

В. А. КАТТАЙ

**ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ
ОСНОВНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ СССР**

Степень изученности, ресурсы и горно-геологические параметры девяти наиболее крупных и представительных месторождений горючих сланцев европейской части страны (Эстонское и Тапаское месторождения кукерситов (O_2) и Западно-Эстонское проявление диктионемовых сланцев (O_1) в Прибалтийском бассейне; Перелюбское, Рубежинское и Айювинское месторождение (J_3) в Волжско-Печорской сланценосной провинции; Туровское месторождение (D_3) в Припятском бассейне; Верхне-Синевидное месторождение менилитовых сланцев (P_3) в Карпатском бассейне и Болтышское месторождение (P_{1-2}) охарактеризованы в работе [1]. В публикуемой статье обобщены данные по вещественному составу горючих сланцев этих месторождений. Исходным материалом для сравнительного анализа послужили преимущественно фондовые отчеты о поисково-разведочных и научно-исследовательских работах, а также некоторые опубликованные данные.

Литологические типы керогенсодержащих пород

Общепринятой классификации горючих сланцев и керогенсодержащих пород (КСП) пока нет, поэтому вопросы выбора номенклатуры пород, определения границ различных их групп по концентрации органического вещества (ОВ) и типов по составу минеральной матрицы различными исследователями трактуются по-разному и до сих пор остаются дискуссионными. Петрографические типы и разновидности горючих сланцев [2, 3], которые отождествляются с литогенетическими типами пород определенного органо-минерального состава, весьма пестры по номенклатуре. К сожалению, не разработаны и методы оперативного и надежного определения содержания в породе ОВ и минерального вещества (МВ), а также их состава.

Широкое изучение горючих сланцев минералого-петрографическими и химическими методами сопряжено с определенными сложностями. Изучение минерального и химического состава МВ сланцев рентгендифрактометрическим методом нередко осложняется наличием в них значительной доли рентгеноаморфной фазы [4]. При геологоразведочных работах основным лабораторным методом изучения сланцев является технический анализ. По каждому разведанному месторождению выполняются многие тысячи определений зольности (A^d), содержания минеральной углекислоты $(CO_2)_M^d$ и удельной теплоты сгорания по всем типам горючих сланцев и КСП сланценосных толщ.

Вмещающими горючие сланцы породами часто являются глинистые породы и их литифицированные аналоги, реже кремнистые и карбонатные породы, зачастую керогенсодержащие. Это относится и к породным прослоям и включениям в сланцевых пластах. В одних случа-

ях пласты горючих сланцев могут иметь резкие границы, четко фиксируемые визуально, в других случаях постепенные переходы сланцев в КСП и условные границы пластов определяются только на основе аналитических данных.

Петрографический, минералогический, химический и другие виды анализов проводятся обычно по ограниченному количеству проб, к тому же не всегда представительных. Поэтому все попытки классифицировать кукерситы и КСП Прибалтийского сланцевого бассейна [5—8] основывались главным образом на результатах сокращенного технического анализа, которые были пересчитаны в процентные (под массу) содержания порообразующих компонентов: ОВ, а также терригенного и карбонатного материала (соответственно ТМ и КМ) по следующим формулам [9]:

$$ОВ_{\text{усл}} = 100 - A^d - (CO_2)_M^d; \quad (1)$$

$$ТМ = A^d - 1,27(CO_2)_M^d; \quad (2)$$

$$КМ = 2,27(CO_2)_M^d. \quad (3)$$

Зольность (ГОСТ 11055-78) определяли озоляя испытываемую пробу в муфельной печи и прокаливая зольный остаток, двуокись углерода (ГОСТ 13455-76) — по количеству кислоты.

Однако для разных типов горючих сланцев содержание $ОВ_{\text{усл}}$ по формуле (1) определяется с неодинаковой точностью. Дело в том, что при озолении минеральные компоненты участвуют в реакциях как разложения, так и соединения, в результате чего определяемые A^d и $(CO_2)_M^d$ в сумме дают неадекватные значения содержания МВ. Погрешность эта непостоянна и зависит от особенностей состава МВ, в первую очередь от доли сульфидных и глинистых минералов, а также доломита в составе карбонатов.

Сульфиды железа (FeS_2) при сгорании переходят в окись железа (Fe_2O_3), а образовавшаяся двуокись серы (SO_2) или улетучивается, или, при наличии карбонатов, соединяется с окисью кальция (CaO) с образованием ангидрита ($CaSO_4$). Связанная вода минералов не поддается учету при определении влаги, поскольку теряется в процессе озоления. Содержание ее в глинистых минералах может широко варьировать и достигать 14 (каолинит)—21% (монтмориллонит). Другие происходящие минеральные превращения не вызывают существенных изменений массы. Поэтому считается, что введение в выражение (1) двух поправок (пиритной и гидратной) может обеспечить достаточно надежные данные о содержании ОВ в породе. Однако определение этих поправок, особенно гидратной, для каустобиолитов низкой степени катагенеза — процесс трудоемкий и сложный, а результаты не всегда достоверны [10].

Существуют различные варианты их учета, однако результаты значительно расходятся. По одним данным [9, 11], пиритная поправка к зольности A^d для волжских сланцев составляет —(2—4)%, по другим [12] —(5—9)%, а для кукерситов она в среднем равна —2% [12].

Поправка к A^d на гидратную воду составляет для кукерситов доли процента [13], для диктионемовых сланцев около +2% [14]; для волжских сланцев приводятся значения от +1 до +3% [11, 12]. Для болтышских горючих сланцев, в минеральной части которых особенно много глинистых минералов, эта величина будет еще больше.

Таким образом, при озолении карбонатных горючих сланцев пиритная и гидратная ошибки в определенной степени компенсируются,

однако, безусловно, далеко не полностью. Общее занижение истинного содержания ОВ по кукурситам и волжским сланцам будет, видимо, в пределах 1—4%. Для некарбонатных горючих сланцев (болтышские, диктионемовые, менилитовые) ошибки суммируются, и можно предпологать, что расчетное содержание ОВ по данным технического анализа в целом завьшается на 3—6%.

Составляющие горючие сланцы ОВ и МВ являются многокомпонентными образованиями. Поэтому, чтобы наглядно выразить соотношения между важнейшими компонентами состава горючих сланцев, для сравнения исследуемых горючих сланцев как литотипов осадочных пород взята тригонограмма в системе координат $ОВ_{усл}$ —ТМ—КМ (рис. 1) по аналогии с классификационными диаграммами карбонатных пород и кукурситов [7, 8, 15]).

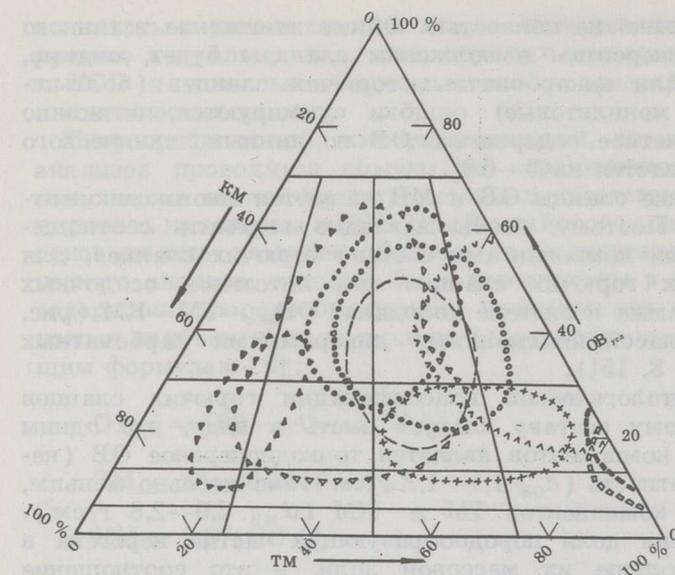
При разработке литологической классификации горючих сланцев и КСП по минеральному составу следует иметь в виду, что одним из породообразующих компонентов является тонкодисперсное ОВ (кероген). Однако его плотность ($d_{ОВ}$ 1,1—1,2 г/см³) значительно меньше, чем у неорганических компонентов ТМ и КМ ($d_{МВ}$ 2,6—2,8 г/см³). Следовательно, объемная доля породообразующих частиц керогена в сланце значительно больше их массовой доли, и это соотношение сильно отличается от соотношения тех же показателей для минеральных частиц. Поэтому при установлении градации и выборе номенклатуры КСП и горючих сланцев необходимо иметь в виду объемную долю керогена ($ОВ_{об}$) в породе [16]. Рассчитать ее можно по формуле

$$ОВ_{об} = [ОВ_{усл}/d_{ОВ} : (ОВ_{усл}/d_{ОВ} + МВ/d_{МВ})]100 (\%). \quad (4)$$

На рис. 1 приведен один из возможных вариантов группирования КСП по степени концентрации ОВ, а также типизации этих пород по соотношению ТМ/КМ в минеральной матрице. При градации и выборе номенклатуры пород по содержанию $ОВ_{об}$, автор придерживался обычно принятых в литологии классификационных градаций: 10—25—50%. С учетом того, что фактические данные об $ОВ_{усл}$, ТМ и КМ мы получаем в массовых долях, диаграмма снабжена соответствующими процентными шкалами. Как мы видим, горючие сланцы рассматриваемых месторождений по содержанию $ОВ_{усл}$ полностью охватывают весь диапазон значений (от 5—10 до 60—65%), а по составу минеральной матрицы относятся ко всем возможным типам — от карбонатного до терригенного.

КМ представлен преимущественно карбонатом кальция, ТМ имеет более сложный состав. По зерновому составу терригенная часть может быть пелитовой или алевритовой, кроме глинистого материала может содержать примесь кремнистого и туфогенного, может иметь различную степень литификации. Следовательно, для всех горючих сланцев и КСП невозможно иметь единые литологические номенклатуры, в каждом отдельном случае они будут зависеть от содержания ОВ и состава МВ в породе.

Горючие сланцы Эстонского, Рубежинского, Перелюбского, Айювинского и Болтышского месторождений большей частью можно рассматривать как породы с высококонцентрированным ОВ ($ОВ_{об} > 50\%$). Они отнесены к группе собственно горючих сланцев или керогенитов. По составу минеральной матрицы керогениты различных месторождений различаются (табл. 1). Более бедные ОВ ($ОВ_{об}$ 25—50%) припятские сланцы, кукурситы Тапаского месторождения, отдельные слои волжских и болтышских горючих сланцев, а также кукурситов Эстонского месторождения и лучшие менилитовые и диктионемовые сланцы мож-



Распределение пород по содержанию ОВ

ОВ, %		Степень концентрации ОВ
по массе	по объему	
30—70	50—85	Высококонцентрированное
12,5—30	25—50	Концентрированное
5—12,5	10—25	Низкоконцентрированное
До 5	До 10	Рассеянное

ТМ/КМ	< 0,3	0,3—1,0	1,0—3,0	> 3,0
Тип минеральной матрицы	Карбонатный	Терригено-карбонатный	Карбонатно-терригеновый	Терригеновый

- ▲▲ 1
- ▲▲ 2
- ++ 3
- vv 4
- 5
- 6
- 7
- 8
- 9

Рис. 1

Вещественный состав горючих сланцев на треугольной диаграмме: ОВ_{усл}—ТМ—КМ. Месторождения: 1 — Эстонское, 2 — Тапасское, 3 — Туровское, 4 — Болтышское, 5 — Перелюбское, 6 — Рубежинское, 7 — Айювинское, 8 — Западно-Эстонское, 9 — Верхне-Синевидное

но рассматривать как глинистые, известково-глинистые и другие разновидности керогенов.

При 10—25%-ном содержании ОВ₀₆ в породах (а это свойственно главным образом диктионемовым и менилитовым сланцам) они могут рассматриваться как керогеновые (аргиллиты, глины и т. д.), а при содержании ОВ₀₆ до 10% — как керогенистые породы.

Горючие сланцы в повышенных концентрациях содержат такой токсичный, технологически и экологически вредный компонент, как сера. Она входит в состав сульфидов (пирит, марказит), сульфатов (гипс, сульфаты железа) и органических соединений. Ее содержание варьирует от долей процента до 5—6%, а в отдельных случаях достигает 8—12%, и это при кларковом содержании в осадочных породах 0,3% [15].

Наиболее высокосернисты богаты ОВ волжские горючие сланцы Рубежинского и Перелюбского месторождений — более 4—5%. Припятские горючие сланцы, менилитовые и диктионемовые сланцы характеризуются S_t^d 2—4%, кукерситы и болтышские — в основном менее 2% (табл. 1). Основную роль в балансе общей серы (S_t^d) играют ее сульфидные (S_s^d) и органические (S_o^d) разновидности, а соотношения между ними в различных горючих сланцах могут колебаться в широких пределах. В кукерситах, припятских горючих сланцах, менилитовых сланцах преобладает сульфидная сера (S_s^d 60—70%), а органическая составляет 13—26%, для волжских сланцев S_s^d = 15—30%, S_o^d = 70—80%. Доля сульфатной серы в общем балансе серы невысока — S_{so}^d всего 10—15% (рис. 2).

Для рассматриваемых горючих сланцев характерен довольно постоянный набор редких и рассеянных микроэлементов (табл. 2). Концент-

Вещественный состав горючих сланцев, %, и основные литологические типы пород

Месторождение	Породообразующие компоненты			Сера S_t^{d*}		В том числе		Преобладающие литотипы пород
	ОВ _{усл.} (по массе)	КМ	ТМ	S_t^{d*}	$S_{SO_2}^d$	S_s^d	S_o^d	
Эстонское	10—65	15—65	15—55	1,0—3,0 1,8	0,07	1,3	0,43	Керогенит (ОВ _{усл.} > 50 %), глинисто-известковый и известково-глинистый керогенит (ОВ 25—50 %)
Тапаское	10—38	42—75	12—25	0,7—2,0 1,1	—	—	—	Известковый и глинисто-известковый керогенит
Западно-Эстонское	5—22	До 5	75—90	0,5—6,0 3,0	0,4	2,2	0,4	Керогеновый алевроитистый аргиллит (ОВ _{об.} 10—25 %), глинистый керогенит
Туровское	10—30	5—40	40—75	1,5—4,0 2,6	0,3	1,8	0,5	Керогеновый глинистый мергель, глина, глинистый и известково-глинистый керогенит
Болтышское	15—58	0,1—25	35—80	0,4—5,0 1,6	0,2	1,0	0,4	Керогенит, глинисто-алевритовый и алевроитово-глинистый керогенит
Перелюбское	20—55	9—40	25—60	2,0—7,5 3,9	0,2	0,6	3,1	Керогенит, глинистый и известково-глинистый керогенит
Рубежинское	25—65	10—50	20—45	3,0—11,0 7,4	0,2	2,0	5,2	Керогенит
Айювинское	15—50	15—40	25—50	3,0—4,5 3,8	—	—	—	Керогенит, известково-глинистый керогенит
Верхне-Синевидное	10—25	До 3	68—88	1,7—4,3 2,3	0,2	1,5	0,6	Керогеновый кремнистый аргиллит, кремнисто-глинистый керогенит

* В числителе — пределы значений, в знаменателе — среднее значение.

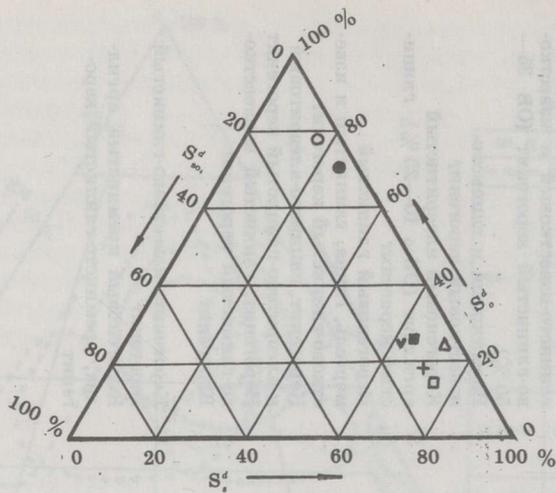


Рис. 2
 Диаграмма распределения серы в горючих сланцах по разновидностям: $S_{SO_4}^d$ — S_s^d — S_o^d . Условные обозначения даны в подписи к рис. 1

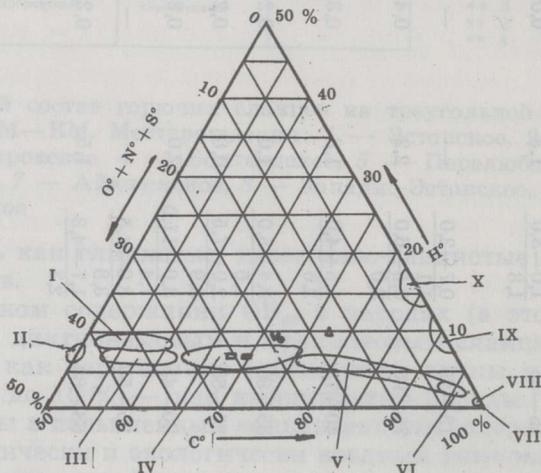


Рис.3
 Горючие ископаемые на диаграмме элементарного состава ОВ (приводится по [10] с дополнениями автора): I — сапропель, II — древесина, III — торф, IV — бурый уголь, V — каменный уголь, VI — антрацит, VII — графит, VIII — шунгит, IX — твердые битумы, X — нефть

рация большинства из них не выходит за пределы кларковых значений в осадочных породах, однако некоторыми элементами сланцы явно обогащены [17—18]. Наглядную сравнительную картину геохимической специализации горючих сланцев дают не абсолютные значения содержаний в них микроэлементов, а кларки концентраций. (Кларк концентрации (Кк) — отношение содержания элемента к его кларку).

Из табл. 3 видно, что ряды элементов по последовательности убывания Кк весьма сходны для всех исследуемых сланцев. Первым в ряду располагается Мо, затем следует ассоциация элементов Pb—Ag—Zn—Cu—V. Наиболее высокие концентрации микроэлементов харак-

Таблица 2

Содержание микроэлементов в горючих сланцах (приводится по [17, 18])

Горючие сланцы	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Pb	Zn	Ga	Sn	Mo	Ag	Zr	Y	Sr	Ba	Se
Кларк пород, г/т	130	100	670	20	95	57	20	80	30	10	2	0,1	210	30	450	800	10
Кукерситы	20	30	—	5	10	10	10	75	10	5	12	0,5	30	5	—	—	8,0
	0,2	0,3	—	0,2	0,1	0,2	0,5	1,0	0,3	0,5	6,0	5	0,2	0,2	—	—	0,8
Диктиономовые	590	4,8	330	12	91	93	105	48	15	2,8	145	0,8	170	36	71	370	10
	4,5	0,5	0,5	0,6	1,0	1,6	5,0	0,6	0,5	0,3	72,7	8,0	0,8	1,2	0,16	0,5	1,0
Припятские	50	50	500	10	30	10	30	10	0,1	3	3	0,1	20	10	70	800	—
	0,4	0,5	0,7	0,5	0,3	0,2	1,5	0,1	0,0003	0,3	1,5	1	0,1	0,3	0,2	0,1	—
Волытшские	50	60	380	8	20	50	40	50	1,5	10	1,5	—	—	—	—	—	—
	0,4	0,6	0,6	0,4	0,2	0,9	2,0	0,6	0,5	1,0	0,8	—	—	—	—	—	—
Волжские	150	50	—	20	50	10	40	150	10	5	60	0,2	50	5	—	—	5
	1,2	0,5	—	1,0	0,5	0,2	2,0	1,9	0,3	0,5	30	2,0	0,2	0,2	—	—	0,5
Менилитовые	200	100	—	20	50	170	70	300	—	6	10	0,5	—	—	—	—	—
	1,5	1,0	—	1,0	0,5	3,0	3,5	3,7	—	0,6	5,0	5,0	—	—	—	—	—

Примечание. В числителе — содержание элемента, г/т, в знаменателе — Кк элемента в осадочных породах.

Ряды убывания концентрации микроэлементов
в горючих сланцах

Горючие сланцы	Кларк концентраций	
	>10	10—1
Кукерситы	—	Mo—Ag—Zn
Диктионемовые	Mo	Ag—Pb—V— Cu—Y—Ni
Припятские	—	Mo—Pb—Ag
Болтышские	—	Pb—Sn—Mo—Cu
Волжские	Mo	Pb—Ag—Zn— V—Co
Менилитовые	—	Mo—Ag—Zn— Pb—Cu—V—Co— Cr

терны для диктионемового сланца Западно-Эстонского проявления. Отметим, что для других участков развития диктионемовых сланцев были отмечены еще бóльшие их концентрации. Например, для Mo Кк по отдельным пробам достигает значения 300—400, для V — 10—16.

Органическое вещество

Содержание и состав ОВ в горючих сланцах являются в значительной мере определяющими при оценке сланцев как энергохимического сырья. Основные данные о химическом, групповом и микрокомпонентном составе ОВ рассматриваемых горючих сланцев сведены в табл. 4. Показатели химического состава ОВ свидетельствуют о том, что содержание таких элементов, как углерод и кислород, варьирует в широких пределах (C^o 53—80 %, O^o 5—33 %). Лишь у кукерситов элементный состав ОВ более стабилен. Вероятно, здесь сказывается, с одной стороны, разнообразие состава исходного ОВ, а с другой — различные степень и характер диа- и катагенетического, а также гипергенного преобразования ОВ. Не исключены и погрешности в определениях.

Содержание водорода в горючих сланцах выше, чем в других твердых горючих ископаемых, и только менилитовые и диктионемовые сланцы в этом отношении близки к бурым углям (рис. 3). Содержание серы в ОВ сланцев тоже колеблется в широких пределах: от 1—2 % в кукерситах и болтышских сланцах до 8—12 % в волжских. Наименьшее содержание азота имеет ОВ кукерситов (N^o до 0,5 %) и припятских сланцев (до 1,0 %). В остальных содержание N^o несравненно выше — 1,5—4 %. В ОВ кукерситов содержится хлор — 0,5—0,9 %.

В групповом составе ОВ исследуемых горючих сланцев явно преобладает остаточное, нерастворимое в органических растворителях ОВ — кероген, который составляет более 90 % (поэтому сланцы рассматриваемых месторождений и могут быть названы керогенитами — см. табл. 4). Кероген различных горючих сланцев дает выход битумоидов от 0,1 до 9,2 % и содержит от 0,01 до 3 % гуминовых кислот. Если исходить из представлений Б. Тиссо и Д. Вельте [19] о трех типах керогена (рис. 4), то ОВ кукерсита ближе всего к наименее распространенному I типу, который отличается высоким атомным отношением H/C и низким — O/C. ОВ волжских и болтышских горючих сланцев занимает промежуточное положение между I и II типами. Отметим, что последний характерен для типично морских горючих сланцев, кероген которых имеет более низкое отношение H/C и более высокое

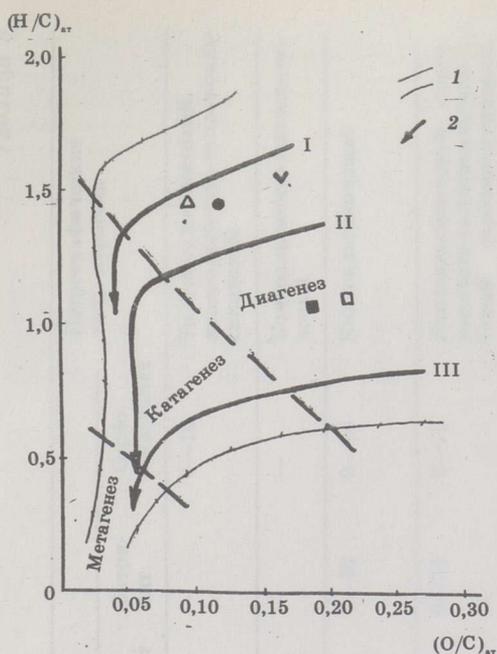


Рис. 4

Состав ОВ горючих сланцев на диаграмме основных типов керогена Д. ван Кревелена [17]. I—III — основные типы керогенов; 1 — границы поля, отвечающего керогену, 2 — эволюционные кривые керогенов. Условные обозначения см. в подписи к рис. 1

Тип керогена	Исходный материал	Примеры
I	Сапропелевый озерного происхождения (фитопланктон)	Богхеды, торбани-ты, гририверские горючие сланцы
II	Автохтонный сапропелевый морского происхождения (смесь фитопланктона, зоопланктона и микроорганизмов)	Большая часть горючих сланцев
III	Гумусовый (наземные растения)	Угли

— О/С. ОВ менилитовых и диктионемовых сланцев характеризуется как промежуточное между II и III (гумусовый исходный органический материал) типами, хотя, как известно, в нижнем ордовике высших растений еще не существовало.

Генетические классы и фациально-генетические и петрографические типы ОВ выделяют в зависимости от исходного материала ОВ и его микрокомпонентного состава [2, 3]. Как следует из табл. 5, ОВ горючих сланцев состоит в основном из смеси микрокомпонентов. В кукурситах преобладает структурный микрокомпонент группы альгинита (талломоальгинит), в припятских и волжских сланцах — бесструктурный (коллоальгинит). В болтышских горючих сланцах и, особенно, в менилитовых сланцах преобладают микрокомпоненты, представляющие собой сложную сорбционную смесь бесструктурного гумуса и сапропеля (сорбомикстинит). Принято считать, что в диктионемовых сланцах существенную роль играет хитинит, хотя эта точка зрения и оспаривается [20]. Кроме того, почти во всех горючих сланцах обнаружены витринит и микроэлементы неясной природы, определяемые как псевдовитринит. Однако в целом представления о микрокомпонентах и об определении их процентного содержания довольно условные, поскольку природа и условия их формирования недостаточно ясны и потому дискуссионны, а методы изучения несовершенны.

По степени катагенетического преобразования ОВ горючих сланцев исследуемых месторождений не выходит за рамки бурогоугольной стадии углефикации (ПК₃ по шкале катагенеза).

Минеральное вещество

Минеральные компоненты находятся в горючих сланцах в виде тонкодисперсного материала, минеральных зерен, органо-минеральных со-

Элементный и групповой состав ОВ, %

Горючие сланцы	Элементный состав ОВ				(Н/С) _{ат} (О/С) _{ат}		Содержание в ОВ	
	С ^о	Н ^о	О ^о	Н ^о	С ^о	биту- идов	гуминовых кислот	
Кукерситы	76,5—77,5	9,4—9,9	9,0—12,2	0,2—0,5	1,2—2,0	0,1—0,8	0,01—0,05	
Диктионемовые	77,0	9,7	10,6	0,4	1,6			
	58,0—76,6	5,0—8,0	12,0—30,0	2,0—4,0	1,6—4,5	2,8—5,2	0,5—0,9	
Припятьские*	67,6	6,6	19,6	3,6	2,6			
	53,2—79,9	10,0—16,4	4,6—33,2	0,6—0,9	0,2—2,6	1,2—3,9	0,01—0,4	
Болтышские	64,8	12,2	20,0	0,8	2,2			
	67,5—74,5	9,1—10,2	13,2—19,9	1,1—2,3	0,6—1,7	0,5—2,7	0,1—1,3	
Волжские	71,0	9,6	16,5	1,5	1,4			
	65,0—77,6	8,0—10,0	6,2—15,2	1,4—2,5	2,1—12,0	0,6—3,0	0,07—0,4	
Менилитовые	71,3	9,0	10,7	1,9	7,1			
	57,1—78,7	5,8—8,1	6,8—30,1	0,2—3,1	3,2—7,9	2,0—9,2	0,9—3,0	
	69,9	6,6	17,5	1,6	4,5			

Примечание. В числителе — пределы значений, в знаменателе — среднее значение.

* Данные сомнительны ((Н/С)_{ат} = 2,27).

Микрокомпонентный состав ОВ (приводится по [2, 3])

Горючие сланцы	Генетиче- ский класс ОВ	Фациально- генетический тип исходного материала ОВ	Микрокомпонентный состав, %				Петрографические типы керогена		
			Талломо- альгинит	Колло- альгинит	Колло- хитинит	Псевдо- витринит		Витри- нит	Сорбо- микстинит
Кукерсит	Собственно сапропелиты	Морские фитопланкто- ниты	50—100	0—50	—	—	—	Талломоальгинитовый, коллоальгинито-талломоаль- гинитовый	
Диктоне- мовые	Собственно сапропелиты	Морские зоопланктониты	—	25—50	50—75	—	—	Коллоальгинито-коллохити- новый	
Припятские	Собственно сапропелиты	Морские фитопланкто- ниты	0—25	75—100	—	0—10	0—10	Коллоальгинитовый	
Болтышские	Собственно сапропелиты, гумито-сапро- пелиты(?)	Озерно- лагунные фитопланкто- ниты (с учетом фитобентоса высших растений)	0—50	0—75	—	0—10	0—10	Коллоальгинитовый, сорбо- миксито-талломоальгини- товый сорбомикститовый, талломоальгинито-сорбо- микститовый	
Волжские	Собственно сапропелиты	Морские фитопланкто- ниты, фитобен- тоситы (с уча- стием высших растений)	—	25—75	—	0—75	0—25	0—10	Коллоальгинитовый, псевдо- витринито-коллоальгинито- вый, псевдовитринитовый
Менилито- вые	Сапропелито- гумиты	Морские зоопланктони- ты (с участием фитобентоса, высших расте- ний)	0—10	0—25	—	0—10	0—50	50—100	Сорбомикститовый, витри- нито-сорбомикститовый

Минералогический состав неорганической части горючих сланцев

Горючие сланцы	Глинистое вещество					Карбонаты	Обломочные легкой				
	Гидрослюда	Монтмориллонит	Каолинит	Пальгорскит	Галлуазит		Монтмориллонит-гидрослюда	Разбухающая гидрослюда	Кальцит	Доломит	Кварц
Кукерситы	+						+	*	+	0	+
Диктионемовые	+					+	+	0	*	+	+
Припятские	+	+		*				+	*	+	*
Большешские	*		+		*			*		+	+
Волжские	+	+	+					+		+	*
Менилитовые	+	+	+					0		+	*

Примечание. «+» — главные породообразующие, «*» — второстепенные, «0» — эпизодически встречающиеся минералы.

единений, породных прослоев, линз и включений. Формируются они за счет терригенного и вулканического материала, а также на стадии седиментации, диа- и катагенеза аутигенного минералообразования.

Состав МВ рассматриваемых горючих сланцев в целом изучен довольно слабо. Зачастую в литературе приводятся сведения лишь о наличии тех или иных минералов, без указания их содержания. Данных о химическом составе зольного остатка горючих сланцев больше. Скудость данных о минеральном составе сланцев объясняется сложностью минералого-петрографических и гранулометрических исследований сланцев вследствие тесного и тонкого взаимопрорастания ОВ и МВ. Разделение их — довольно сложный и весьма трудоемкий процесс, равно как и изготовление шлифов и их изучение.

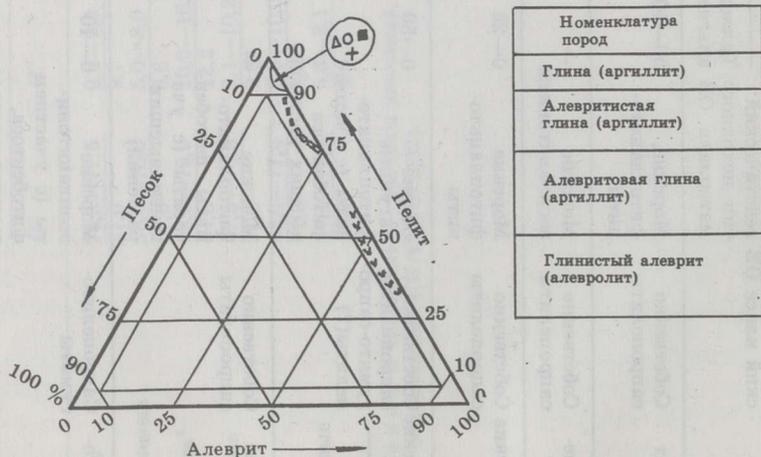


Рис. 5 Состав ТМ горючих сланцев на классификационной диаграмме песок—алеваит—глина (приводится по [21]). Условные обозначения даны в подписи к рис. 1

минералы

фракции

тяжелой фракции

Мусковит	Биотит	Хлорит	Глаукофилит	Менилит	Опал	Халцедон	Пирит	Магнетит	Гидроокислы железа	Турмалин	Циркон	Рутил	Гранат	Эпидот	Сфен	Анагаз	Лейкоксен
*	0	*	0				*		0	0	0	0	0	0		0	0
*	*	*	*				*	*		0	0	0	0		0		
*							*										
*	*	*	0		0	0	*	0	*	0	0		0	0	*		0
*	*	*	*	+	*	*	*	*	*	0	0	0	0	0			

Минеральная матрица горючих сланцев представлена глинистым, кремнистым веществом, карбонатами, кластическим и туфогенным материалом. В плане гранулометрическом терригенная часть представлена преимущественно пелитовыми частицами ($<0,01$ мм). Алевритовая фракция (0,01—0,1 мм) в основном не превышает 10—15 %, и только в болтышских сланцах ее содержание доходит до 40—70 %, в диктионемовых — до 20—25 %. Доля тонкопесчаной фракции незначительна и в редких случаях составляет 1—2 %. На треугольную диаграмму (рис. 5) системы песок—алеврит—пелит вынесены данные о гранулометрическом составе ТМ рассматриваемых горючих сланцев, там же приведена соответствующая номенклатура [22], которая учтена при определении литотипов КСП наряду с содержанием ОВ, составом и степенью литификации пород (см. табл. 1).

В плане минерального состава неорганическая часть горючих сланцев представляет собой довольно однообразный комплекс главных породообразующих компонентов (табл. 6). Доминирует один или несколько глинистых материалов (гидрослюда, монтмориллонит, каолинит). Исклучение составляют кукурциты, в составе которых преобладает кальцит. В волжских и припятских сланцах довольно значительна доля карбонатов (преимущественно кальцит). Обломочных минералов в сланцах меньше. Это минералы легкой фракции — главным образом кварц, в меньшей степени алмосиликаты (полевые шпаты, слюда, хлорит). Довольно однообразен и перечень аксессуарных минералов тяжелых фракций: турмалин, циркон, гранат и некоторые другие. Из аутигенных минералов явно преобладает пирит, реже встречается марказит.

Более обширную информацию о минеральной части горючих сланцев дает химический анализ зольного остатка. Следует, однако, отметить, что данные о составе твердых кокосольных остатков, получаемых при промышленном использовании сланца, могут несколько отличаться от лабораторных данных, что зависит от принятой технологии сжигания или переработки, типа агрегата, способа подготовки сырья, фракции получаемой золы и некоторых других факторов.

Основными компонентами золы являются окислы Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Na, K и S. Наиболее широкие пределы колебания содержаний

Химический состав золы горючих сланцев, %

Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
Эстонское	25—35	7—12	3—8	35—48	2—4	0,5—1,0	3—4	0,1—0,4	4—5
	30	9,5	5,5	41,5	3	0,7	3,5	0,2	4,5
	20—30	4—8	2,5—3,5	40—55	1,6—2,2	0,2—0,6	1,5—1,8	0,1—0,3	3—5
Татарское	25	6,0	3,0	48	0,9	0,4	1,7	0,2	4
	50—60	13—22	4—12	0,5—2,0	0,6—1,9	0,8—1,2	6—10	0,9—2,2	0,6—1,2
Западно-Эстонское	55	17,5	8	1,2	1,3	1,0	8	1,5	0,9
	20—53	6—18	4—12	8—45	2—7	0,3—0,9	1,1—6,0	0,1—0,6	0,9
	43	13	7	18	3	0,7	4	0,3	5,4
Болтышское	49—68	14—27	5—7	0,8—18,0	0,6—2,8	—	2,3—4,1	—	0,5—5,2
	59	20	6	8	1,3	—	3,3	—	3,0
	31—50	9—16	5—7	14—36	2,2—2,4	0,3—1,0	1,5—2,5	0,9—1,1	6—11
Перелобское	46	13	6	18	2,3	0,6	2,0	1,0	8
	26—36	7—12	4—14	20—42	0,9—4,0	0,9—4,0	2,1—4,3	—	8—17
Рубежинское	32	10	9	29	2,0	0,5	3,1	—	12
	32—40	9—13	5—7	26—36	0,9—1,6	0,5—0,8	—	—	7—9
Айовинское	36	11	6	32	1,3	0,6	—	—	8
	60—78	9—20	4—16	0,9—3,0	0,6—2,0	0,4—0,9	1,6—3,4	0,4—1,8	0,3—3,5
Синевидное	71	12	7	2	1,2	0,5	2,7	0,9	1,7

Примечание. В числителе — пределы значений, в знаменателе — среднее значение.

имеют SiO_2 (20—80 %), Al_2O_3 (5—30 %) и CaO (1—60 %). Содержание в золе других окислов не превышает 10—12 %, и их вариации укладываются в пределах 5—10 % (табл. 7). Вопросы типизации золы горючих сланцев в плане прогноза поведения минеральной части сланцев при различных технологических процессах и выборе возможных направлений ее утилизации требуют отдельного рассмотрения.

Выводы

Итак, очевиден вывод, что рассматриваемые горючие сланцы неоднородны по вещественному составу. Если между отдельными сланцами можно найти определенное сходство по степени концентрации OB и типу минеральной матрицы (TM/KM), то в то же самое время обнаруживается, что различаются либо микрокомпонентный, элементный, минералогический, гранулометрический состав, либо характер взаимосвязи между OB и MB , степень литификации породы в целом и другие показатели. Для разновозрастных горючих сланцев одного и того же бассейна седиментации (например, кукерситы, волжские сланцы, менилитовые и др.) эти различия могут быть относительно невелики.

Большая разнотипность состава горючих сланцев обусловлена, по видимому, различиями исходного органического материала и неодинаковой степенью сохранности и преобразованности его первичной органоструктуры, различием фациальных геохимических и палеотектонических условий седиментации.

Эти различия определяют и широкий диапазон показателей качества и технологических свойств горючих сланцев, которые в совокупности с возникающими экологическими аспектами не позволяют в полной мере использовать технологические приемы подготовки сырья, а также сжигания и переработки сланцев освоенных месторождений по отношению к сланцам других, пока не освоенных месторождений, не говоря уже о прямом переносе этих приемов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каттай В. А., Кырвел В. Э. Изученность и ресурсы основных месторождений горючих сланцев европейской части СССР // Горючие сланцы. 1988. Т. 5, № 2. С. 113—121.
2. Гинзбург А. И. Органическое вещество петрографических типов горючих сланцев // Литол. и полезн. ископаемые. 1969. № 4. С. 39—52.
3. Хрусталева Г. К. Петрографические и генетические типы горючих сланцев (европейская часть СССР) // Там же. 1986. № 4. С. 86—95.
4. Утсал К. Применение рентгендифрактометрического метода для комплексного исследования вещественного состава горючих сланцев // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 1. С. 69—80.
5. Насонова Н. М. Структурно-текстурные особенности пород промышленного пласта Эстонского месторождения горючих сланцев // Тр. Ин-та геол. АН ЭССР. 1962. Вып. 10. С. 205—214.
6. Дубарь Г. П., Левин А. С. Особенности геологического строения и изучения Ленинградского месторождения горючих сланцев // Формации горючих сланцев. Таллинн, 1973. С. 39—53.
7. Аалоз А., Вийдинг Х. Литологическая классификация пород промышленной пачки кукерсита // Изв. АН ЭССР. Геол. 1983. Т. 32, № 4. С. 157—162.
8. 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.

9. Эпик И. П. Влияние минеральной части сланцев на условия работы котлоагрегата. — Таллинн, 1961.
10. Успенский В. А., Радченко О. А. и др. Задачи и методические приемы битуминологических исследований. — М., 1986.
11. Веселовский В. С. Испытание горючих ископаемых. — М., 1963.
12. Клейменова И. И., Соболева Л. В., Сухова В. Н. Теплотехнические свойства горючих сланцев Чаганского, Перелюбского и Коцебинского месторождений Поволжья // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 1. С. 88—94.
13. Раудсепп Х. О методе определения органической массы прибалтийских сланцев // Тр. Таллин. политехн. ин-та. Сер. А. 1953. № 46.
14. Киррет С., Кох Р., Рюндак Я. О химическом составе диктионемового сланца и его керогена (для месторождения Маарду) // Изв. АН ЭССР. Сер. техн. и физ.-мат. н. 1959. Т. 8, № 4. С. 243—254.
15. Вингисаар П. А., Ораспыльд А. Л. и др. Единая классификация и легенда карбонатных пород. — Таллинн, 1965.
16. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Химическая классификация осадочных горных пород. — Сыктывкар, 1986.
17. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555—571.
18. Клер В. Р., Волкова Г. А. и др. Металлогения и геохимия угленосных и сланценосных толщ СССР. — М., 1987.
19. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. — М., 1981.
20. Клесмент И. Р. О генезисе прибалтийских горючих сланцев // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 1. С. 12—22.
21. Богданов В. В. Ижемский сланценосный район // Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. М., 1968. С. 163—172.
22. Раукас А. Классификация обломочных пород и отложений по гранулометрическому составу. — Таллинн, 1981.

Представил Д. Л. Кальо

Поступила в редакцию
16.05.88

Институт геологии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн

V. A. KATTAI

ELEMENTAL COMPOSITION OF OIL SHALES FROM THE MAJOR DEPOSITS OF THE EUROPEAN PART OF THE USSR

Oil shales and kerogenous rocks from 9 major deposits of the European part of the USSR (Estonian, Tapa, Turov, Boltys, Perelyub, Rubezhin, Aiyva, West-Estonian and Verkhne-Sinevidnoje) were investigated with respect to lithologic origin, organic (multicomponent, elemental, group) and mineral (granulometric, mineralogical, chemical) composition.

The oil shales under study differ considerably in elemental composition. For oil shales of the same age and the common basin of sedimentation (Volga and menilitic shales, kukersites, etc.) these differences may be relatively insignificant.

Variations in oil shales composition present a wide range of quality indices and technological properties. Therefore in the present ecological situation, to oil shales from the exploited and unexploited deposits different techniques of raw material preparation as well as oil shales burning and processing must be applied.

Estonian Academy of Sciences,
Institute of Geology
Tallinn