

К. Р. УТСАЛ

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ СИРИИ ПО РЕНТГЕНОДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ

Введение

Состав минеральной части и содержание органического вещества (ОВ) определяют сферу использования горючих сланцев в качестве сырья для энергетики. Знание этих показателей особенно важно для более гибкого и целенаправленного решения вопросов технологии обогащения и переработки [1]. В данной статье приводятся результаты сравнительного исследования горючих сланцев Эстонии (кукерситов) и Сирии, которое было проведено в кабинете минералогии Тартуского государственного университета (ТГУ) в рамках технической помощи сирийским геологам.

Все материалы (большая часть — в виде порошка породы, реже — отдельные природные образцы) получены из Института геологии АН Эстонской ССР и Кохтла-Ярвеской геологической партии Управления геологии ЭССР. В лаборатории Кохтла-Ярвеской геологической партии были определены основные технические показатели многих образцов: теплота сгорания, зольность, содержание CO_2 и др. Эти данные, полученные традиционными методами, сравнивали с результатами рентгенодифрактометрического исследования. Заметим, что в системе Министерства геологии СССР Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых при Совете Министров СССР (ГКЗ СССР) не принимает новых месторождений полезных ископаемых, если не известен их минеральный состав. Наиболее достоверным методом количественного определения минералов признан рентгенографический [2].

Методика исследования и результаты

Минеральный состав и характерные особенности керогена определяли при помощи дифрактометра «ДРОН-0,5», используя $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ -излучение и Мп-фильтр. Было исследовано около 400 образцов маастрихтских горючих сланцев юга Сирии.

На первом этапе анализа по дифрактограммам определяли только минеральный состав образца без учета рентгеноаморфных фаз. В горючих сланцев Сирии установлены: кальцит, доломит, кварц, франколит, каолинит, гидрослюда, монтмориллонит, монтмориллонит-гидрослюда, хлорит, палыгорскит, полевой шпат, гейландит, гипс, кристобалит, сидерит и пирит — всего 16 минералов. В отличие от сланцев Сирии в кукерситах отсутствуют франколит, каолинит, монт-

мориллонит, палыгорскит, гейландит и кристобалит. Это объясняется различными условиями образования и возрастом. Так, присутствие монтмориллонита, гейландита и кристобалита свидетельствует о том, что во время образования горючих сланцев Сирии в бассейн осадконакопления попали туфогенные материалы, за счет которых образовались эти минералы. Присутствие глинистого минерала палыгорскита указывает на особые условия осадконакопления, для которых было характерно обилие катиона Mg^{2+} в воде бассейна.

Методика количественного определения минералов базируется на анализе искусственных смесей, имитирующих природные образцы [3, 4]. Искусственные смеси, содержащие от двух до семи компонентов, готовили взвешиванием на аналитических весах (аналитик В. И. Утсал). Из каждой смеси делали несколько препаратов, которые исследовали на дифрактометре. Двухкомпонентные смеси состояли из кварца и одного из минералов, присутствующих в горючих сланцах Сирии.

Для количественного определения минерального состава образца на дифрактограммах измеряют интенсивности характерных рефлексов. Их численные значения служат исходными данными для ЭВМ, при помощи которой рассчитывают минеральный состав образца. Для определения коэффициента пропорциональности a относительно кварца эти смеси взвешивали при соотношении кварца и какого-либо второго минерала 1 : 1. Надо отметить, что в зарубежных работах вместо кварца используется корунд и коэффициент пропорциональности называется корундовым числом.

Установленные нами коэффициенты пропорциональности a варьируют от 0,1 до 1,0 (табл. 1). Если среди глинистых минералов горючих сланцев доминирует сильно поглощающий рентгеновские лучи кальцит, то нижний предел установления этих минералов в сланцах составляет 1—2 %. Для более точного определения глинистых минералов, содержание которых в природном образце ниже порога чувствительности метода, нередко приходилось растворять карбонатные и апатитовые минералы в 3 %-ной соляной кислоте и снимать новую дифрактограмму.

Чтобы определить содержание керогена в рядовых образцах, а также чтобы приготовить искусственные смеси из керогена и различных минералов, присутствующих в анализируемых сланцах, необходимо прежде получить из них концентрат керогена, или чистый кероген. В работах [3, 4] экспериментально установлено и теоретически обосновано, что высота диффузного максимума на дифрактограмме зависит не только от содержания керогена в образце, но и от присутствующих минералов. Чтобы получить чистый кероген как эталон для горючих сланцев Сирии выбрали ряд природных образцов, которые по дифрактограммам дали самые высокие значения диффузного максимума Δf . Эти образцы обрабатывали 3 %-ной соляной кислотой для удаления карбонатных минералов и франколита. Для растворения кальцита применяли также триаммоний цитрат [5]; в этом случае относительное содержание франколита повышается, что позволяет более точно исследовать его структурные особенности. После обработки образца 3 %-ной соляной кислотой сохраняются кероген, кристобалит, кварц, полевой шпат, глинистые минералы гидрослюда, монтмориллонит, монтмориллонит-гидрослюда, каолинит и палыгорскит. Для определения содержания керогена и указанных минералов из обработанного образца готовили новые препараты для дифрактометрических исследований. Оказалось, что Δf заметно повысилась, и относительное содержание керогена увеличилось до 80 %. Мы полагаем, что обработка образцов 3 %-ной соляной кислотой не нарушает структуры керогена, и его химический состав остается

Химический состав минералов, %, принятый за основу в программе «Горючие сланцы Сирии»

Минералы	Коэффи-циент а	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	FeO	S	SO ₃	P ₂ O ₅	F	Ост.	П.п.п.	H ₂ O ⁺
Ка	0,60	—	—	56,03	—	43,97	—	—	—	—	—	—	—	—	56,03	43,97	—
До	0,55	—	—	30,41	21,86	47,73	—	—	—	—	—	—	—	—	52,27	47,73	—
Кв	1,00	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—
Фр	0,22	—	—	54,00	—	4	—	—	—	—	—	—	37,00	4	99	1	14
К	0,25	46	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	86	14	14
Гс	0,10	50	25	—	2	—	6	1	4	2	—	—	—	—	90	10	10
М	0,13	52	19	—	5	—	—	—	3	—	—	—	—	—	79	21	21
Пал	0,17	55	15	—	7	—	—	—	5	—	—	—	—	—	82	18	18
Пир	0,33	—	—	—	—	—	—	—	—	59,96	—	—	—	—	100	—	—
Гейл	0,80	—	—	16,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	85,2	14,8	14,8
Пш	0,40	65	20	—	—	—	12	3	—	—	—	—	—	—	100	—	—
Сид	0,65	—	—	—	—	37,9	—	—	—	62,1	—	—	—	—	62,1	37,9	—
Ги	0,95	—	—	32,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	79,1	20,9	20,9
Кр	0,3	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—
М-ГС	0,12	50	25	—	2	—	6	1	4	2	—	—	—	—	90	10	10
Х	0,3	30	20	—	15	—	—	—	10	15	—	—	—	—	90	10	10

Примечание. Здесь и в таблицах 2 и 3: Ка — кальцит (3,035 А), До — доломит (2,888), Кв — кварц (3,345), Фр — франколит (2,796), К — каолинит (7,16), ГС — гидрослюда (10,0), М — монтмориллонит (13—15), Пал — палыгорскит (10,6), Пир — пирит (1,632), Гейл — гейландит (8,9), ПШ — полевой шпат (3,94), Сид — сидерит (2,79), Ги — гипс (7,56), Кр — кристобалит (4,04), М-ГС — монтмориллонит-гидрослюда (11), Х — хлорит (14), Ост. — остаток после прокаливания, П.п.п. — потери при прокаливании.

таким же, каким был в природном образце. Обоснованность этого предположения подтверждается положением диффузного максимума — при $\Theta=11^\circ$, который после обработки образца не смещается, тогда как его интенсивность Δf заметно увеличивается.

Часто после обработки образца 3 %-ной соляной кислотой на его дифрактограмме проявлялся широкий пологий диффузный максимум при $\Theta=16^\circ$, характерный для неорганической рентгеноаморфной стеклоподобной фазы. Обычно в таких образцах присутствовал монтмориллонит, который в природе образуется за счет туфогенных материалов. На данном этапе исследования горючих сланцев Сирии точно определить содержание неорганической рентгеноаморфной фазы в образце трудно, установлено лишь, что оно не превышает 5—10 %. Поскольку этот вопрос требует дальнейшего исследования, при расчете данных в таблицах 2 и 3 содержание неорганической рентгеноаморфной фазы не учитывалось.

Таблица 2

Содержание отдельных минералов и органического вещества (ОВ) в горючих сланцах юга Сирии (скважина D₈), определенное рентгенодифрактометрическим методом, %

Проба	Ка	До	Кв	Фр	К	ГС	М	ПШ	Кр	Пир	ОВ
0080	95,01	—	0,33	—	—	—	2,11	—	2,56	—	—
0580	88,59	—	0,96	—	—	1,59	1,63	0,80	4,96	—	1,48
0590	76,92	—	3,77	—	—	—	8,52	—	5,37	—	5,42
0622	64,54	3,97	5,99	7,22	—	—	8,98	—	1,35	—	7,95
0681	73,98	4,33	2,29	3,18	0,76	2,38	1,47	—	2,07	—	9,54
0728	60,80	33,07	1,18	—	—	—	—	—	1,78	0,49	2,68
0874	78,00	—	11,65	—	—	3,04	—	—	—	0,46	6,85
0935	79,56	1,88	5,80	3,77	—	1,88	—	—	—	—	7,10
0987	85,12	5,74	5,26	—	—	—	—	—	—	0,96	2,93
1055	77,84	12,00	7,41	—	1,02	—	—	—	—	0,31	1,42
1134	78,86	9,70	5,44	—	1,29	—	—	—	—	0,48	4,24
1176	82,58	10,81	5,06	—	1,19	—	—	—	—	0,36	—
1204	44,27	3,55	6,25	35,16	3,91	—	4,51	—	—	0,89	1,47
1220	37,82	—	1,98	20,17	—	—	4,85	—	—	1,53	33,65
1239	66,60	—	2,05	9,13	—	—	—	—	—	0,30	20,80
1255	45,24	—	1,23	42,50	—	—	—	—	—	0,47	10,55
1259	62,77	—	1,27	24,27	—	—	—	—	—	—	11,68
1290	83,04	—	2,37	—	—	—	—	—	—	—	13,79
1302	86,05	—	1,33	5,22	—	—	—	—	—	—	7,40
1310	84,27	—	2,35	7,41	—	—	—	—	—	—	5,97

После удаления карбонатов и франколита образцы обрабатывали концентрированной плавиковой кислотой, чтобы растворить кварц, кристобалит, глинистые минералы и неорганическое рентгеноаморфное вещество. Единственным минералом, не растворяющимся в плавиковой кислоте, оказался пирит (рис. 1). На дифрактограмме видны сильный диффузный максимум при $\Theta=11^\circ$ и острые рефлексии пирита. Обычно высота диффузного максимума тем больше, чем меньше пирита в концентрате керогена сланцев Сирии.

Силикатные минералы удаляли в специально приготовленных полиэтиленовых пробирках-разделителях вместимостью около 100 мл. Обычно через час после растворения силикатных минералов в плавиковой кислоте темно-бурый кероген появлялся на поверхности в виде пены. Ниже оставался прозрачный раствор, который удаляли через отверстие в дне разделителя. Этот опыт показал, что плотность керогена сирийских сланцев меньше, чем плотность плавиковой кислоты — 1,128 г/см³. Для удаления плавиковой кислоты и растворенных силикатов кероген многократно (десять раз) вымывали дистил-

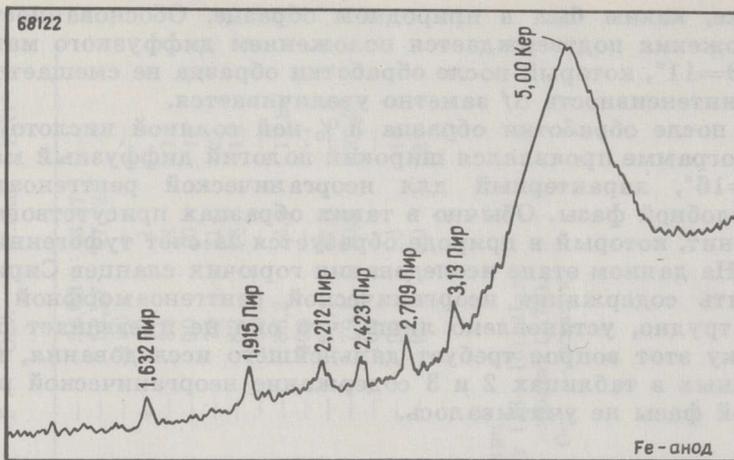


Рис. 1

Дифрактограмма концентрата керогена сирийского горючего сланца — образец H_2C_{11} . Условные обозначения здесь и на рисунках 2—4: Пир — пирит, Кер — кероген, Фр — франколит, Ка — кальцит, Кв — кварц, Кр — кристобалит, М — монтмориллонит, К — каолинит

лированной водой и центрифугированием осаждали на дне пробирки. При растворении некоторых образцов кероген не поднимался над плавиковой кислотой и содержимое пробирок-разделителей оставалось мутным в течение нескольких суток и дольше. Следовательно, в таких образцах плотность концентрата керогена близка к плотности плавиковой кислоты. Из таких образцов кероген вымывали с большим количеством дистиллированной воды, после чего он осаждался на дне посуды. Дифрактограммы этих концентратов показали, что они содержат больше пирита (до 10 % и более), чем те, которые всплывали над плавиковой кислотой.

Таким образом установлено, что пирит в горючих сланцах находится в трех разновидностях:

1. В виде отдельных зерен диаметром 0,1—0,3 мм, легко отделяющихся от керогена растворением в 3 %-ной соляной кислоте и фракционированием. Во время обработки такой пирит наблюдался на дне стеклянной посуды, как металлический тонкий порошок.
2. В виде сростков зерен пирита (диаметром около 1 мкм) и керогена в образце. Плотность таких концентратов керогена по причине этого выше, чем других.
3. В виде микрокристалликов пирита (диаметром менее 0,5 мкм), окутанных «рубашкой» из керогена и недоступных для кислот.

Для рентгенодифрактометрических исследований неважно, какая разновидность пирита встречается в природном образце или концентрате керогена, — из острых пиков на дифрактограмме (рис. 1) следует, что пирит всегда имеет хорошо выкристаллизованную структуру, а также нормальные межплоскостные расстояния d (выраженные в ангстремах) и интенсивности рефлексов. В концентратах керогена эстонских сланцев кроме пирита установлен еще марказит.

Если в одном масштабе сравнить высоты диффузного максимума Δf концентратов керогена различных горючих сланцев, выраженные в условных единицах [3], окажется, что для чистого керогена сланцев Эстонии Δf равна 220 ед., Сирии — 165 ед., Сысольского месторождения (Коми АССР) — 140 ед., Чаганского (Оренбургская обл.) — 150 ед. Эти цифры показывают, что керогены горючих сланцев

Основные характеристики горючих сланцев юга Сирии (скважина D₈), рассчитанные на ЭВМ по результатам рентгенодифрактометрического состава

Проба	Физико-технические показатели																	
	Основные химические компоненты, %																	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	FeO	S	P ₂ O ₅	F	%					
Зольность	П.п.п.	H ₂ O ⁺	Карбо-натность	НкМ*	МДж/кг	Теплота сгорания												
0080	3,98	0,40	53,10	0,21	41,80	—	—	—	—	—	—	—	57,76	42,24	0,44	95,01	4,99	—
0580	8,08	0,87	49,51	0,22	38,97	0,19	0,04	0,11	0,03	—	—	—	59,05	39,48	0,50	88,59	11,41	0,52
0590	13,57	1,62	43,06	0,45	33,84	—	—	0,26	—	—	—	—	58,85	35,63	1,79	76,92	23,08	1,91
0622	12,01	1,71	41,31	1,27	30,57	—	—	0,27	—	2,67	0,29	—	59,81	32,24	1,96	68,51	31,49	2,81
0681	6,66	1,18	44,37	1,16	34,74	0,14	0,02	0,14	0,05	1,18	0,13	—	55,16	35,30	0,69	78,31	21,69	3,34
0728	2,96	—	44,86	6,60	42,41	—	—	0,29	0,26	—	—	—	54,99	42,41	—	93,87	6,13	0,93
0874	13,17	0,76	43,58	0,17	34,31	0,18	0,03	0,40	0,06	0,25	—	—	58,53	34,62	0,30	78,00	22,00	2,41
0935	6,74	0,47	47,08	0,54	36,06	0,11	0,02	0,08	0,04	1,39	0,15	—	56,77	36,12	0,23	81,45	18,55	2,49
0987	5,26	—	49,41	1,27	40,17	—	—	0,57	0,51	—	—	—	56,90	40,17	—	90,86	9,14	1,02
1055	7,88	0,41	47,44	2,47	39,93	—	—	0,18	0,16	—	—	—	58,50	40,07	0,14	89,84	10,16	0,50
1134	6,03	0,51	47,25	2,02	39,29	—	—	0,29	0,26	—	—	—	56,30	39,46	0,18	88,55	11,45	1,48
1176	5,60	0,48	49,70	2,25	41,45	—	—	0,22	0,19	—	—	—	58,38	41,62	0,17	93,39	6,61	—
1204	10,39	2,42	44,93	0,94	22,56	—	—	0,67	0,47	13,01	1,41	—	75,52	23,00	1,84	47,82	52,18	0,53
1220	4,50	0,92	32,07	0,25	17,45	—	—	1,06	0,82	7,46	0,81	—	48,49	17,86	1,22	37,82	62,18	12,09
1239	2,64	0,21	42,15	0,14	29,66	—	—	0,21	0,16	3,38	0,37	—	49,58	29,63	0,33	66,60	33,40	7,31
1255	1,23	—	48,23	0,06	21,60	—	—	0,28	0,25	15,73	1,70	—	69,12	20,33	0,43	45,24	54,76	3,80
1259	1,27	—	48,18	0,09	28,59	—	—	—	—	8,98	0,97	—	60,46	27,86	0,24	62,77	37,23	4,16
1290	2,37	—	46,39	0,11	36,53	—	—	0,48	0,43	—	—	—	49,68	36,53	—	83,04	16,96	4,81
1302	1,33	—	50,90	0,12	38,07	—	—	—	—	1,93	0,21	—	54,69	37,91	0,05	86,05	13,95	2,58
1310	2,35	—	51,08	0,12	37,37	—	—	—	—	2,74	0,30	—	56,88	37,15	0,07	84,27	15,73	2,09

* НкМ — некарбонатные минералы.

разных месторождений заметно различаются. Прежде всего это касается их элементного состава [6—8].

Местоположения диффузных максимумов следующие: для керогена сирийских сланцев $\Theta=11^\circ$, эстонских — $\Theta=12^\circ$. Из этого следует, что элементные составы и структуры керогена сланцев Сирии и Эстонии заметно разнятся. Различаются они и цветом: кероген эстонских сланцев желтовато-оранжевый, кероген сирийских сланцев темно-коричневый почти до черного.

Для комплексного исследования сирийских горючих сланцев, включающего определение содержания минералов и ОВ, а также основных химических компонентов минеральной части и некоторых физико-технических показателей природных горючих сланцев, были использованы разные ЭВМ. Все программы для них состояли из двух основных частей.

1. Определение содержания минеральной части и керогена так, чтобы с сумме оно составляло 100 %. В программу включены все 16 установленных минералов.

2. Расчет содержания основных химических компонентов и физико-технических показателей проводили на основе данных, приведенных в табл. 1. При необходимости рассчитывали содержания CaO , MgO и CO_2 , связанных кальцитом и доломитом, с учетом их изоморфных замещений в структуре [9]. Для определения содержания керогена и теплоты сгорания в ЭВМ вводят значения Δf . Результаты расчетов приведены в таблицах 2 и 3, причем по табл. 2 хорошо видно, как изменяются минеральный состав и содержание керогена по разрезу скважины с глубиной.

Определение физико-технических показателей

Самым важным показателем качества горючих сланцев служит теплота сгорания, которая в общем случае определяется содержанием керогена. Более точные исследования показали, что она зависит и от присутствия в горючих сланцах отдельных минералов. Например, карбонатные минералы кальцит и доломит обладают сильным термическим эндозэффектом и, следовательно, поглощают теплоту во время диссоциации при температуре 700—800 °С. Кварц и полевоый шпат не имеют термических эффектов — это просто балластный материал. Благодаря сильному термическому экзоэффекту пирита теплота сгорания повышается.

Для исследования зависимости теплоты сгорания горючего сланца от содержания в нем отдельных минералов был приготовлен ряд искусственных смесей: кероген—кварц, кероген—кальцит, кероген—доломит и кероген—пирит — все в соотношениях 1 : 1. Их теплоту сгорания определяли в лаборатории Кохтла-Ярвской геологической партии. Теплота сгорания чистого керогена сланцев Эстонии равна 37,68 кДж/кг, смеси кероген—кварц — 18,84, кероген—кальцит — 18,00, кероген—доломит — 17,58, и кероген—пирит — 21,92 кДж/кг. Эти значения использованы в программах для определения теплоты сгорания на ЭВМ по данным дифрактограмм.

Зольность образцов горючего сланца рассчитывали по содержанию минералов. Для этого использовали справочные данные о массе остатков минералов после прокаливания при температурах до 1000 °С (см. табл. 1). Суммируя их, получаем зольность образца горючего сланца без прокаливания последнего. При этом зольность керогена и неорганической рентгеноаморфной фазы не учитывали. Поэтому зольность, рассчитанная по данным дифрактограмм, обычно на несколько процентов меньше значений, полученных для тех же образцов в лаборатории Кохтла-Ярвской партии, а также установленных нами при прокаливании образцов в электропечке при 830 °С.

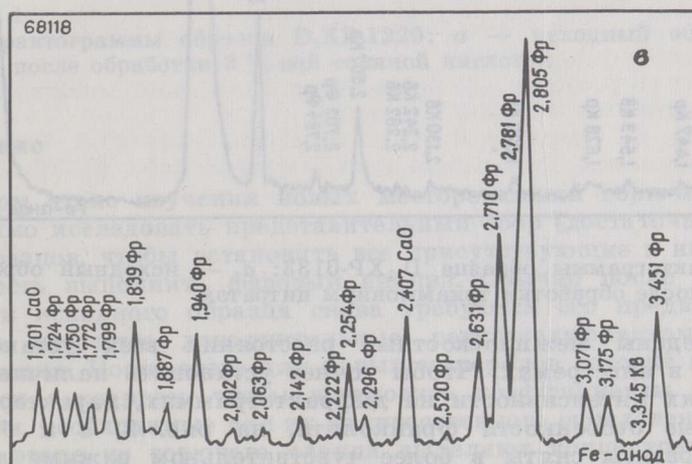
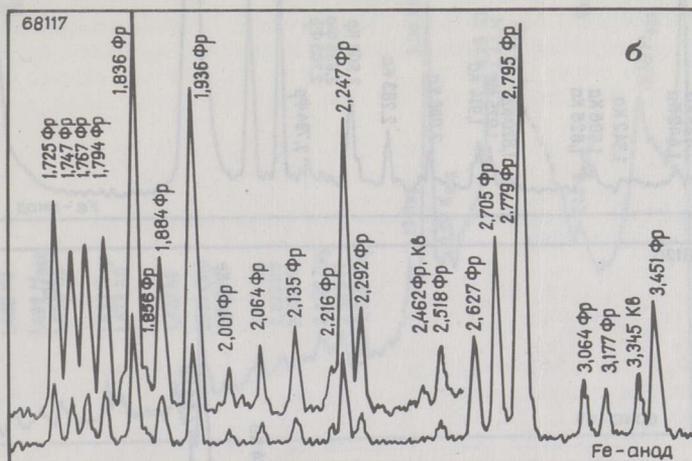
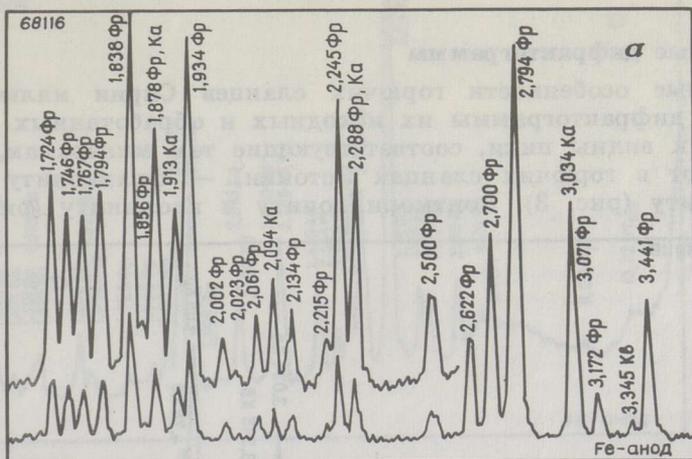


Рис. 2

Дифрактограммы образца $Nm_{11}XP-1669$: а — исходный образец, б — после обработки триаммоний цитратом, в — после термической обработки при $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 ч

Характерные дифрактограммы

Характерные особенности горючих сланцев Сирии иллюстрируют типичные дифрактограммы их исходных и обработанных образцов, на которых видны пики, соответствующие тем минералам, которые отсутствуют в горючих сланцах Эстонии, — франколиту (рис. 2), кристобалиту (рис. 3), монтмориллониту и каолиниту (рис. 4). На

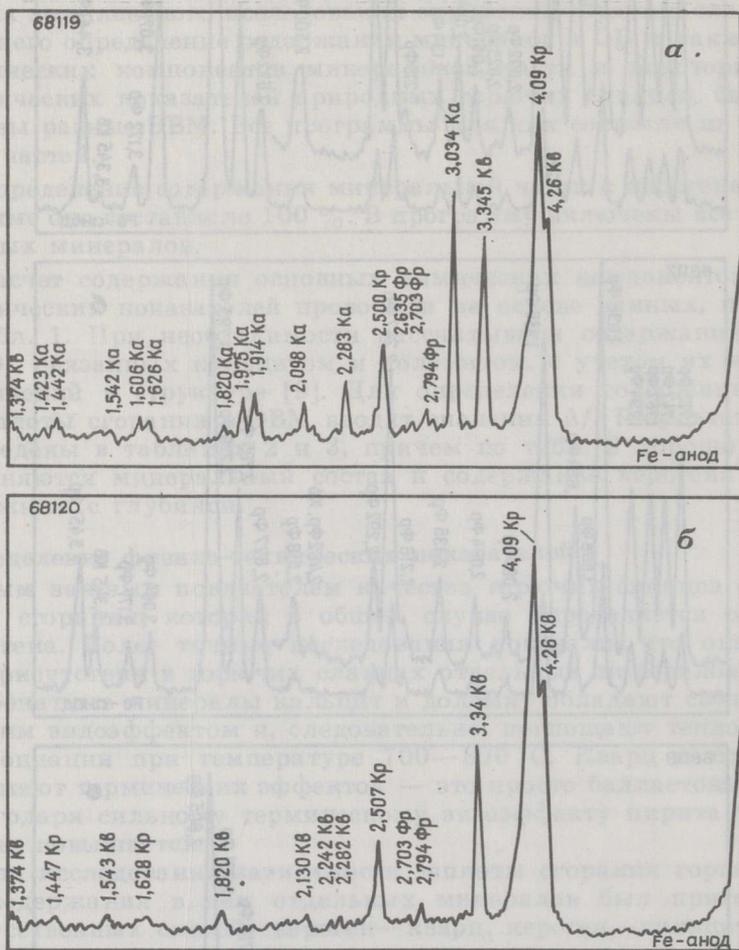


Рис. 3

Дифрактограммы образца D₁₂XP-0133: а — исходный образец, б — после обработки триаммонием цитратом

них приведены межплоскостные расстояния всех установленных рефлексов в ангстремах. Чтобы точнее установить наличие пиков и измерить их интенсивности на дифрактограммах, характеризующих структурные особенности франколита, на рис. 2, а и б верхние дифрактограммы сняты в более чувствительном режиме дифрактометра. При озолении в электропечке при температуре 830 °С в течение 3 ч произошла диссоциация кальцита и образовался СаО с характерными рефлексами 2,407 и 1,701 Å (рис. 2, в). При этом несколько увеличились межплоскостные расстояния характерных рефлексов франколита — до 2,805, 2,710 и 2,631 Å. На рис. 4, б хорошо видно, как повышаются высота диффузного максимума и интенсивности рефлексов глинистых минералов монтмориллонита и каолинита. Содержание керогена в исходном образце было 33 % (рис. 4, а), после обработки — примерно 80 % (рис. 4, б).

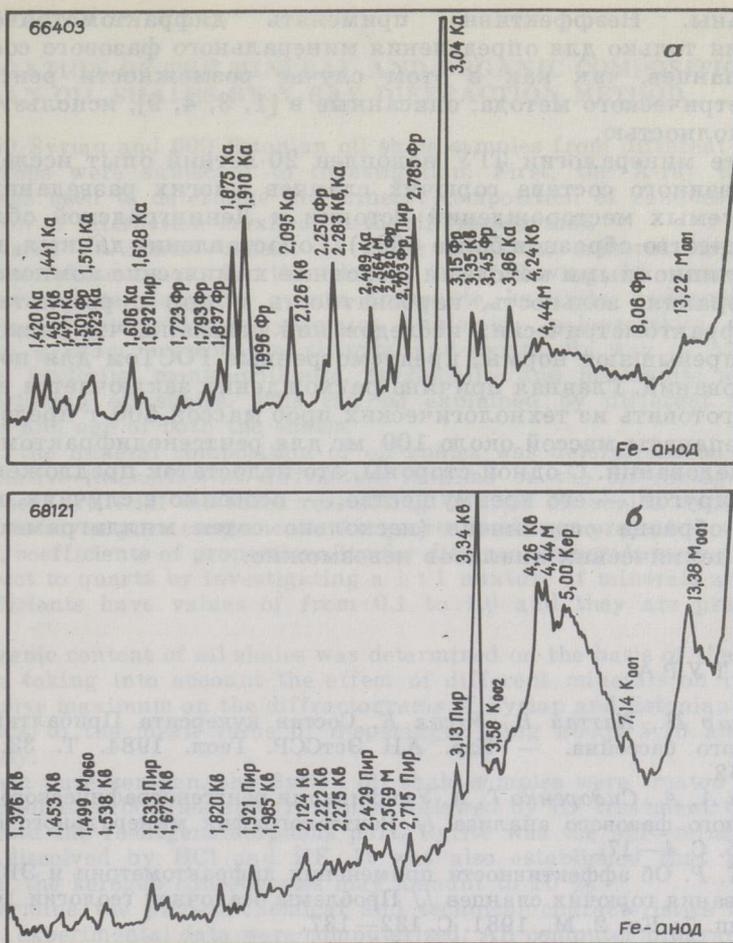


Рис. 4
 Дифрактограммы образца D₈XP-1220: а — исходный образец,
 б — после обработки 3 %-ной соляной кислотой

Заключение

На первом этапе изучения новых месторождений горючих сланцев необходимо исследовать представительный сбор (достаточное количество) образцов, чтобы установить все присутствующие в них минералы, то есть выполнить фазовый анализ. Обычно после различных обработок исходного образца снова требуются его предварительное изучение и затем дополнительные рентгенодифрактометрические исследования. После этого для новых минералов готовят искусственные смеси с кварцем, чтобы установить коэффициенты пропорциональности, необходимые для их количественного определения. На следующем этапе из горючего сланца выделяют концентрат керогена, или чистый кероген, и в авторитетной лаборатории определяют теплоту сгорания этого керогена и некоторых искусственных смесей минералов с ним.

Перечисленные предварительные процедуры требуют гораздо больше времени и материальных затрат, чем сотни дальнейших исследований рядовых образцов. Поэтому такие исследования единичных образцов горючих сланцев из ранее неизвестных месторождений

нерентабельны. Неэффективно применять дифрактометрические исследования только для определения минерального фазового состава горючих сланцев, так как в этом случае возможности рентгенодифрактометрического метода, описанные в [1, 3, 4, 9], используются далеко не полностью.

В кабинете минералогии ТГУ накоплен 20-летний опыт исследований вещественного состава горючих сланцев многих разведанных и эксплуатируемых месторождений Эстонии и Ленинградской области (общее количество образцов более 6000). Сопоставление данных, полученных традиционными методами (основные химические компоненты, теплота сгорания, зольность, карбонатность и др.) с результатами рентгенодифрактометрических исследований показали, что расхождения редко превышают нормы, предусмотренные ГОСТом для повторных исследований. Главная причина расхождений заключается в том, что трудно готовить из технологических проб массой 500 г представительные препараты массой около 100 мг для рентгенодифрактометрических исследований. С одной стороны, это недостаток предложенного метода, а с другой — его преимущество, — особенно в случаях, когда количество образца ограничено (несколько сотен миллиграммов) и проведение технических анализов невозможно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вингисаар П., Каттай В., Утсал К. Состав кукерсита Прибалтийского сланцевого бассейна. — Изв. АН ЭстССР. Геол. 1984. Т. 33. № 2. С. 55—62.
2. Бровкин А. А., Сидоренко Г. А. Унификация рентгенографического количественного фазового анализа // Рентгенография минерального сырья. М., 1985. С. 4—17.
3. Утсал К. Р. Об эффективности применения дифрактометрии и ЭВМ для исследования горючих сланцев // Проблемы осадочной геологии докембрия; Вып. 7; Кн. 2. М., 1981. С. 132—137.
4. Утсал К. Применения рентгенодифрактометрического метода для комплексного исследования вещественного состава горючих сланцев // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 1. С. 69—80.
5. Smith J. P., Lehr J. R. An X-ray investigation of carbonate apatites // J. Agr. Food Chem. 1966. V. 14. N. 4. P. 342—349.
6. Клесмент И. Р. О генезисе прибалтийских горючих сланцев // Горючие сланцы. 1985. Т. 2. № 1. С. 14—22.
7. Наппа Л. А., Клесмент И. Р., Винк Н. П., Луйк Х. Э. Исследования горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР // Там же. 1986. Т. 3. № 1. С. 1—12.
8. Жмур С. И., Каттай В. А. Состав и количество горючих сланцев Волжского и Прибалтийского бассейнов // Там же. 1984. Т. 1. № 1. С. 24—28.
9. Вингисаар П. А., Утсал К. Р. О породообразующих карбонатных минералах палеозоя Эстонии // Сов. геол. 1978. № 12. С. 107—115.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию

12.09.1986

Повторно 05.02.1987

Тартуский государственный
университет

INVESTIGATION OF THE MINERAL AND ORGANIC COMPOSITION OF SYRIAN OIL SHALES BY X-RAY DIFFRACTION METHOD

About 400 Syrian and 600 Estonian oil shale samples from different boreholes and outcrops were subjected to investigation. First, the X-ray diffraction method was used to determine the mineral composition of samples based on the location of diffraction maxima on the diffractograms.

The Syrian oil shales consist of three portions: mineral, organic and roentgenamorphous part. In the shales, the following 16 minerals were established: calcite, dolomite, quartz, francolite, kaolinite, hydromica, montmorillonite, montmorillonite-hydromica, chlorite, paleogorskite, feldspar, heulandite, gypsum, cristobalite, siderite, and pyrite. By way of comparison, francolite, kaolinite, montmorillonite, cristobalite and heulandite are absent in the Estonian oil shales. This can be explained by different formation conditions and age of both the shales.

Second, the mineral composition of oil shales was determined on the basis of the relative intensities of diffraction maxima on the diffractograms. For this purpose, artificial mixtures resembling natural oil shales were prepared from two to seven pure components. As quartz is always present in the Syrian oil shales, coefficients of proportionality for different minerals were determined with respect to quartz by investigating a 1 : 1 mixture of minerals and quartz. The coefficients have values of from 0.1 to 1.0 and they are presented in Table 1.

The organic content of oil shales was determined on the basis of the diffusive maximum taking into account the effect of different minerals on its height. The diffusive maximum on the diffractograms of Syrian and Estonian oil shales corresponds to the mean value of d-spacings, being about 5.10 and 4.70 Å, respectively.

To obtain pure kerogen, the Syrian oil shale samples were treated with 3 % HCl to dissolve carbonates and francolite followed by HF-treatment to dissolve silicates and the roentgenamorphous part. Pyrite was the only mineral which was not dissolved by HCl and HF. It was also established that the pyrite content in the kerogen concentrates may amount to 10 %.

To determine the physico-chemical and technical characteristics of Syrian oil shales, experimental data were computerized. All computer programs consist of two parts.

1. Calculation of the mineral and organic content taking the total content of all components equal to 100 %. All the 16 minerals were included in the program.

2. Calculation of the content of the major chemical components in the mineral part and determination of the physico-technical parameters, such as combustion heat, ash content, carbonate content, etc.

The latter were found to be in correlation with the content of these components. The results are presented in Tables 2 and 3.

The typical diffractograms of Syrian oil shales are shown in Figs. 2 (francolite), 3 (cristobalite) and 4 (montmorillonite and kaolinite).

X-ray data on the organic matter of Syrian and Estonian oil shales have been compared.

It has been shown that the physico-technical parameters of oil shales can be reliably determined using only the X-ray method which requires about 100 mg of material. The data are in good agreement with those obtained by traditional methods.

Tartu State University