443-445.
23. Карпова Г.В. О мусковитовых гидрослюдах в угленосных полифациальных отложениях // Литология и полезные ископаемые. –1967. –№6. – С. 15-27.
24. Карпова Г.В. Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях. –М.: Недра. –1972. – 174 с.
25. Кизильштейн Л.Я., Гальчиков В.В., Лосева А.Ф., Смахтин Л.А. Угли с повышенным содержанием щелочей в Донецком бассейне // Угольные бассейны и условия их формирования. VI Всес. геологич. угольное совещание. Тез. докл. Ч.2.– Львов. –1980. – С. 30-32.
26. Кизильштейн Л.Я., Вялов В.И., Гальчиков В.В. Распределение натрия в углях северной части Донецкого бассейна // Известия вузов. Геология и разведка. –1983. – №2. С. 70-77.

27. Кизильштейн Л.Я., Гальчиков В.В., Федоров Ю.А. Натрий и калий в микрокомпонентах углей Северного Донбасса // Химия твердого топлива. – 1983. – №4. – С.36-42.
28. Кизильштейн Л.Я., Федоров Ю.А., Лутохин А.Г., Гальчиков В.В. Натрий в углях Донбасса // Разведка и охрана недр. –1984. – №2. – С. 33-36.
29. Клер В.Р., Дик Э.П., Жаров Ю.Н. Изучение соленых углей // Разведка и охрана недр. – 1987. – №2. – С.30-34.
30. Ковалев К.Е., Шендрик Т.Г., Крыпина Л.М. Рентгеноструктурные исследования соленых углей Новомосковского месторождения Западного Донбасса // Физико-химическая активизация углей.– Киев: Наукова думка. –1989. – С.64-69.
31. Коробов А.Д., Коробова Л.А. Метаморфизм угленосных толщ и гидротермально-метасоматические фации межугольных терригенных пластов // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. –2021. – №11(359). – С.52-62.
32. Куковский Е.Г., Мовчан Н.П., Шевченко В.И., Щербань И.П. Роль натрия в процессе гидротермальной аргиллизации вмещающих пород Славянского ртутного месторождения в Донбассе // Докл. АН УССР. Сер. Б. –1982. – №3. –С.18-21.
33. Лескевич И.Е., Савчук С.В. Каолинит в нижнекарбонových углях Западного Донбасса // Докл. АН СССР.–1961.– Т.137.– №5.– С.1206-1208.
34. Пожидаев С.Д., Грицай Р.А., Иванова А.В. О генезисе соли в углях Западного Донбасса // Угольные бассейны и условия их формирования. VI Всес. геологич. угольное совещание. Тез. докл. Ч.2. – Львов. –1980. – С.100-101.
35. Попов А.А. Синтез мусковита и парагонита при температурах 350-500°C // Геохимия.– 1967. – №10.– С.1064-1070.
36. Попов А.А. Калий и натрий в природных мусковитах и парагонитах // Труды минералогического музей АН СССР. –1969. –Вып.19. – С.61-69.
37. Сапрыкин Ф.Я., Клер В.Р., Кулачкова А.Ф. Геохимические особенности концентрации редких элементов в различных фациальных типов отложений угленосных формаций // Угленосные формации и их генезис. – М.: Наука.– 1973. – С.126-138.
38. Симонова В.В., Шендрик Т.Г. Минеральные компоненты соленых углей и их превращения в окислительных условиях // Химия твердого топлива. –1995. – №6. – С.81-87.
39. Соляков И.П. Водоносные горизонты каменноугольных отложений // Гидрогеология СССР.Т.6. Донбасс. –М.: Недра. –1971. –С.84-103.
40. Сыроватко М.В. Гидрогеология и инженерная геология при освоении угольных месторождений. –М.: Госгортехиздат.–1960. – 500 с.
41. Таранушич Ф.Ф. Элементы – примеси в углях Восточного Донбасса // Литология и полезные ископаемые. – 2003. – №1. – С.97-104.
42. Хелгесон Г.К. Комплексообразование в гидротермальных растворах. – М.: Мир. 1967. – 273 с.
43. Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса. – М.: ГЕОС. – 2006. – 608 с. (Труды ГИН РАН. Вып.574)