

*В. А. КАТТАЙ, Х. А. КУНДЕЛЬ*

## **ВКЛЮЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ БИТУМОВ В КУКЕРСИТАХ, СОСТАВ И СВОЙСТВА ЭТИХ БИТУМОВ**

В Северной Прибалтике случаи обнаружения твердых битумов (ТБ) довольно часты [1—5]. Эти любопытные черные включения встречаются в отложениях различного возраста — от нижнекембрийских до кукрузеских слоев среднего ордовика включительно. Наибольшее число находок ТБ зафиксировано в промышленной залежи Эстонского месторождения. В 30-е гг. ТБ были обнаружены в шахтах «Кукрузе» и «Кютте Йгуд», в 50—60-е гг. — в шахтах № 4, 6, 7 и «Кохтла», а также в одной из шахт Ленинградского месторождения и в 1978—1979 гг. — в шахте «Эстония» (две последние находки).

Скорее всего частота обнаружений ТБ в залежи кукерситов не отражает истинной картины их распространенности в разрезе и по площади, а объясняется значительной (сотни квадратных километров) площадью вскрытия отложений данного уровня в горных выработках шахт. Включения ТБ приурочены в основном к сланцевым слоям (В, С, Е), имеют вид слабо выпуклых кверху линз и залегают согласно слоистости породы. Размеры их в поперечном разрезе редко превышают в длину 25—30, в высоту 3—5 см. ТБ резко отличаются цветом от вмещающего кукерсита, границы раздела четкие. Иногда на контакте имеется тонкая (несколько миллиметров) каемка сланца более темного цвета (до шоколадного), в которой отмечаются мелкие черные вкрапления ТБ. На таких участках никаких изменений в строении сланцевой залежи и дислокаций не замечено.

Один из первых исследователей ТБ в кукерситах А. Ф. Добрянский называл их оксиасфальтами — кислородсодержащими асфальтами [1]. Авторы более поздних публикаций относят эти ТБ к классу асфальтитов [2, 3, 5] или асфальтитов, метаморфизованных до антраксолитов [4]. Часть исследователей считают, что возможна генетическая связь кукерсита и включенных в него линз ТБ [1, 3], другие отрицают это, полагая, что битум был привнесен в бассейн извне [2, 4—6, 12].

Цели настоящей работы — диагностика класса ТБ и установление их происхождения. Комплексному лабораторному исследованию был подвергнут образец, отобранный из линзы ТБ в слое Е шахты «Эстония»\*. В аналогичных условиях проведен ряд анализов с концентра-

\* Образец был предоставлен геологом шахты Т. Паап. При проведении отдельных анализов авторам оказали практическую помощь специалисты Всесоюзного научно-исследовательского института ядерной геофизики и геохимии (г. Москва), Управления геологии ЭССР, Тартуского государственного университета и Института термифизики и электрофизики АН ЭССР.



том керогена кукурсита (содержание органической массы 87,5 %). При сравнении результатов использованы также данные из литературы [2—4, 10].

По внешнему виду ТБ очень сходны с каменным углем (однородная структура). Это хрупкая легко измельчаемая порода с блестящим раковистым изломом, в куске черная блестящая, в порошке черная матовая. Цвет черты черный с легким буроватым оттенком. Твердость по шкале Мооса 2—3, плотность 1,26 г/см<sup>3</sup>. Содержание минеральных компонентов в различных находках ТБ незначительно — 2—7 % [2—4]. По данным спектрального анализа химического состава (табл. 1), в минеральной части ТБ намного больше окислов кремния и меньше окислов кальция, чем в минеральной части прилегающего кукурсита. Зола кукурситов карбонатная, и отношение сумм окислов  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{CaO} + \text{MgO})$  всегда меньше единицы [7]. Для золы ТБ этот модуль равен 2,2, для примыкающего кукурсита (слой Е) — 0,35.

Таблица 1

Содержание химических элементов, г/т, и их оксидов, %, в золе твердых битумов (ТБ) и кукурсита (К)

Элемент	ТБ	К	Элемент или оксид	ТБ	К
Ti	3000	1500	Ce	150	20
V	600	30	Sr	600	300
Cr	80	20	Ba	400	100
Co	250	8	Sc	10	6
Ni	1000	30	P	6000	—
Cu	2000	6	Ag	0,25	0,06
Pb	60	20	U	<3	<1
Zn	300	10	Th	8	9
Sn	10	0,6	Rb	60	30
Mo	8	0,6	SiO <sub>2</sub>	40	10
Zr	250	60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	2,8
Y	100	20	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	2,3
Yb	8	1,5	CaO	15	35
La	100	20	MgO	2	1,5

Рентгендифрактометрическими исследованиями установлено, что зола ТБ представлена кварцем и кальцитом. Сопоставление содержаний породообразующих минеральных компонентов по сланцевому слою Е в различных частях Эстонского месторождения [8] показало, что доля глинистых минералов (пересчитанная на 100 %-ное неорганическое вещество) составляет 8—25 %, кварца — 4—11 %, карбонатных минералов — 50—75 %.

Итак, минеральные матрицы ТБ и кукурситов явно различны. Весьма существенна и разница в содержании металлов в кукурситах и ТБ: по сравнению с золой примыкающего кукурсита зола ТБ богаче Cu, Ni, Co, Zn, V и некоторыми другими элементами. ТБ резко отличаются от кукурсита по реакции на действие органических растворителей. Если при экстракции кукурсита выходы экстрактов незначительны (0,2—0,6 % в пересчете на органическую массу), то в случае ТБ они широко варьируют в зависимости от природы растворителя — от 8 до 98 %. Так, из образца ТБ, отобранного в одной из шахт комбината «Сланцы» (сейчас — ПО «Ленинградсланец»), кипящим бензолом извлекается 97,6 % вещества [3], из исследованной нами пробы спиртобензольной смесью — 21,2 и хлороформом — 92,8 %.

Компонентный состав хлороформенных экстрактов ТБ (табл. 2) характеризуется преобладанием асфальтенов (75—76 %) и бензольных смол (19—21 %). Совсем иное соотношение компонентов у

битумоида кукурсита: 71 % смол, 29 % масел, тогда как асфальтены практически отсутствуют. В ИК-спектре ТБ выделяются полосы поглощения метильной и метиленовых группировок (1380, 1460 и 2800—3000  $\text{см}^{-1}$ ) и бензольного кольца (1600  $\text{см}^{-1}$ ), которые указывают на преимущественно алифатическую или циклическую структуру исследуемого образца. Основное отличие ИК-спектра ТБ от спектров керогена кукурсита или полученного из него термобитума — слабая интенсивность полос, соответствующих поглощению кислородных функциональных групп (при 1700 и 3200—3600  $\text{см}^{-1}$ ).

Таблица 2

Сравнительная химико-битуминологическая характеристика хлороформенных экстрактов из твердых битумов (ТБ) и кукурсита, %

Компонентный состав	ТБ		Кукурсит (данные [10])
	Исследуемый образец (данные [10])	Образец из шахты № 2 (данные [4])	
Масла	2,2	2,4	29,2
Смолы:			
Петролейноэфирные	2,6	3,1	18,4
Бензольные	6,8	17,5	25,8
Спиртобензольные	14,9	1,8	26,6
Асфальтены	75,5	75,2	Следы

Наиболее обширен экспериментальный материал по элементному составу различных ТБ (табл. 3). Элементный состав ТБ довольно постоянен, что позволяет сделать вывод об одинаковой химической природе разных находок. Однако в нем, по сравнению с элементным составом керогена кукурсита, имеются резкие расхождения в содержании углерода (разница около 10 %) и кислорода (7—10 %). На классификационной С—Н—О-диаграмме Веселовского для горючих ископаемых [9] органическое вещество кукурсита четко попадает в группу керогенов. ТБ, его спиртобензольный экстракт и остаток экстракции на этой диаграмме располагаются в поле группы твердых битумов (рис. 1), а на генетической классификационной диаграмме каустобиолитов Добрянского [1] — в поле оксиасфальтов (рис. 2).

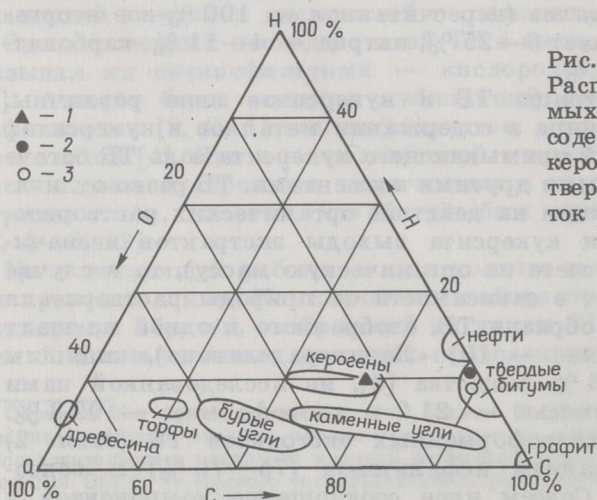


Рис. 1  
Расположение горючих ископаемых на треугольной диаграмме содержания С—Н—О [9]: 1 — кероген кукурсита, 2 — экстракт твердых битумов (ТБ), 3 — остаток экстракта ТБ



**Сравнительная характеристика элементного состава различных находок твердых битумов (ТБ) и керогена кукурсита**

Показатель	Исследуемый образец			Находки ТБ			Кероген кукурсита	
	Исходный	Спирто-бензольный экстракт	Остаток экстракции	Шахта «Кохт-ла» (данные [2])	Шахта № 4 (данные [2])	Шахта «Сланцы» (данные [3])		
Содержание в органическом веществе, %:								
$C_o^{daf}$	87,80	86,62	87,72	87,30	87,88	84,90	88,21	77,0
$H_o^{daf}$	9,01	10,23	8,80	8,84	8,75	8,90	8,44	9,7
$S_o^{daf}$	0,55	0,32	0,64	0,84	0,53	0,73	2,16	1,6
$N_o^{daf}$	1,15	1,10	1,15	0,96	1,01	1,20	1,19	0,4
$O_o^{daf}$	1,49	1,73	1,69	2,06	1,83	4,27		
Массовое соотношение:								
C/H	9,7	8,5	10,0	9,8	10,0	9,5	10,4	7,9
C/(O+N+S)	27,5	27,5	25,2	22,6	26,0	13,7	26,3	5,9

Интересные явления наблюдаются при нагревании исследуемого образца ТБ: при температуре около 275 °С он переходит в пластическое состояние, а при застывании приобретает характерный для кокса блеск. При дальнейшем повышении температуры начинается термическая деструкция (в пределах 300—500 °С) с выделением газа и смоляных паров. Так как процессу термодеструкции предшествует образование вязкой жидкоподвижной массы, то выделение летучих продуктов при деструкции вызывает ее вспучивание с последующими выбросами вещества из реторты. Полукоксование ТБ удалось провести лишь в специальной лабораторной реторте (загрузка 1 г) при очень медленной скорости нагрева. В аналогичных условиях проведены опыты с концентратом керогена (таблицы 4 и 5).

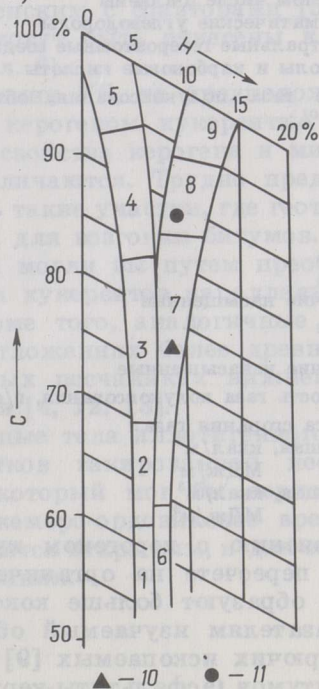


Рис. 2

Классификационная диаграмма каустобиолитов по содержанию C—H [1]: 1 — древесина, 2 — торф, 3 — бурый уголь, 4 — каменный уголь, 5 — антрацит, 6 — сапропель, 7 — сапропелиты и сланцы, 8 — оксиасфальты, 9 — нефть, 10 — кероген кукурсита, 11 — твердые битумы

Таблица 4

**Сравнительная техническая характеристика образцов твердых битумов (ТБ) и концентрата керогена кукурсита**

Показатель	ТБ	Концентрат керогена кукурсита
Влажность аналитической пробы $W^a$ , %	0,1	1,0
Содержание, % на сухое вещество:		
Углекислота карбонатов $(CO_2)_M^d$	1,0	1,3
Зола прокаливания $A^d$	5,3	11,2
Условная органическая масса $100 - (CO_2)_M^d - A^d$	93,7	87,5
Теплота сгорания по бомбе $Q_s^d$ ,		
ккал/кг	9100	8300
МДж/кг	38,1	34,8
Плотность $d_r^d$ , г/см <sup>3</sup>	1,26	1,1
Выход продуктов полукоксования в малой лабораторной реторте, %:		
Смола	35,5	58,5
Вода разложения	Следы	3,0
Полукок	53,4	27,2
Газ и потери	11,1	11,3
Выход смолы в расчете на условную органическую массу, %	37,9	66,9

Таблица 5

**Сравнительная характеристика продуктов полукоксования твердых битумов (ТБ) и концентрата керогена кукурсита**

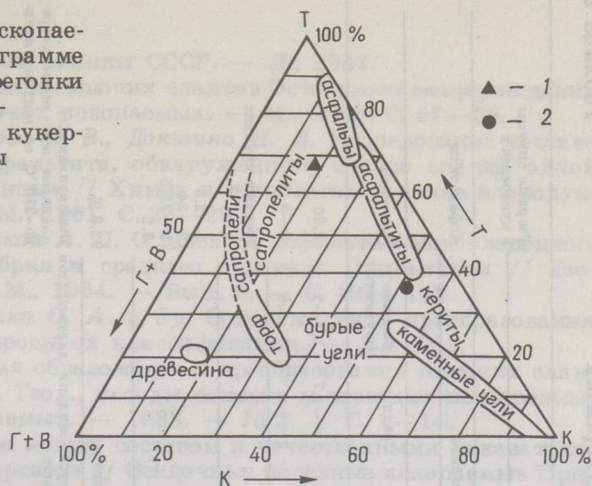
Показатель	ТБ	Концентрат керогена кукурсита
Групповой состав смолы полукоксования, %:		
Алканы и нафтены	28,8	3,7
Алкены	24,3	4,4
В том числе $\alpha$ -алкены	10,3	2,2
Ароматические углеводороды	38,0	31,9
Нейтральные гетероатомные соединения	8,4	41,8
Фенолы и карбоновые кислоты	0,5	18,2
Состав газа полукоксования, объемная доля, %:		
$H_2$	8,1	1,9
$CO$	0,8	12,4
$CO_2$	1,2	30,4
$H_2S$	0,9	5,9
$CH_4$	44,8	14,0
$C_2H_6$	16,3	12,1
$C_3H_8$	6,9	5,3
Прочие насыщенные	3,5	3,9
$C_2H_2$	6,2	3,6
$C_3H_4$	6,7	5,6
Прочие ненасыщенные	4,6	4,9
Плотность газа полукоксования, г/см <sup>3</sup>	1,05	1,40
Теплота сгорания газа:		
Высшая, ккал/м <sup>3</sup>	13 050	9130
МДж/м <sup>3</sup>	54,6	38,2
Низшая, ккал/м <sup>3</sup>	11 960	8460
МДж/м <sup>3</sup>	50,1	35,4

По сравнению с керогеном кукурсита ТБ дают меньший выход смолы (в пересчете на органическую массу соответственно 66,9 и 37,9 %) и образуют больше коксового остатка (27,2 и 53,4 %). По этим показателям изучаемый образец на классификационной диаграмме горючих ископаемых [9] попадает на границу классов природных битумов (асфальтиты-кериты) (рис. 3).



Рис. 3

Расположение горючих ископаемых на треугольной диаграмме продуктов сухой перегонки смола (Т)—кокс (К)—(газ+вода)(Г+В): 1 — кероген кукурсита, 2 — твердые битумы



Значительны различия в групповом составе смол полукоксования. Если для смолы кукурсита характерно высокое содержание кислородных соединений (60%), то смола ТБ на 91% состоит из углеводов. Особенно заметна разница в содержании фенолов — 18,2 и 0,5% соответственно. Принципиально различны и распределения алифатических углеводов по длине боковой цепи в рассмотренных смолах. Если в случае кукурсита концентрации  $n$ -алканов и  $\alpha$ -алкенов резко снижаются начиная с  $C_{17}$ , то для смолы ТБ характерно монотонное уменьшение концентрации алифатических соединений по мере роста длины цепи. Резкие различия имеются также в составе, плотности и теплоте сгорания газов полукоксования (табл. 5).

Приведенные результаты исследований однозначно указывают на совершенно различные химические структуры ТБ и керогена кукурсита. Согласно классификационным схемам природных битумов, предложенным Клубовым [11] и Успенским с соавторами [5], ТБ в кукурситах по составу и свойствам могут быть отнесены к классу асфальтитов подклассу грэемитов (табл. 6).

Что касается вопроса о происхождении ТБ, то предположения о их возможной генетической связи с керогеном кукурсита, видимо, недостаточно основательны. Состав и свойства керогена и минеральной части кукурсита и ТБ резко различаются. Трудно представить также, что в сланцевом пласте имелись такие участки, где геотермический режим мог бы быть достаточным для возгонки битумов. Неясно также, какие геохимические процессы могли бы путем преобразования исходного органического вещества кукурситов параллельно привести к образованию битумов. Кроме того, аналогичные битумы в Северной Прибалтике найдены в отложениях более древних, чем среднеордовикские, — в глауконитовых песчаниках нижнего ордовика и синих глинах нижнего кембрия [4, 12, 13].

Если рассматривать ТБ как инородные тела аллотигенного происхождения, образовавшиеся из сгустков закированной нефти, то неопределенным остается источник, который мог бы периодически продуцировать природный битум в кембро-ордовикское время. Поэтому вопрос о происхождении ТБ остается открытым, и для его решения необходимы дальнейшие исследования.

Сравнительная характеристика природных битумов и твердых битумов, содержащихся в кукуритах

Показатель	Вещественная классификационная схема природных битумов*										Твердые битумы в кукуритах	
	Классы	Махлы	Асфальты	Асфальты	Кериты	Антракослиты	Асфальты	Подклассы	Асфальты	Антракослиты		Асфальты
Нефти	Грязи	Глинистые	Сланцевые	Сланцевые	Сланцевые	Сланцевые	Сланцевые	Сланцевые	Сланцевые	Сланцевые	Сланцевые	Сланцевые
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,75—0,96	0,95—1,05	1,0—1,12	1,05—1,15	1,15—1,2	1,05—1,1	1,1—1,3	1,3—1,4	1,4—1,7	1,7—2	1,26	
Твердость по Моосу	—	—	0—1	1—2,5	2—3	3—4	3—4,5	3—4	3—4,5	3—4,5	2—3	
Консистенция	Жидкие	Высоковязкие жидкости	Твердые легкоплавкие.	Твердые хрупкие	Твердые хрупкие	Твердые хрупкие	Твердые хрупкие	Твердые хрупкие	Твердые хрупкие	Твердые хрупкие	Твердые хрупкие	
Групповой состав, %:												
Масла	65—100	45—65	25—45	5—25	1—20	—	—	—	—	—	2—2,5	
Смолы	0—30	30—40	30—50	5—20	5—20	—	—	—	—	—	19—24	
Асфальты	0—5	5—15	15—40	30—90	1—50	—	—	—	—	—	7,5—75,5	
Карбоиды	0	0	0	0—10	10—95	—	—	95—100	—	—	7,2	
Растворимость в СНС <sub>3</sub>	Полная	—	—	—	—	—	—	—	—	—	92,8 %	
Поведение при нагревании, — температура размягчения, С <sup>0</sup>	—	Не выше 35—40	Размягчаются без разложения, 20—100	Плавятся без разложения, 80—175	Разлагаются при 180—300 со вспучиванием	Спекаются и разлагаются жидкие дистилляты	Без разложения не плавятся	Частичная	Отсутствует	Не плавятся, жидких дистиллятов не образуют	Высокоплавкие, плавятся при температуре до 275 °С со вспучиванием	
Коковое число	0—5	5—15	10—20	10—30	30—85	25—50	50—85	80—100	80—100	80—100	53,7	
Элементный состав:												
С, %	84—86	80—87	76,6—86,0	79—86	75—86	75—90	76—91	73—94	78,5—98	94—99	87—88	
Н, %	12,5—14,5	6,10—12,87	6,6—12,0	8—11	6—88	7—9	5—7	3—5	1—3	1	8—9	
О+N+S(O)	0,5—4	3—7	5—10	5—10	5—10	5—10	5—10	0,5—5	0,5—5	0,5—5	3—6	
С/Н	6—7,2	7,2—7,7	7,1—9,3	8,9—12,0	8,9—12,0	8—12	10—17	Не опр.	Не опр.	Не опр.	9,5—10,5	
С/(O+N+S)	40—1000	25—100	15—50	13—50	13—50	13—8	12—35	Не опр.	Не опр.	Не опр.	13,7—27,5	

\* По данным работ [5, 11].



1. Добрянский А. Ф. Горючие сланцы СССР. — Л., 1947.
2. Аарна А. Я. Об образовании горючих сланцев Эстонского месторождения // Генезис твердых горючих ископаемых. — М., 1959. С. 57—68.
3. Семенов С. С., Глушенкова Е. В., Докишина Н. Д. Исследование состава и некоторых свойств асфальтита, обнаруженного в слое сланца одной из шахт комбината «Сланцы» // Химия и технология топлива и продуктов его переработки. — М., 1961. С. 23—28.
4. Люткевич Е. М., Курбатская А. П. О генезисе асфальтитовых «лепешек» и «галеков» нижнего кембрия и среднего ордовика Прибалтики // Геохимический сборник. — М., 1964. — Вып. 9. — С. 101—111.
5. Успенский В. А., Радченко О. А. и др. Основные пути преобразования битумов в природе и вопросы их классификации. — Л., 1961.
6. Прокофьева Л. М. Условия образования и преобразования горючих сланцев СССР // ЭИ ВИЭМС. Геол., методы поисков и разведки месторождений тверд. горюч. ископаемых. — 1983. — № 6. — С. 1—14.
7. Каттай В. А. Зависимости между составом и качественными показателями горючих сланцев-кукерситов // Осадочные полезные ископаемые Прибалтики и их рациональное использование. — Рига, 1985. — С. 66—74.
8. Вингисаар П., Каттай В., Утсал К. Состав кукерсита Прибалтийского сланцевого бассейна // Изв. АН ЭССР. Геол. — 1984. — Т. 33. — № 2. — С. 55—62.
9. Веселовский В. С. Химическая природа горючих ископаемых. — М., 1955.
10. Баргашевич О. В., Жмур С. И., Емец Т. П. Нефтематеринский потенциал горючих сланцев платформенного палеозоя СССР // Сов. геология. — 1982. — № 8. — С. 9—14.
11. Клубов Б. А. Природные битумы Севера. — М., 1983.
12. Mõlgiserr K. Ühest uuest asfaltiidileiust Eestis // Eesti Loodus. — 1962. — N 5. — Lk. 286—289.
13. Люткевич Е. М. Нефтеносность Прибалтики // Геология и нефтеносность палеозоя Южной Прибалтики. — Вильнюс, 1965. — С. 107—127.

Представил Д. Л. Кальо

Поступила в редакцию  
19.06.1986

Институт геологии  
Академии наук ЭССР  
г. Таллин

Научно-исследовательский  
институт сланцев  
г. Кохтла-Ярве

V. A. KATTAI, H. A. KUNDEL

## HARD BITUMEN IN KUKERSITE, ITS COMPOSITION AND PROPERTIES

In the commercial layer of Estonian kukersite hard bitumen lenses have been established. On the basis of spectral, X-ray fluorescence, chemical-bituminological, proximate and elemental analyses of the bitumen sample from the 'Estonia' oil shale mine, it may belong to asphaltites of a greemite subclass. Analysis showed that asphaltite is not genetically related to kukersite kerogen. The origin of hard bitumen needs further study.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,  
Institute of Geology  
Tallinn

Oil Shale Research Institute  
Kohila-Järve