

УДК 550.4.08

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПОВ СВЯЗЕЙ КРЕМНИЯ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В СТРУКТУРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ДИФфуЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Иванов Владимир Петрович<sup>1</sup>,  
ivp2005@mail.ru

Дмитриенко Анастасия Александровна<sup>1</sup>,  
dmitrienkoanastasiyaa@gmail.com

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

**Актуальность** исследования обусловлена раскрытием возможности определения связей Si с C, H, N, O в структурах газожирных углей и других углефицированных веществ методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения в диапазоне 7500–350 см<sup>-1</sup> с последующей обработкой спектров и определением спектральных характеристик, расчетом значений для определения структурно-генетических показателей и выполнения структурно-группового анализа. Использование структурно-генетических показателей: Пм, Пв, ПВт+Л, ПЛ, Пг, позволяет определять влияние генетических факторов на образование разных типов связей кремния и их количества в структурах природных органических веществ.

**Цель:** на примере инфракрасных спектров углей пластов газожирной стадии углефикации показать приёмы определения типов связей Si с элементами C, H, N, O с помощью справочных спектрометрических характеристик простых химических соединений кремния и анализа парной корреляции значений интенсивности выбранных полос диффузного отражения с содержанием Si в углях; также на примере веществ фоссилизированных (гербарий, фитолейма) и углефицированных (торф, кероген, уголь) показать применение обнаруженных типов связей кремнийорганических соединений в структурах природных органических веществах и характер их изменения в зависимости от углепетрографических и структурно-генетических показателей.

**Объекты:** угли пластов Жерновского месторождения Кузбасса; образцы гербария хвоща болота Томской области, фитолейм хвоща, папоротника и керогена нефтегазовых отложений Западной Сибири юрского возраста, торфа месторождения Апача на Камчатке, каменных углей марки Д пласта Духаршинного Черногорского месторождения Минусинского бассейна и марки Ж пласта 39 Жерновского месторождения Кузбасса.

**Методы:** инфракрасная спектроскопия диффузного отражения в диапазоне 7500–350 см<sup>-1</sup> с Фурье-преобразованием и приставкой DRS-8010ASC, химический анализ золы углей, углепетрографический анализ мацерального состава углей.

**Результаты.** Установлено, что с помощью справочных таблиц спектрометрической характеристики кремния и его корреляции с интенсивностью диффузного отражения на частотах с волновыми числами 800, 855, 868, 2070, 3391 см<sup>-1</sup> хорошо диагностируются соединения Si–H, SiCH<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Si(C≡CH)<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>NH соответственно. В частности, они отражают разные виды связей Si с функциональными группами и, как показал эксперимент, с образцами гербария хвоща, фитолеймов хвоща и папоротника, керогена, торфа, каменных углей марок Д и Ж. Их использование со структурно-генетическими показателями – Пм, Пв, ПВт+Л, ПЛ, Пг – позволяет определять влияние генетических факторов на образование разных типов связей кремния и их количества в структурах природных органических веществ.

### Ключевые слова:

Углефицированное вещество, структура, функциональные группы, типы связей кремния, инфракрасная спектроскопия.

### Введение

Изучение твёрдых горючих ископаемых носит преимущественно прикладной характер исследований, что вполне оправдано целями и задачами углехимической науки, созданной для решения текущих проблем металлургических и угледобывающих производств. Тем не менее в последние два десятилетия стало уделяться больше внимания изучению неорганических веществ, например, золе в углях и особенно кремнию, от содержания которого в значительной мере зависит основность золы.

Содержание кремния в углях определяет качество коксохимических продуктов: коксов или полукоксов, поэтому на стадии разведки исследование минеральных примесей в углях пластов направлено на установление химического состава золы. При проектировании геологоразведочных работ такому аспекту, как металлоносность углей, уделяется меньше внимания и лишь регламентируется оценка содержания попут-

ных и токсичных микроэлементов в углях в виде количественного и полуколичественного анализов, что связано с отсутствием методик для определения форм нахождения металлов и неметаллов в структурах углефицированных веществ (УФВ).

В последние годы для оценки металлоносности углей на минеральные примеси в углях стали обращать внимание исследователи рудной и угольной геологии: отечественные исследователи С.И. Арбузов, Я.Э. Юдович, В.И. Вялов, И.Ю. Чекрызов, В.В. Середин и зарубежные R.B. Finkelman, D.A. Spears, S. Dai, J. Hower, Y. Sun, H. Zhuang, J. Liu. Данные авторы освещают новые аспекты изучения углей, в частности, особое внимание исследователей нацелено на установление биогеохимических условий накопления элементов-металлов и определение их форм нахождения [1–6].

Например, в месторождениях Сибири хорошо изучены Be, Ge, Se, Au, Sc, U, Co, As, Sb, Mo, Nb, Y, Zr и

лантаноиды во многих угольных пластах [7]. Отметим, что в углях отдельных пластов Кузнецкого угольного бассейна выявлены промышленные концентрации германия, однако причины его накопления, как и формы нахождения, авторами трактуются неоднозначно.

Существует точка зрения, что основная масса германия содержится в органической части углей, а его накопление происходит за счёт выщелачивания из горных пород путём перехода германия в коллоидный раствор органического осадка. Авторы [8], воздействуя на коксовые угли щёлочью, пришли к выводу, что Ge не выщелачивается. Они установили, что форма нахождения германия в угле – силикогерманаты, при этом существует близость атомных радиусов германия (0,44 Å) и кремния (0,39 Å), и могут возникать при их участии сложные органические соединения, например, гексаметилгерманосилоксан –  $(\text{CH}_3)_3\text{GeOSi}(\text{CH}_3)_3$ .

Близость спектральных характеристик металлоорганических соединений Ge и Si хорошо показана в справочных таблицах [9], и автор отмечает, что сходство двух этих элементов хорошо распознаётся инфракрасной спектроскопией на молекулярном уровне в виде простых химических соединений.

При изучении изменения форм нахождения Ge [10] в угле и продуктах его обогащения использовали

диффузный метод отражения (DRIFTS), активно применяемый как в России, так и за рубежом [11–15], совместно с электронной микроскопией и другими физическими методами, и показали, что типы связей металлоорганических соединений германия количественно изменяются после воздействия на угли реагентов экстракции.

Принимая во внимание изложенные наблюдения, для выявления типов связей Si с элементами C, H, N, O в качестве эталонных углей были выбраны газово-жирные угли (ГЖУ) Жерновского месторождения Кузбасса (табл. 1), потому что молекулярная структура углей газовой и жирной стадии углефикации достаточно хорошо изучена инфракрасной спектроскопией [16, 17].

На первом этапе на спектрах углей проведено измерение интенсивности полос 3040, 2920, 2860, 2000, 1600, 1260  $\text{см}^{-1}$ , необходимых для расчёта структурно-генетических показателей (СГП) [18], и проведён пересчёт оксидов кремния в золах из концентратов углей пластов на содержание кремния в их органической массе (табл. 1). В угольных концентратах минеральные примеси являются составной частью в виде минерально-органического комплекса угольной массы, которая с точки зрения атомарно-молекулярной и надмолекулярной организации представляется как система «минерал–полимер».

Таблица 1. Измеренные показатели углей

Table 1. Measured values of coals

Пласт Coal seam	Углетепетрографические показатели Coal petrographic indicators						Структурно-генетические показатели Structural and genetic indicators					Содержание Si на органическую массу Si content per organic mass
	Ro, n	Vt	I	Sv	L	M	Пм Pm	Пв Pr	П <sub>V+L</sub> P <sub>V+L</sub>	П <sub>I</sub> P <sub>I</sub>	П <sub>г</sub> Ph	SiO <sub>2</sub>
Выборка № 1 (B1)/Selection no. 1 (S1)												
60	0,82	73	18	2	1	6	0,74	0,48	1,05	0,36	2,89	4,19
59	0,82	72	17	2	2	7	0,73	0,51	1,05	0,34	3,10	5,18
58	0,83	74	17	2	1	6	0,77	0,49	1,09	0,32	3,39	3,91
57	0,83	82	9	2	1	6	0,76	0,53	1,13	0,27	4,16	4,93
56	0,84	77	15	1	1	6	0,79	0,53	1,17	0,25	4,64	3,36
54	0,84	84	8	1	2	5	0,80	0,55	1,10	0,31	3,61	4,28
52a	0,84	81	10	2	1	6	0,82	0,52	1,11	0,33	3,40	3,72
52	0,85	79	13	2	1	5	0,86	0,61	1,07	0,37	2,89	3,58
51	0,85	82	10	2	2	4	0,88	0,51	1,04	0,39	2,65	3,59
50	0,86	81	11	2	1	5	0,86	0,56	1,20	0,26	4,54	3,06
Выборка № 2 (B2)/Selection no. 2 (S2)												
48+45	0,87	77	14	2	2	5	0,95	0,55	1,24	0,26	4,83	3,24
48	0,88	79	10	2	1	8	0,87	0,52	1,27	0,21	6,08	3,82
45	0,88	80	11	1	1	7	0,92	0,54	1,13	0,33	3,47	4,79
44	0,89	80	11	3	1	5	0,98	0,54	1,20	0,28	4,26	3,93
43	0,89	84	8	2	2	4	0,97	0,57	1,28	0,22	5,98	2,69
40	0,91	86	7	1	1	5	0,90	0,61	1,29	0,20	6,44	4,02
39	0,93	85	8	2	1	4	0,96	0,59	1,33	0,18	7,49	3,45
Среднее по B1 Average S1	0,84	79	13	2	1	6	0,80	0,53	1,10	0,32	3,53	3,98
Среднее по B2 Average S2	0,90	82	9	2	1	6	0,93	0,56	1,25	0,24	5,62	3,78

Из справочников спектральных характеристик химических веществ были выбраны волновые числа 3400, 3390, 2070, 2056, 1592, 1500, 1090, 1030, 868, 855, 840, 820, 814, 800, 783, 765, 755, 745, 732, 687, 534, 420  $\text{см}^{-1}$ , на которых регистрируются связи Si с элементами C, H, N, O в виде структурных фрагмен-

тов (табл. 2). На спектрах диффузного отражения исследованных образцов по ним проводилась идентификация наличия в структурах углей (табл. 1).

На втором этапе исследований был проведён анализ парной корреляции значений содержания кремния в углях (табл. 1) с величинами интенсивности по-

лос (табл. 2) и содержания кремния в углях с углепетрографическими и СГП, результаты которого приведены в табл. 3, 4. Выявленные типы связей кремния с С, N, O, H были идентифицированы на спектрах фосфоризированных и УФВ: гербария, фитолейм, торфа, керогена и угля.

**Таблица 2.** Виды соединений Si с C, N, O, H и их волновые числа из справочных таблиц

**Table 2.** Types of chemical compounds of Si with C, N, O, H and their wave numbers from look-up tables

Волновые числа, см <sup>-1</sup> Wave numbers, cm <sup>-1</sup>	Функциональные группы Functional groups		
	O	CH и (and) H	N
1090–1030	Si–O–Si		
1030	Si–OH		
745; 420		SiH <sub>2</sub>	
814, 868		Si–H	
765 или (or) 800, 855		Si–CH <sub>3</sub>	
820–800		Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
840, 755 или (or) 765		Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
1592, 732 и (and) 583		Si(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	
2056, 2070, 708 или (or) 687, 534		Si(C≡CH) <sub>4</sub>	
3400; 3391			Si <sub>2</sub> NH
1500			Si–NH <sub>2</sub>

Отметим, что по данным исследования [19] перечисленные вещества имеют между собой большое сходство и представляют собой природные геополимеры, по сути, композиты органо-минерального или минерально-органического растительного происхождения, подвергшиеся процессам седиментации и метаморфизации. Исходя из этого, они рассматривались как разные формы композиции, а их структуры – как разные системы «полимер–минерал», в которых организация химических связей элементов проходила в разных условиях.

Суть методики идентификации структурных фрагментов в углях, выбранных в качестве эталонных углей, состояла в следующем. Угленосная толща верхней части ленинской свиты сложена пластами 60–39 и представляет собой две группы пластов 60–50 и 48–39, различающихся средними значениями: содержанием кремния, углепетрографическими и структурно-генетическими показателями, указывающими на различие процессов углеобразования (табл. 1). В связи с этим корреляционный анализ проводился отдельно по группам пластов (выборки 1 и 2) и по всей угленосной толще (выборка общая).

Оценка взаимосвязей содержания кремния на микроуровне проведена с количеством мацералов в углях: витринита (Vt), инертинита (I), семивитринита (Sv) или семифюзинита (Sf) и липтинита (L), минеральных примесей (MM), и их степенью метаморфизма – показателем отражения витринита (Ro,r); на молекулярном уровне – со СГП (табл. 1), разработанными авторами [18]: Пв – степенью восстановленности, Пм – степенью метаморфизации, отражающими био-геохимическую обстановку осадкообразования и характер преобразования осадков в процессе углефикации, показателями П<sub>Vt+L</sub> и П<sub>I</sub>, отражающими степень преобразования исходного растительного материала в

мацералы (липтинит, витринит, инертинит), и степенью гелификации Пг, которая определяется отношением П<sub>Vt+L</sub> к П<sub>I</sub>.

**Таблица 3.** Корреляционные связи генетических показателей с содержанием кремния в углях пластов

**Table 3.** Correlations of genetic indicators with silicon content in seam coals

Показатели Indicators	Общая General	B1 пласты 60-50 S1 coal seam 60-50	B2 пласты 48-39 S2 coal seam 48-39
Углепетрографические/Coal petrographic			
Ro	–0,37	–0,79	
L		0,37	–0,81
Vt	–0,27	–0,27	
I			
Sv			–0,42
MM*	0,59	0,58	0,63
Vt+L	–0,28		
I+Sv			
ΣOK			
CK			
Спектрометрические/Spectrometric			
Пм (Pm)*	–0,53	–0,75	–0,47
Пв (Pr)	–0,32	–0,31	
П <sub>Vt+L</sub> (P <sub>Vt+L</sub> )*	–0,46	–0,39	–0,62
П <sub>I</sub> (Pi)	0,34		0,52
Пг (Ph)	–0,38		–0,46

\*высокие значения корреляции/high correlation values.

По средним значениям показателей (табл. 1) видно, что угли пластов 48–39 (выборка № 2) более метаморфизованные, Ro,r=0,90 %, в них повышенное содержание витринита Vt=82 %, они более гелифицированные Пг=5,62 ед., восстановленные Пв=0,56 ед., и содержание кремния в них повышенное в сравнении с углями пластов 60–50 (выборка № 1). Из этого следует, что условия углеобразования в период формирования пластов 48–39 отличались от таковых при образовании пластов 60–50.

Особенность накопления кремния в углях отмечается в работе [20] в части его аутигенного происхождения и связи с составом растений-углеобразователей и их видовой изменчивости, а также с возрастом угленосных отложений, например, в палеозойских углях содержание кремния значительно меньше, чем в неоген-палеогеновых.

Корреляция содержания кремния в углях с углепетрографическими показателями как в группах пластов, так и в целом угленосной толще пластов 60–39 весьма низкая и неоднозначная, за исключением показателя MM, с которым она на уровне 0,59–0,63 по всем выборкам (табл. 3). Это вполне объяснимо, т. к. исследованные пробы представлены обогащенными углями и минеральными примесями, состоящие из кварца, глины, карбонатов и сульфидов, являются сингенетическими с углефицированной органической массой, а высокие значения корреляции MM с кремнием указывают на его большую распространенность в обогащенных углях пластов, потому что увеличивается доля аутигенного кремния [20].

В то же время содержание кремния хорошо увязывается с Пм и П<sub>Vt+L</sub> на уровне парной корреляции, со-

ответственно, 0,47–0,75 и 0,39–0,62, что также отражает принадлежность кремния к минеральной части углей в виде обратной связи. То есть кремний не входит в активную (гелифицированную) часть органической массы угля (ОМУ), а в процессе метаморфизма вероятность каких-либо включений кремния в эту часть ОМУ уменьшается, что подтверждается коэффициентом корреляции 0,52 с показателем  $\Pi_1$  в выборке № 2.

Из табл. 4 видно, что связи кремния с C, N, O, H неплохо определяются в виде простых соединений  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{Si-H}$ ,  $\text{Si-CH}_3$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_4$ ,  $\text{Si}_2\text{NH}$ .

**Таблица 4.** Корреляционные связи интенсивности диффузного отражения соединений кремния и его содержания в углях пластов

**Table 4.** Correlations of genetic indicators with silicon content in seam coals

Соединения кремния Silicon compounds	Волновое число, $\text{cm}^{-1}$ Wave number, $\text{cm}^{-1}$	Общая пласты 60-39 General Coal seam 60-39	Выборка 1 пласты 60-50 Selection 1 Coal seam 60-50	Выборка 2 пласты 48-39 Selection 2 Coal seam 48-39
$\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_4$	534	-0,28	0,53	-0,72
	687			
	2056			
	2070			
$\text{SiH}_2$	430, 432, 434	-0,52		-0,50
	745			
$\text{Si-H}$	814	-0,39	-0,30	-0,72
	868			
$\text{Si-CH}_3$	855	0,51	0,26	0,77
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	840	0,51	0,26	0,78
$\text{SiCH}_3$	800	0,44		0,77
	765			
$\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$	583		0,33	-0,44
	1592			
$\text{Si-NH}_2$	1540	-0,57	0,32	-0,72
$\text{Si}_2\text{NH}$	3391			
$\text{Si-O-Si}$	1090, 1030			-0,54
$\text{Si-OH}$	1030			

Среди них хорошо фиксируются кремнийорганические соединения  $\text{Si-H}$ ,  $\text{Si-CH}_3$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  в виде дуплета полос 814 и 868 и на отдельных полосах 855, 840  $\text{cm}^{-1}$  (выделены жирным шрифтом в табл. 4), что соответственно подтверждается уровнем корреляции 0,30–0,72; 0,26–0,77; 0,26–0,78. Они характеризуются как соединения Si с алканами, алкенами, алкилами в виде структурных фрагментов кремния либо как соединения Si с метильными группами (например, тетраметилсилан –  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ), либо как фрагмент  $\text{Si-H}$  силана ( $\text{SiCH}_4$ ).

Методические особенности второго этапа исследования заключаются в выбранном подходе, опирающемся на общеизвестную парадигму – *источником образования органических осадков природного происхождения в разных условиях являются низшие и высшие растения* [21–23], а сам процесс преобразования – *это переход живой материи в неживое вещество*. Поэтому, как уже отмечалось выше, выбранные

образцы по спектральным характеристикам рассматриваются как УФВ [19].

Структуры УФВ в авторском понимании – это либо система организации «полимер–минерал» в виде включений в органических веществах (торф, уголь, концентрированный кероген в виде слоев, фитолейма), либо «минерал с полимерными фрагментами» в породах (горючий сланец, рассеянный кероген, биоминерализованная порода). Заметим, условия преобразования растительных осадков: углефикация (гумификация и сапропелизация), битумизация, минерализация, принимались во внимание как разные факторы возникновения УФВ.

В итоге УФВ представляют собой два вида композиционной структуры каустобиолитов сингенетических веществ угольного ряда, изначально характеризующихся как дисперсные системы – коллоидные растворы (золи, гели, студни), или как системы минерализации органических веществ, состоящих из высокомолекулярных соединений. И те и другие представляют собой твердые дисперсные среды, в которых находится дисперсная фаза и растворы высокомолекулярных соединений, и обладание теми или иными свойствами определяет различие свойств дисперсных систем. В этом случае мумифицированные вещества (гербарии) можно рассматривать как начальную стадию гумификации, которая в больших масштабах накопления растительной массы представляет собой торфяные образования.

На инфракрасном (ИК) спектре регистрируются типы связей химических элементов в виде связей, которые в структурах УФВ с позиции атомарно-молекулярной архитектуры идентифицируются либо как отдельные группы атомов в молекулах, либо как положение полос локальных фрагментов, позволяющих интерпретировать строение остальной части молекулы, либо как скелетные колебания, характеризующие всю молекулу. В этом случае для идентификации вещества исследуемого спектра используется сравнение со спектром эталона [24], именно поэтому в нашем случае в качестве эталонных спектров углей были выбраны ГЖУ, в которых хорошо идентифицируются указанные особенности.

В системе внутренних координат молекулы [25–27] выделяются валентные (плоскостные) и деформационные (межплоскостные) связи. С позиции надмолекулярной организации [28] пространственное строение представляется как агрегация простых и сложных молекул в кристаллиты, глобулы, сфероиды, фибриллы, углеродные пакеты, фуллерены [29] и металлоорганические комплексы [9]. Однако ИК-спектр даёт двумерное (плоское) изображение, поэтому изометрические агрегаты представляются в виде структурных фрагментов, характеризующихся многими авторами [30–34] как структурные единицы. Интерпретация спектральной характеристики органических веществ и минералов сводится к идентификации структурных элементов – связей химических элементов в виде функциональных групп [25] или простых соединений [26], а также типов связей [27]: ионных, водородных, неорганических и металлических [9, 35, 36].

В веществах растений и продуктов их преобразования интерпретация часто представляется как распознавание функциональных групп, которые увязываются со справочными данными, например, белков, полисахаридов [37, 38] или с комплексными соединениями металлов [9, 10, 39].

В своё время Л. Беллами [35] предложил систематизацию по типам связей в неорганических структурах: (I) углерод–углерод и углерод–водород; (II) углерод–кислород и кислород–водород; (III) углерод–азот и азот–водород; (IV) связи между другими элементами, и справочную таблицу спектральных характеристик химических веществ простого строения. Поэтому для идентификации по спектрам ИК химических связей использовались справочные таблицы авторов [9, 25–27, 35, 36, 40].

Для исследования использовался аппаратно-программный комплекс (АПК «Спектротест») на базе спектрометра фирмы «SHIMADZU» IRAffinity-1 с Фурье преобразованием, который позволяет получать ИК-спектр диффузного отражения в диапазоне 7500–350 см<sup>-1</sup> с максимальным разрешением 0,5 см<sup>-1</sup> с помощью приставки DRS-8010ASC для порошков (DRIFTS). Они получают измельчением материала образца с последующим просевом через сито 0,2 мм, и навески объёмом 0,5 см<sup>3</sup> крупностью <0,2 мм размещаются в семи кюветах, находящихся на металлическом держателе. АПК «Спектротест» стандартизован (ГОСТ 32246–2013), а получаемые спектры сопоставимы со спектрами пропускания в углях [41, 42]. Точность получения спектра обеспечивается съёмкой имитатора со 100 % отражением с постоянным сопровождением съёмки пробы вещества, а точность результата анализа достигается параллельными измерениями аналитических проб образца, поэтому в результате получается 14 спектров, которые усредняются по параллелям, а параллели – в единый спектр.

**Таблица 5.** Структурно-генетическая характеристика образцов углефицированных веществ

**Table 5.** Structural and genetic characteristics of samples coalified substance

№ образца Sample no.	Вид углефицированного вещества Type of coalified substance	Пм Pm	Пв Pr	П <sub>Vt+L</sub> P <sub>Vt+L</sub>	П <sub>I</sub> P <sub>I</sub>	П <sub>г</sub> Ph
1	Гербарий хвоща Horsetail herbarium	0	0	0,41	0,74	0,06
2	Фитолейма хвоща Horsetail phytolima	0,37	0,95	0,42	0,16	0,26
3	Фитолейма папоротника Fern phytolima	0,12	0,34	0,42	0,45	0,09
4	Торф/Peat	0,37	0,53	0,93	0,26	0,06
5	Каменный уголь марки Д Energy coal	0,33	0,32	0,72	0,53	0,14
6	Кероген/Kerogen	0,97	0,72	1,45	0,06	2,26
7	Каменный уголь марки Ж Coking coal	0,96	0,59	1,33	0,18	0,74

В табл. 5 представлена характеристика СГП образцов УФВ, из которой видно, что нулевые значения Пм и Пв доказывают отсутствие признаков седиментации и литификации, т. к. гербарий – это мумифици-

рованный образец и к УФВ он причисляется условно, потому что ОМУ растения претерпело преобразования в виде фоссиллизации.

В данном случае он характеризует первоначальную стадию осадконакопления растительной массы (опад), предшествующую процессу гумификации.

На этой основе был установлен минимальный уровень значимых значений коэффициентов – 0,34, по которому отобраны для дальнейшего наблюдения функциональные группы SiCH<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Si–H, Si(C≡CH)<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>NH.

В табл. 6 показаны величины корреляций интенсивности полос 800, 855, 868, 2070, 3391 см<sup>-1</sup> со СГП, раскрывающие характер и общую направленность взаимосвязей СГП с видами соединений кремния: SiCH<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Si–H, Si(C≡CH)<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>NH.

**Таблица 6.** Характер корреляционных связей структурно-генетических показателей и интенсивности диффузного отражения соединений Si в спектрах эталонных газово-жирных углей и в спектрах углефицированных веществ

**Table 6.** Nature of the correlations of structural-genetic indicators and the intensity of diffuse reflection of Si compounds in reference coals and coalified substance

Соединения Compounds	Волновое число, см <sup>-1</sup> Wave numbers, cm <sup>-1</sup>	Пм Pm	Пв Pr	П <sub>Vt+L</sub> P <sub>Vt+L</sub>	П <sub>I</sub> P <sub>I</sub>	П <sub>г</sub> Ph
Газово-жирные угли пластов/Reference coals						
SiCH <sub>3</sub>	800			-0,56	0,67	-0,62
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	855			-0,61	0,70	-0,65
Si–H	868		0,40	0,62	-0,68	0,61
Si(C≡CH) <sub>4</sub>	2070	0,41				
Si <sub>2</sub> NH	3391	0,67		0,70	-0,64	0,68
Углефицированные вещества/Coalified substance						
SiCH <sub>3</sub>	800	-0,72		-0,75		-0,40
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	855	-0,44	-0,55			-0,51
Si–H	868					
Si(C≡CH) <sub>4</sub>	2070	-0,55		-0,69		-0,34
Si <sub>2</sub> NH	3391	-0,72	-0,47	-0,44	0,38	

Выяснилась некая взаимосвязь между исследуемыми соединениями кремния и генетическими факторами, которая указывает на их диагностические особенности. В частности, кремнийорганическое соединение Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> может фиксироваться в УФВ показателями Пм, П<sub>Vt+L</sub>, Пв, тогда как в ГЖУ оно регистрируется только показателем Пв (табл. 7).

Соединение кремния с двойной метильной группой достаточно распространённое в УФВ, и характер его связи с показателями Пм, П<sub>Vt+L</sub>, Пв был проанализирован. Установлено, что интенсивность полосы 855 см<sup>-1</sup> (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) имеет разные значения при неизменности показателя П<sub>Vt+L</sub>=0,41–0,42 ед. Со значениями показателей Пм и Пв интенсивность полосы 855 см<sup>-1</sup> имеет обратную корреляционную связь во всех образцах за исключением торфа и угля марки Д, в них эта связь прямая (рис. 1).

Из этого следует, что мумификация и фоссиллизация растений не влияет на количество связей кремния в виде Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, оно зависит от вида растения и от условий преобразования. Иное обстоятельство с

УФВ, характеризующими диагенез (торф), ранний катагенез (уголь марки Д), морские (кероген) и континентальные (уголь марки Ж) условия угленакопления. При диагенезе и раннем катагенезе количество групп  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  увеличивается при условии либо возрастания метаморфизации, либо восстановленности, либо от проявления гелификации или сапропелизации, способствующих большому образованию метильных групп в виде алифатических соединений.

Однако обратная зависимость количества  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  в структуре органических веществ с обозначенными выше показателями указывает на характер образования связей Si и  $(\text{CH}_3)_2$  при сапропелизации и гумификации. На образование  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  генетические факторы в виде метаморфизма, восстановленности и гелификации будут мало оказывать влияния, наоборот, в углях жирной стадии углефикации эти факторы будут определяющими, и чем менее будут проявляться факторы, обозначенные показателями Пм,  $\text{P}_{\text{Vt+L}}$ , Пв, тем больше вероятность образования связей Si и  $(\text{CH}_3)_2$  (рисунок).

Общими признаками для структур УФВ и ГЖУ, выступающих в качестве эталонов, являются кремнийорганические соединения  $\text{SiCH}_3$ , связанные с показателем  $\text{P}_i$ , определяющим инертную часть ОМУ.

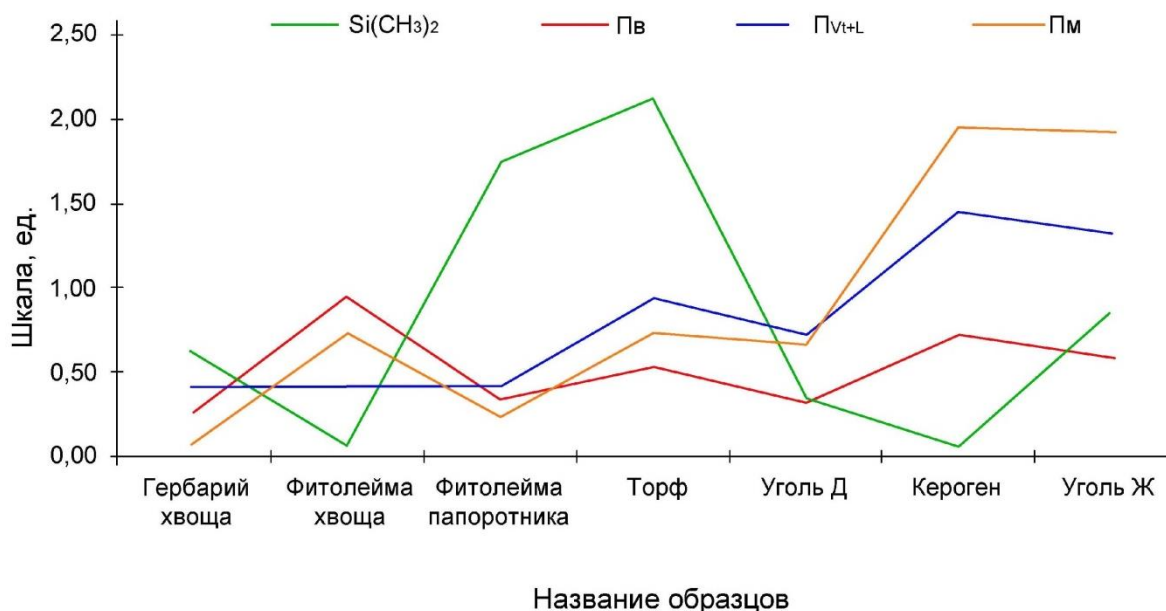
При этом есть существенные различия между структурами УФВ и ГЖУ. В частности, органическое соединение кремния  $\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_4$  характерно только для структур УФВ, т. к. связано оно с показателями  $\text{P}_{\text{Vt+L}}$  и Пв. В ГЖУ функциональная группа  $\text{Si}_2\text{NH}$

фиксируется только показателем Пг, и фрагменты силана  $\text{Si-H}$  – показателями Пг и Пв (табл. 7).

**Таблица 7.** Генетические факторы и виды образования связей кремния в эталонных (ГЖУ) углях и УФВ

**Table 7.** Genetic factors and types of silicon bond formation in gas-fat coals and carbonized substances

Структурно-генетические показатели Structural and genetic indicators	Углефицированные вещества Coalified substance	Газово-жирные угли пластов Reference coals
Показатель инертной части органического вещества, $\text{P}_i$ Indicator of the inert part of organic matter, $\text{P}_i$	$\text{SiCH}_3$	
Показатель степени метаморфизации органического вещества, Пм Indicator of metamorphism of organic matter, Pm	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Si-H}$
Показатель степени восстановленности органического вещества, Пв Indicator of the inert recovery part of organic matter, Pr		
Показатель активной части органического вещества, $\text{P}_{\text{Vt+L}}$ Indicator of the active part of organic matter, $\text{P}_{\text{Vt+L}}$	$\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_4$	$\text{Si}_2\text{NH}$
Показатель степени гелификации органического вещества, Пг Indicator of the helification of organic matter, Ph		



**Рисунок.** Характер изменения кремнийорганического соединения и структурно-генетических показателей  
**Figure.** Nature of changes in organosilicon compounds and structural and genetic parameters

Из этого следует, что наличие исследованных соединений кремния может быть обусловлено разными генетическими факторами, поэтому их идентификация в конкретных образцах каустобиолитов угольного ряда будет отражать какой-то углеобразующий фактор. То есть связи Si с C, H, N в виде кремнийор-

ганических соединений  $\text{SiCH}_3$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Si-H}$ ,  $\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_4$ ,  $\text{Si}_2\text{NH}$  могут выступать диагностическими признаками.

Таким образом, идентификация структуры углей и УФВ по ИК спектрам, полученным методом диффузного отражения, как веществ со сложными структу-

рами вполне применима при использовании систематизации по типам связей в неорганических структурах (подход Л. Беллами): (I) углерод–углерод и углерод–водород; (II) углерод–кислород и кислород–водород; (III) углерод–азот и азот–водород; (IV) связи между другими элементами, и справочных таблиц спектральных характеристик химических веществ простого строения, а также метода парной корреляции с содержанием химического элемента в веществе образца (подход А. Смита).

Предложенная методология поиска распознаваемых связей, в частности кремния с функциональными группами  $\text{CH}_3$ ,  $(\text{C}\equiv\text{CH})_4$ ,  $\text{NH}$  и водородом в изученных структурах углей, позволяет проводить оценку в других УФВ. В этом случае структуры углей могут выступать эталонными структурами каустобиолитов угольного ряда, так как их спектральная характеристика сопровождается углепетрографическими данными, которые не всегда можно получить в фоссилизованных веществах, торфах и керогенах.

Применение СГП, которые в углях хорошо увязываются с углепетрографическими показателями, позволяет достаточно достоверно определить генетические факторы, обуславливающие образование связей

функциональных групп с неметаллами и металлами, выделяемые в области ИК-спектра металлоорганическими соединениями.

### Заключение

Применение справочных таблиц спектральной характеристики и метода корреляции интенсивности диффузного отражения на полосах с волновыми числами 800, 855, 868, 2070, 3391  $\text{cm}^{-1}$  с содержанием кремния в эталонных углях газовой-жирной стадии углефикации позволило идентифицировать на инфракрасных спектрах углей соединения  $\text{Si-H}$ ,  $\text{SiCH}_3$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_4$ ,  $\text{Si}_2\text{NH}$ .

Результаты эксперимента с образцами гербария хвоща, филоидов хвоща и папоротника, керогена, торфа, каменных углей марок Д и Ж показали возможность диагностирования вышеуказанных типов связей Si в углефицированных веществах, а характер изменения кремнийорганических соединений и структурно-генетических показателей (Пм, Пв,  $\text{P}_{\text{Vt+L}}$ , Пг, Пг) позволил выявить особенности их накопления в структурах в зависимости от условий углеобразования и угленакопления и косвенно подтвердить аутигенность кремния с растениями-углеобразователями.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Strontium isotopes in high- and low-Ge coals from the Shengli Coalfield, Inner Mongolia, northern China: New indicators for Ge source / J. Liu, B.F. Spiro, S. Dai, D. French, I.T. Graham, X. Wang, L. Zhao, J. Zhao, R. Zeng // *International Journal of Coal Geology*. – 2021. – № 233. – P. 2–11.
2. Mineralogy and geochemistry of the Late Triassic coal from the Caotang mine, northeastern Sichuan Basin, China, with emphasis on the enrichment of the critical element lithium / M. Zhou, L. Zhao, X. Wang, V.P. Nechaev, D. French, B.F. Spiro, I.T. Graham, J.C. Hower, Sh. Dai // *Ore Geology Reviews*. – 2021. – № 139. – P. 22–38.
3. In-situ analysis of the lithium occurrence in the No.11 coal from the Antaibao mining district, Ningwu Coalfield, northern China / B. Sun, Y. Liu, L. Tajcmanova, C. Liu, J. Wu // *Ore Geology Reviews*. – 2022. – № 144. – P. 15–30.
4. Significant enrichment of Rb and Cs in the Late Triassic coals from the Coc Sau surface mine, Cam Pha Coalfield, Quang Ninh Province, Vietnam / X. Nguyen, J. Li, X. Zhuang, B. Li, X. Querol, N. Moreno, P. Cordoba // *Ore Geology Reviews*. – 2022. – № 142. – P. 16–32.
5. Jiu B., Huang W., Mu N. Mineralogy and elemental geochemistry of Permo-Carboniferous Li-enriched coal in the southern Ordos Basin, China: Implications for modes of occurrence, controlling factors and sources of Li in coal // *Ore Geology Reviews*. – 2022. – № 141. – P. 20–40.
6. Lithium and redox-sensitive (Ge, U, Mo, V) element mineralization in the Pennsylvanian coals from the Huangtupo coalfield, Shanxi, northern China: with emphasis on the interaction of infiltrating seawater and exfiltrating groundwater / P. Xie, J.C. Hower, V.P. Nechaev, D. Ju, X. Liu // *Fuel*. – 2021. – V. 300. – № 9. – P. 21–42.
7. Нифантов Б.Ф., Заостровский А.Н., Занина О.П. Горно-геологическое и технологическое значение распределения ценных и токсичных элементов в Кузнецких углях // *Уголь*. – 2009. – № 12 (1004). – С. 59–60.
8. Танаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. – М.: Химия, 1967. – 451 с.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
10. Modes of occurrence of germanium and tungsten in the Spetsugli germanium ore field, Pavlovka brown coal deposit, Russian Far East / S.I. Arbuzov, D.A. Spears, S.S. Ilenok, I.Y. Chekryzhov, V.P. Ivanov // *Ore Geology Reviews*. – 2021. – № 132. – P. 103986.
11. Orrego-Ruiz J.A., Cabanzo R., Mejia-Ospino E. Study of Colombian coals using photoacoustic Fourier transform infrared spectroscopy // *International Journal of Coal Geology*. – 2011. – V. 85. – P. 307–310.
12. Geographic origin identification of coal using near-infrared spectroscopy combined with improved random forest method / M. Lei, X. Yu, M. Li, W. Zhu // *Infrared Physics and Technology*. – 2018. – V. 92. – P. 177–182.
13. Xiao D., Le B.T. Rapid discrimination of coal geographical origin via near-infrared spectroscopy combined with machine learning algorithms // *Microchemical Journal*. – 2020. – V. 157. – P. 103–108.
14. Infrared spectroscopy quantification of functional carbon groups in kerogens and coals: A calibration procedure / V.T.H. Phan, E. Quirico, P. Beck, L. Jovanovic, C. Le Guillou, S. Bernard, L. Bonal, N. Carrasco, T. Gautier, J. Raya // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2021. – V. 259. – P. 119–127.
15. Coal classification method based on visible-infrared spectroscopy and an improved multilayer extreme learning machine / Y. Mao, B.T. Le, D. Xiao, D. He, C. Liu, L. Jiang, Z. Yu, F. Yang, X. Liu // *Optics and Laser Technology*. – 2019. – V. 114. – P. 10–15.
16. Бутакова В.И., Попов В.К. Полиеновая модель строения углей и их метаморфизм // *Кокс и химия*. – 2017. – № 1. – С. 2–6.
17. Бутакова В.И. Возникновение и развитие фундаментального исследования строения каменных углей в Восточном научно-исследовательском углехимическом институте // *Кокс и химия*. – 2021. – № 3. – С. 34–47.
18. Иванов В.П. Комплексная оценка генетических и технологических свойств углей с применением ИК-спектроскопии // Основные направления геологоразведочных и научно-исследовательских работ на твердые горючие ископаемые в современных экономических условиях. – Ростов-на Дону: ВНИГРИУголь, 2014. – С. 135–138.
19. Дмитриенко А.А., Исаева Е.Р. Структурные признаки углефикации органических веществ // *Кокс и химия*. – 2019. – № 12. – С. 9–13.
20. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2002. – 423 с.
21. Жемчужников Ю. А. Общая геология каустобиолитов. – М.: ОНТИ, 1935. – 547 с.
22. Криштофович А.Н. Палеоботаника. – Л.: Гостоптехиздат, 1957. – 651 с.

23. Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И. Кероген: методы изучения, геохимическая интерпретация. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «ГЕО», 2005. – 254 с.
24. Беккер Ю. Спектроскопия. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.
25. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Пер. с англ. – М.: Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
26. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
27. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин, Т.Г. Федулина. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.
28. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. – Киев: Наук. думка, 1988. – 191 с.
29. Марченко Л.Г. Генезис и минеральные ассоциации золота и платиноидов в месторождениях «черносланцевого» типа Казахстана: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – СПб, 2012. – 294 с.
30. Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей. – М.: Недра, 1975. – 159 с.
31. Hirsch P.B. Structural model of coals // Proc. Res Conf. on Science in Use of Coal. – 1958. – P. 29–35.
32. Krevelen D.W. Coal: typology. Chemistry. Physics. Constitution. – Amsterdam, New York, Elsevier Pub Co, 1961. – 514 p.
33. Guney M. Oxidation and spontaneous combustion of coal: review of individual factors // Colliery Guard. – 1968. – V. 216. – P. 105–110.
34. Chakrabarty S.K., Berkowitz N. Studies on the structure of coals. Pt. 3. Some inferences about skeletal structures // Fuel. – 1974. – V. 53. – Iss. 4. – P. 240–245.
35. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 590 с.
36. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: МГУ, 2012. – 55 с.
37. Лазуркин Ю.С. Основы молекулярной биологии: Физические методы исследования белков и нуклеиновых кислот. – М.: Наука, 1967. – 322 с.
38. Рахимова Г.К., Комилов Х.М. Изучение полисахаридов в сборе «Трибулепил». – М.: Изд-во «МЦНМО», 2019. – № 2 (56). – 40 с.
39. Geochemistry, mineralogy and genesis of rare metal (Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga) coals of the seam XI in the south of Kuznetsk Basin, Russia / S.I. Arbuzov, D.A. Spears, A.V. Vergunov, V.P. Ivanov, N.A. Zarubina // Ore Geology Reviews. – 2019. – № 113. – P. 1–19.
40. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
41. Бутакова В.И., Кирилова А.И., Попов В.К. Спектральная классификация бурых углей // Кокс и химия. – 2020. – № 6. – С. 16–20.
42. Использование ИК-спектроскопии диффузного отражения для определения минерального состава углей / В.К. Попов, В.И. Бутакова, Т.А. Кабалина, Ю.М. Посохов, В.Я. Шубодеров, А.Г. Утемов, А.В. Синяков, В.П. Проидина // Кокс и химия. – 2005. – № 2. – С. 3–9.

Поступила 04.06.2022 г.

#### Информация об авторах

**Иванов В.П.**, доктор геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Дмитриенко А.А.**, аспирант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.



UDC 550.4.08

## DETERMINATION OF THE TYPES OF SILICON BONDS WITH FUNCTIONAL GROUPS IN THE STRUCTURES OF ORGANIC SUBSTANCES OF PLANT ORIGIN USING THE DIFFUSE REFLECTION METHOD OF INFRARED SPECTROSCOPY

Vladimir P. Ivanov<sup>1</sup>,  
ivp2005@mail.ru

Anastasiya A. Dmitrienko<sup>1</sup>,  
dmitrienkoanastasiya@gmail.com

<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

**The relevance** of the study is caused by the disclosure of the possibility of determining Si bonds with C, H, N, O in the structures of coal and other carbonified substances by diffuse infrared spectroscopy in the range of 7500–350 cm<sup>-1</sup>. Then, the spectra are processed and spectral characteristics are determined by calculating values to define structural and genetic indicators and perform structural and group analysis. The use of structural and genetic indicators: Pm, Pv, PVt+L, P I, Pg, allows us to determine the influence of genetic factors on the formation of different types of silicon bonds and their amount in the structures of natural organic substances.

**The main aim:** on the example of IR spectra of hard coals to show techniques for determining the types of Si bonds with elements C, H, N, O using reference spectrometric characteristics of simple chemical compounds of silicon and analyzing the pair correlation of the intensity values of the selected diffuse reflection bands with the Si content in coals; on the example of fossilized (herbarium, phytolite) and carbonified (peat, kerogen, coal) substances to show the use of the detected types of bonds of organosilicon compounds in the structures of natural organic substances and the nature of their changes depending on carbon-petrographic and structural-genetic indicators.

**Objects:** herbarium of horsetail swamps of the Tomsk region, phytolite of horsetail, fern and kerogen of oil and gas deposits of Western Siberia of Jurassic age, peat of the Apache deposit in Kamchatka, coal grade D of the Two-arch Chernogorsky deposit of the Minusinsky basin, coal grade Z of the formation 39 of the Zhernovsky field of Kuzbass.

**Methods:** infrared Fourier spectroscopy of diffuse reflection.

**Results.** It was established that the using of reference tables of the spectrometric characteristics of Si and its correlation with intensity of diffuse reflection at frequencies with wave numbers of 800, 855, 868, 2070, 3391 cm<sup>-1</sup>, one can examine the compounds Si-H, SiCH<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Si(C≡CH)<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>NH respectively. They reflect different types of Si bonds with functional groups and, as the experiment showed, with samples of horsetail herbarium, horsetail and fern phytolite, kerogen, peat, coal. Their use with structural and genetic indicators allows determining the influence of genetic factors on the formation of different types of silicon bonds and their number in the structures of natural organic substances.

### Key words:

Coalified substance, structure, functional groups, Si bond forms, infrared spectroscopy.

### REFERENCES

- Liu J., Spiro B.F., Dai S., French D., Graham I.T., Wang X., Zhao L., Zhao J., Zeng R. Strontium isotopes in high- and low-Ge coals from the Shengli Coalfield, Inner Mongolia, northern China: New indicators for Ge source. *International Journal of Coal Geology*, 2021, no. 233, pp. 2–11.
- Zhou M., Zhao L., Wang X., Nechaev V.P., French D., Spiro B.F., Graham I.T., Hower J.C., Dai Sh. Mineralogy and geochemistry of the Late Triassic coal from the Caotang mine, northeastern Sichuan Basin, China, with emphasis on the enrichment of the critical element lithium. *Ore Geology Reviews*, 2021, no. 139, pp. 22–38.
- Sun B., Liu Y., Tajmanova L., Liu C., Wu J. In-situ analysis of the lithium occurrence in the No.11 coal from the Antaibao mining district, Ningwu Coalfield, northern China. *Ore Geology Reviews*, 2022, no. 144, pp. 15–30.
- Nguyen X., Li J., Zhuang X., Li B., Querol X., Moreno N., Cordoba P. Significant enrichment of Rb and Cs in the Late Triassic coals from the Coc Sau surface mine, Cam Pha Coalfield, Quang Ninh Province, Vietnam. *Ore Geology Reviews*, 2022, no. 142, pp. 16–32.
- Jiu B., Huang W., Mu N. Mineralogy and elemental geochemistry of Permo-Carboniferous Li-enriched coal in the southern Ordos Basin, China: implications for modes of occurrence, controlling factors and sources of Li in coal. *Ore Geology Reviews*, 2022, no. 141, pp. 20–40.
- Xie P., Hower J.C., Nechaev V.P., Ju D., Liu X. Lithium and redox-sensitive (Ge, U, Mo, V) element mineralization in the Pennsylvanian coals from the Huangtupo coalfield, Shanxi, northern China: With emphasis on the interaction of infiltrating seawater and exfiltrating groundwater. *Fuel*, 2021, vol. 300, no. 9, pp. 21–42.
- Nifantov B.F., Zaoistrovsky A.N., Zanina O.P. Mining-geological and technological significance of the distribution of valuable and toxic elements in Kuznetsk coal. *Coal*, 2009, no. 12 (1004), pp. 59–60.
- Tanaev I.V., Shpirt M.Ya. *Khimiya germaniya* [Chemistry of germanium]. Moscow, Khimiya Publ., 1967. 451 p.
- Nakamoto K. *IK-spectry i spectry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy* [Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds]. Translated from English. Moscow, Mir Publ., 1991. 536 p.
- Arbuzov S.I., Spears, D.A., Ilenok S.S., Chekryzhov I.Yu, Ivanov V.P. Modes of occurrence of germanium and tungsten in the Spetsugli germanium ore field, Pavlovka brown coal deposit, Russian Far East. *Ore Geology Reviews*, 2021, no. 132, pp. 103986.
- Orrego-Ruiz J.A., Cabanzo R., Mejía-Ospino E. Study of Colombian coals using photoacoustic Fourier transform infrared spectroscopy. *International Journal of Coal Geology*, 2011, vol. 85, pp. 307–310.
- Lei M., Yu X., Li M., Zhu W. Geographic origin identification of coal using near-infrared spectroscopy combined with improved random forest method. *Infrared Physics and Technology*, 2018, vol. 92, pp. 177–182.
- Xiao D., Le B.T. Rapid discrimination of coal geographical origin via near-infrared spectroscopy combined with machine learning algorithms. *Microchemical Journal*, 2020, vol. 157, pp. 103–108.
- Phan V.T.H., Quirico E., Beck P., Jovanovic L., Le Guillou C., Bernard S., Bonal L., Carrasco N., Gautier T., Raya J. Infrared spectroscopy quantification of functional carbon groups in kero-

- gens and coals: a calibration procedure. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, vol. 259, pp. 119–127.
15. Mao Y., Le B.T., Xiao D., He D., Liu C., Jiang L., Yu Z., Yang F., Liu X. Coal classification method based on visible-infrared spectroscopy and an improved multilayer extreme learning machine. *Optics and Laser Technology*, 2019, vol. 114, pp. 10–15.
  16. Butakova V.I., Popov V.K., Posokhov Y.M. Polyene model of coal structure and metamorphism. *Coke and Chemistry*, 2017, vol. 60, no. 1, pp. 2–6. In Rus.
  17. Butakova V.I. The emergence and development of fundamental research of the structure of coal in the Eastern Research Coal Chemical Institute. *Coke and chemistry*, 2021, no. 3, pp. 34–47. In Rus.
  18. Ivanov V.P. Complex assessment of the genetic and technological properties of coals using IR spectroscopy. *The main directions of geological exploration and research work on solid fuels in modern economic conditions*. Rostov-on-Don, VNIGRIugol Publ., 2014. pp. 135–138.
  19. Dmitrienko A.A., Isaeva E.R. Structural aspects of the coalification of organic materials. *Coke and Chemistry*, 2019, vol. 62, no. 12, pp. 9–13. In Rus.
  20. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Neorganicheskoe veshchestvo ugley* [Inorganic matter of coal]. Ekaterinburg, Ed. UrO RAS Publ., 2002. 423 p.
  21. Zhemchuzhnikov Yu. A. *Obshchaya geologiya kaustobolitov* [General geology of caustobolites]. Moscow, ONTI Publ., 1935. 547 p.
  22. Kryshchov A.N. *Paleobotanika* [Paleobotanics]. Leningrad, Gostoptekhizdat Publ., 1957. 651 p.
  23. Bogorodskaya L.I., Kontorovich A.E., Larichev A.I. *Kerogen: metody izucheniya, geokhimicheskaya interpretatsiya* [Kerogen. Methods for study and geochemical interpretation]. Novosibirsk, Geo Publ., 2005. 254 p.
  24. Becker Yu. *Spektroskopiya* [Spectroscopy]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2009. 528 p.
  25. Prech E., Byullmann F., Affolter K. *Opreделение stroeniya organicheskikh soedineniy. Tablitsy spektralnykh dannykh* [Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data]. Translated from English. Moscow, Mir Publ., 2006. 438 p.
  26. Gordon A., Ford R. *Sputnik khimika* [Chemist's companion]. Translated from English. Moscow, Mir Publ., 1976. 541 p.
  27. Vasilev A.V., Grinenko V.E., Schukin A.O., Fedulina T.G. *Infrakrasnaya spektroskopiya organicheskikh i prirodnikh soedineniy* [Infrared spectroscopy of organic and natural compounds]. St-Petersburg, SPbGLTA Publ., 2007. 54 p.
  28. Saranchuk V.I., Ayruni A.T., Kovalev K.E. *Nadmolekulyarnaya organizatsiya, struktura i svoystva uglya* [Supramolecular organization, structure and properties of coal]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1988. 191 p.
  29. Marchenko L.G. *Genezis i mineralnye assotsiatsii zolota i platinoydov v mestorozhdeniyakh chernoslantsevoogo tipa*. Dokt. Dis. [Genesis and mineral associations of gold and platinumoids in deposits of the «black shale» type of Kazakhstan. Dr. Diss.]. St. Petersburg, 2012. 294 p.
  30. Kasatochkin V.I., Larina N.K. *Stroenie i svoystva prirodnikh ugley* [Structure and properties of natural coals]. Moscow, Nedra Publ., 1975. 159 p.
  31. Hirsch P.B. Structural model of coals. *Proc. Res Conf. on Science in Use of Coal*, 1958, pp. 29–35.
  32. Krevelen D.W. *Coal: typology. Chemistry. Physics. Constitution*. Amsterdam, New York, Elsevier Pub Co, 1961. 514 p.
  33. Guney M. Oxidation and spontaneous combustion of coal: review of individual factors. *Colliery Guard*, 1968, vol. 216, pp. 105–110.
  34. Chakrabarty S.K., Berkowitz N. Studies on the structure of coals. Pt. 3. Some inferences about skeletal structures. *Fuel*, 1974, vol. 53, Iss. 4, pp. 240–245.
  35. Bellamy L.J. *Infrakrasnye spektry slozhnykh molekul* [Advances in infrared group frequencies]. Moscow, Izdatelstvo inostrannoy literatury Publ., 1971. 590 p.
  36. Tarasevich B.N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedineniy. Spravochnye materialy* [Infrared spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials]. Moscow, MSU Press, 2012. 55 p.
  37. Lazurkin U.S. *Osnovy molekulyarnoy biologii: fizicheskie metody issledovaniya* [Fundamentals of molecular biology. Physical methods for the study of proteins and nucleic acids]. Moscow, Nauka Publ., 1967. 322 p.
  38. Rakhimova G.K., Komilov H.M. *Izuchenie polisakharidov v sbore «Tribulepil»* [Study of polysaccharides in the collection «Tribulepil»]. Moscow, MTsNMO Publ., 2019. No. 2 (56), 40 p.
  39. Arbuzov S.I., Spears D.A., Vergunov A.V., Ivanov V.P., Zarubina N.A. Geochemistry, mineralogy and genesis of rare metal (Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga) coals of the seam XI in the south of Kuznetsk Basin, Russia. *Ore Geology Reviews*, 2019, no 113, pp. 1–19.
  40. Smith A. *Prikladnaya IK-spektroskopiya* [Applied infrared spectroscopy]. Moscow, John Wiley and Sons, Inc., 1979. 328 p.
  41. Butakova V.I., Kirillova A.I., Popov V.K. Spectral classification of brown coals. *Coke and chemistry*, 2020, no. 6, pp. 16–20. In Rus.
  42. Popov V.K., Butakova V.I., Kabalina T.A., Posokhov U.M., Shuboderov V.Ya., Utemov A.G., Sinyakov A.V., Proydina V.P. The use of diffuse reflection IR spectroscopy to determine the mineral composition of coals. *Coke and chemistry*, 2005, no. 2, pp. 3–9. In Rus.

Received: 4 June 2022.

#### Information about the authors

**Vladimir P. Ivanov**, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Anastasiya A. Dmitrienko**, graduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.