

Г. К. ХРУСТАЛЕВА

ПЕТРОГРАФИЯ МИНЕРАЛЬНОЙ МАТРИЦЫ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ И ПРОГНОЗ НАПРАВЛЕНИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЛАНЦЕВОЙ ЗОЛЫ

Поскольку горючие сланцы представляют собой высокозольное твердое горючее ископаемое, промышленную ценность имеет как их органическое вещество, так и неорганическая часть — минеральная матрица. Количество и состав последней обуславливают зольность горючего сланца и свойства сланцевой золы.

Широкая практика использования сланцевозольных отходов эстонских и кашпирских сланцев свидетельствует о том, что на данных о составе золы может базироваться прогноз особенностей поведения минеральной части топлив при различных технологических процессах. По ним можно оценивать возможности и намечать направления и области практического использования сланцевой золы, которые будут зависеть преимущественно от ее типа. Тип золы определяется ее химическим составом, в свою очередь, тесно связанным с составом минеральной матрицы. Поэтому изучение неорганической части горючих сланцев становится все более актуальным. Информация о составе золы и ее свойствах особенно ценна на поисково-оценочной стадии геологоразведочных работ и, как показывает опыт, может быть получена при детальном минералого-петрографическом изучении типов горючих сланцев на месторождении и лабораторном химическом анализе их золы [1].

Степень изученности горючих сланцев СССР в этом плане неодинакова. Так, в работах многих авторов детально охарактеризован минеральный состав кукерситов Эстонии, определенный современными методами. В последние годы опубликованы результаты исследования минеральной части припятских сланцев. Не менее подробно изучены золы менилитовых сланцев. Однако горючие сланцы большей части известных месторождений СССР разведаны слабо и поэтому в рассматриваемом аспекте исследованы недостаточно.

С учетом возможности прогноза свойств золы горючих сланцев уже на ранних стадиях разведки в данной работе основное внимание уделено обобщению результатов микроскопического исследования минеральной матрицы, анализу химического состава золы горючих сланцев некоторых месторождений СССР*, а также сравнительному анализу полученных данных с результатами исследования зол сланцев, нашедших применение в народном хозяйстве (кашпирских и прибалтийских).

* Перелюбское, Юцебинское и Чаганское в Волжском бассейне, Кендерлыкское в Казахской ССР, Байсунское и другие сланцепроявления в Узбекской ССР, месторождения и сланцепроявления Украинской ССР и Северного Кавказа.

Вещество горючих сланцев как представителя класса осадочных горючих пород анализировали методами осадочной петрографии. Минеральную матрицу, превалирующую в породе по объему, изучали главным образом в шлифах и иммерсионных препаратах под микроскопом, глинистую фракцию — термографически и рентгенографически. Образцы типов горючих сланцев Волжского и Вычегодского бассейнов были подвергнуты стандартному минералогическому анализу с выделением и исследованием легкой и тяжелой фракций.

Анализ минеральной матрицы классическими методами осадочной петрографии связан с некоторыми трудностями из-за текстурно-структурных особенностей горючих сланцев. Во-первых, они сложены минеральными компонентами преимущественно пелитовой и алевроитовой размерности, в большинстве своем морфологически небособобленными. Во-вторых, органическая часть в ряде типов находится в молекулярной смеси с минеральной основой. Эти обстоятельства затрудняют разделение горючих сланцев на мацералы и минеральные фракции, а также требуют длительных комплексных процедур обработки проб.* Поэтому основной объем исследований составили микроскопическое изучение минеральной матрицы и химический анализ золы сланцев. По результатам последнего были рассчитаны различные минеральные модули (карбонатный, алюмосиликатный, кремневый и др.) для типов горючих сланцев и среднепластовых проб по месторождениям и проведены сопоставления их значений. В качестве эталона взяты эти же модули для кашпирских и эстонских сланцев. С помощью ЭВМ выявлены корреляционные связи между основными окислами золы сланцев.

Минерало-петрографический состав и структура неорганической матрицы

Комплексное микроскопическое изучение неорганической матрицы горючих сланцев позволило выявить вещественные, генетические и структурные особенности слагающих ее минералов. Морфологические особенности главным образом свидетельствуют о принадлежности этих минералов к различным генетическим классам. Назовем их: — Седиментогенные минералы (хемогенные, биогенно-хемогенные, кластогенно-хемогенные) — кальцит, сидерит, сидероплезит, доломит, менилит, опал, гидрослюда-монтмориллонит.

— Аутигенные минералы (диагенетические) — пирит, марказит, частично глауконит.

— Терригенные минералы (в том числе вулканогенно-терригенные) — кварц, слюды, полевые шпаты, окислы и силикаты тяжелой фракции — дистен, рутил, гранат, турмалин, ставролит, циркон.

— Биоморфные минералы (в том числе раковинный и костный детрит) — кальцит, опал, коллофан.

Основной объем матрицы слагают известковые, глинистые и кремнистые минералы. Содержание окислов и силикатов незначительно (около 10 %, реже выше). Многообразие типов горючих сланцев создается вариациями соотношения известковых и глинистых или глинистых и кремнистых минералов [2—4]. Глинистая фракция горючих сланцев, судя по результатам рентгеноструктурного анализа и дерива-

* Выполнены в Центральной лаборатории производственно-геологического объединения «Южгеология», г. Ростов-на-Дону.

тографии, отличается сложным составом и представлена смешанно-слоистыми минералами типа гидрослюда-монтмориллонит с варьирующим количеством монтмориллонитовых слоев. Вариации двух составляющих отражаются в структурных особенностях глинистой матрицы сланцев: более гидрослюдистые горючие сланцы характеризуются микроструктурой одновременного погасания, менее гидрослюдистые отличаются крипточешуйчатой микроструктурой (табл. 1).

Минералого-петрографические и нанопетрографические исследования свидетельствуют о различном составе и генетической принадлежности минералов известковой матрицы. Прежде всего, преобладающим минералом среди карбонатов является кальцит. Отмечается доломит, однако его доля незначительна. Морфоструктурные особенности кальцита позволили выделить несколько его генетических типов:

— Хемогенный — кристаллы кальцита ромбоэдрического габитуса и в виде сферолитов.

— Биогенный (биоморфный) — в поляризационном микроскопе это пелитоморфный известковый материал определяемой (кокколитофориды, форамениферы, гастроподы, брахиоподы, моллюски) и трудноопределяемой природы (возможно, остатки харовых? или иглокожих?).

— Постдиагенетический — кристаллический кальцит выполняет трещинки.

— Кластогенный (переотложенный) — обломки кристаллов и биодетрит (преимущественно аммонитов и прочей известковой макрофауны).

В известковой матрице верхнеюрских волжских и вычегодских сланцев [4, 5] можно наблюдать все перечисленные типы кальцита. По нашим данным, известковая матрица кузерситов представлена главным образом хемогенным и биоморфным кальцитом. Кремнеземистая (кремнистая) матрица менее распространена в горючих сланцах, чем глинистая и известковая, и характерна для кендерлыкских, менилитовых, кавказских нижнемеловых и украинских (Новодмитровское месторождение) сланцев. Среди кремнистых минералов определены менилит и опал. Последний формировался за счет диатомовых (украинские сланцы) и радиолярий (кавказские), что отражается в микроструктурных особенностях этих сланцев.

Изучение вещественного состава горючих сланцев показывает, что обычно минеральная матрица поликомпонентна. Поэтому возникают вопросы номенклатурного аспекта. В случае поликомпонентного состава минеральной матрицы ее наименование определяется основным компонентом (содержание более 70 %). Разделение сланцев на известковые, известковистые и содержащие известковый материал предлагается проводить по следующим градациям: более 20 %, 10—20 и до 10 %. В алевритовом горючем сланце содержание кластического материала превышает 10 %; в алевритистом его 5—10 %, в сланце с алевритовым материалом — 3—5 %.

Особенности химического состава золы и прогноз направлений ее утилизации

Параллельно с минералого-петрографическим изучением горючих сланцев были обобщены результаты химического анализа их золы. При этом ставились и решались следующие задачи:

— Выявить наиболее информативные сланцеобразующие окислы в составе сланцевой золы и установить характер связи между ними.

Характеристика минеральной матрицы горючих сланцев

Микроструктура	Состав	Особенности структуры, текстуры, состава	Примеры горючих сланцев
Кристаллически-зернистая	Карбонатный (преимущественно кальцит)	От крупно- до мелкокристаллически-зернистой	Волжские (I рабочий пласт), кендерльские («средние» сланцы), куерситы с содержанием ОВ более 40 %
Пелитоморфная в сочетании с микроорганогенной	Известково-глинистый, глинисто-известковистый	Глинистая основа поликомпонентная, известковая часть представлена в основном остатками кожнолитовидного форид	Волжские (II горизонт), припятские, болтышские, вычегодские, сузакские
Крипточешуйчатая	Кремнисто-глинистый, глинисто-кремнистый	Кремнистая, составлена менилитом, остатками диатомовых и радиолярий	Менилитовые, новодмитровские, кавазские
Структура одновременного потасания	Глинистый поликомпонентный (гидрослюда-монтмориллонит)	Веспорядочная микротекстура	Волжские, вычегодские (II и III горизонты), болтышские, припятские
	Гидрослюдистый	Директивная микротекстура	Вычегодские, кендерльские («Калын-Кара»), диктионемовые

— Определить характерные для типа горючего сланца, пласта, месторождения соотношения окислов (модули), отражающие химические особенности золы.

— Сопоставить рассчитанные модули с аналогичными для кашпирских и прибалтийских сланцев с целью выявить сходство и составить прогноз направлений утилизации сланцевых зол.

В общей сложности обработано, в том числе при помощи ЭВМ*, несколько сотен результатов химического анализа золы горючих сланцев (данные автора и работ [7—17]) известных в настоящее время сланцевых месторождений СССР.

Рассмотрим основные принципы типизации и ее структуру.

Из-за вариации содержания карбонатных, глинистых и кремнистых минералов [4] в золе горючих сланцев различного состава и качества наиболее изменчивы содержания CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , CO_2 и SO_3 . В золе кендерлыкских сланцев значительно варьирует содержание окислов щелочных металлов Na_2O и K_2O , что обусловлено присутствием в минеральной матрице «средних» сланцев пирокластического материала (кристаллокластический материал — обломки кислых плагиоклазов и литокластический — обломки липаритов и дацитов) [6]. Поэтому за информативные приняты окислы CaO , Al_2O_3 и SiO_2 . Соответственно отношения $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{CaO} + \text{MgO})$ — это информативные модули, позволяющие оценить степень карбонатности, глинистости и кремнистости зол и отнести их к определенному типу, по которому прогнозируются области практического использования сланцевой золы (табл. 2).

По составу минеральной матрицы горючие сланцы разделены на три класса, принадлежность к каждому из которых определяется значениями информативных модулей $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Горючие сланцы I класса характеризуются значительной изменчивостью содержания окислов CaO и Al_2O_3 , отношение между которыми определяет разделение таких сланцев на четыре типа — с 1-го по 4-й. В горючих сланцах II и III классов варьируют содержания окислов SiO_2 и Al_2O_3 . Содержание CaO в золах горючих сланцев III класса составляет десятки доли процента. Несколько больше его в золах горючих сланцев II класса, однако модуль $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ для них всегда меньше единицы. Поэтому для II и III классов информирующим является модуль $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Основанием для разделения сланцев II класса на два типа (5 и 6-й) послужила разница содержания в их золе примеси CaO , из-за которой величина модуля $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ различается для этих типов на порядок. По статистическим данным о величине модуля $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ сланцы III класса также разделены на два типа (7 и 8-й): минеральная матрица сланцев 7-го типа кремнисто-глинистая, 8-го — глинисто-кремнистая и кремнистая.

Анализ значений модуля $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{CaO} + \text{MgO})$, определенных для зол горючих сланцев перечисленных восьми типов показал, что по химическому составу золы могут быть объединены в четыре типа. Зола горючих сланцев I класса преимущественно карбонатная и, по аналогии с золами кашпирских и прибалтийских сланцев, может найти широкое применение в производстве строительных материалов, сельском хозяйстве и т. д. Для этой цели, как видно из табл. 2, подходят золы 1—4-го типов горючих сланцев по минералогическому составу матрицы, но направления утилизации золы 1 и 2-го типов несколько отличны от таковых для золы 3 и 4-го типов, что обусловлено минералогическими особенностями матрицы, сказавшимися на

* «Минск-32», ИВЦ Новочеркасского политехнического института.

Типизация горючих сланцев перспективных месторождений СССР и сланцевой золы по составу минеральной матрицы

Класс горючих сланцев и инфор-мирующий модуль	II — глинистый кремнистый $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 4,4$			III — глинисто-кремнистый $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 4,4$		
	1	2	3	4	5	6
Тип горючих сланцев по значению (в скобках) модулей $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1 ($>5,1$)	2 ($3,1-5,0$)	3 ($2,1-3,0$)	4 ($1,1-2,0$)	5 ($0,1-1,0$)	6 ($<0,1$)
Группирование пластов месторождений или месторождений горючих сланцев по значениям $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	I Коцебинского, Д-1-1 Чананского, Ленинградского, С, Е, Ф, Эстонского, А—Г Дмитрияевского, Кузнецкого бассейна	I Перелюбского, I Коцебинского, I и III Ленинградского, А, В и Дское, Урта-Булак, II Сысольского; месторождения Байсунское, Туровское, Дергуновское	II — IV Перелюбского, II и III Коцебинского, II Яремского, II Каширского, I и II Сысольского; месторождения Байсунское, Туровское, Дергуновское	II — IV Перелюбского, II и III Коцебинского, II Яремского, II Каширского, I и II Сысольского; месторождения Байсунское, Туровское, Дергуновское	А — Г Волынского, Сан-Гомбори-Телявинское, Дилижанское, Нор-Аревинское; Южно-Таджикской депрессии	Рионское, Сан-Гомбори-Телявинское, Дилижанское, Нор-Аревинское; Южно-Таджикской депрессии
Тип золы по значению (в скобках) модуля $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CaO} + \text{MgO}$	Карбонатный (<2)	Карбонатный (<2)	Глиноземисто-карбонатный ($2,1-4,0$)	Глиноземисто-карбонатный ($4,1-6,0$)	Глиноземисто-кремнеземистый (>6)	Глиноземисто-кремнеземистый (>6)
Прогноз направлений утилизации золы	Как вяжущее в цементах и наполнитель в пластмассах; для получения сытала, легкого бетона, производства легких бетонов, повышения водостойкости гипсовых деталей, известкования почвы; как стимулятор роста сельскохозяйственных культур	Как вяжущее в цементах и наполнитель в пластмассах; для получения сытала, легкого бетона, производства легких бетонов, повышения водостойкости гипсовых деталей, известкования почвы; как стимулятор роста сельскохозяйственных культур	Как вяжущее в строительных растворах; для изготовления легких бетонов, повышения водостойкости гипсовых деталей, известкования почвы; как стимулятор роста сельскохозяйственных культур	Как наполнитель в бетонах и для производства портландцемента, минеральной ваты, каменного кирпича; как источник редких и рассеянных элементов	Как материал в дорожном строительстве; для каменного лития	Как материал в дорожном строительстве; для каменного лития

величине модуля $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{CaO} + \text{MgO})$. Сланцевые золы горючих сланцев III класса существенно кремнеземистые, и их можно использовать в качестве материала в автодорожном строительстве и особенно для каменного литья. Более широкий спектр применения у зол горючих сланцев II класса, по составу существенно глиноземистых. Они ценны еще и тем, что в них сконцентрирован ряд редких и рассеянных элементов.

Итак, тип сланцевой золы, зависящий от ее химического состава, обусловлен минералогическим составом минеральной основы горючих сланцев. Изучение состава матрицы и золы горючих сланцев во взаимосвязи позволило уточнить и детализировать ранее предложенную прибалтийскими сланцевиками схему типизации зол по составу. Приведенная типизация, а также описанный в работе подход к изучению минеральной матрицы позволяют уже на стадии поисково-оценочных работ на горючие сланцы прогнозировать направления утилизации их золы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хрусталева Г. К., Внуков А. В., Погребнова Н. Б., Пугачев А. И. О составе и возможности использования золы горючих сланцев перспективных площадей Волжско-Печорской сланценосной провинции // Физико-химические основы и экологические проблемы использования отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. — М., 1980. Ч. 1. С. 86—87.
2. Погребнов Н. И., Хрусталева Г. К., Гонцов А. А. Генезис горючих сланцев и их место в ряду каустобиолитов // Угольные бассейны и условия их формирования. — М., 1983. С. 150—157.
3. Хрусталева Г. К. Классификация горючих сланцев // Изв. Сев.-Кавказ. науч. центра высшей школы. Естеств. науки. — Ростов-на-Дону, 1984. С. 64—68.
4. Хрусталева Г. К. Петрографические и генетические типы горючих сланцев (европейская часть СССР) // Литол. и полезные ископаемые. — 1986. № 4. С. 86—95.
5. Хрусталева Г. К. Петрографическая характеристика горючих сланцев Поволжья // Сов. геология. — 1980. № 2. С. 112—115.
6. Гонцов А. А., Хрусталева Г. К., Гайдукова С. В. К сравнительной характеристике состава и качества горючих сланцев Кендерлыкского месторождения // Химия тв. топлива. — 1983. № 2. С. 3—7.
7. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. — М., 1968. Т. 11.
8. Геология СССР. — М., 1975. Т. 1.
9. Проблемы комплексного использования горючих сланцев Белорусской ССР. — Минск, 1983.
10. Справочник по горючим сланцам. — Л., 1983.
11. Ефимов В. М., Дойлов С. Н., Соо М. О. и др. К характеристике горючих сланцев Узбекской ССР // Химия тв. топлива. — 1979. № 1. С. 66—74.
12. Волконская Р. А., Копалкина Л. Н., Озеров И. М. О промышленном использовании минеральной части горючих сланцев Болтышского месторождения // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. — 1968. С. 22—29.
13. Ефимов В. М., Пийк Э. М. К характеристике сланцев некоторых месторождений // Химия тв. топлива. — 1967. № 6. С. 65—72.
14. Новопашин А. А. Минеральная часть поволжских сланцев: Теоретические основы формирования строительных материалов и опыт применения их в строительстве. 1973.
15. Иванова С. Н., Копалкина Л. Н., Озеров И. М. Характеристика горючих сланцев Туровского месторождения БССР // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. — 1968. С. 59—69.

16. Кучер Р. В., Ганиткевич Я. В., Кривицкий И. П. Проблемы переработки и использования менилитовых сланцев Карпат // Горючие сланцы. — 1985. № 2/1. С. 87—62.
17. Гринберг И. В., Стрельковская А. Г. Комплексное использование менилитовых сланцев Карпат // Химия тв. топлива. — 1981. № 3. С. 13—15.

Представил Д. Л. Кальо

Всесоюзный научно-исследовательский
геологоразведочный институт угольных
месторождений
г. Ростов-на-Дону

Поступила в редакцию
4.03.1986

Повторно 28.11.1986

G. K. KHRUSTALEVA

PETROGRAPHY OF MINERAL MATRIX OF OIL SHALES AND PROSPECTS OF UTILIZING OIL-SHALE ASHES

Not only organic matter of oil shales, but also their mineral matrix is of commercial value, prevailing, as a rule, in amount. The mineral composition and structure of the latter influence the composition and properties of oil-shale ash. With a view to estimate the future utilization of oil-shale ash, data about its mineral-petrographic composition and chemical composition of mineral matrix have been considered. A close relationship between them has been established. Based on this relationship oil-shale ashes have been classed according to composition.

Oil shales from operating deposits in the USSR have been divided into three classes on the basis of inorganic matrix mineral composition. Within classes oil shales have been differentiated on the basis of informative moduli values. The eight oil shale types distinguished by mineral matrix have been classified into four subclasses according to the chemical composition of ashes whose practical application depends on this. Future exploitation of oil-shale ashes (perspective deposits in the USSR) have been discussed with due regard for utilizing also ash wastes from exploitable deposits.

All-Union Scientific Research Institute
of Coal Deposits
Rostov-on-Don