

Р. Э. ВЕСКИ, Я. Э. ЮДОВИЧ, Х. А. ТААЛЬ, С. М. СИДОРОВА,
Л. Я. ПОВУЛЬ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ ПАЙ-ХОЯ*

Исследование высокометаморфизованного сапропелевого органического вещества (ОВ) представляет интерес уже потому, что оно изучено гораздо меньше, чем малометаморфизованное.

В качестве объекта данного исследования были выбраны палеозойские черные сланцы (далее — сланцы) Пай-Хоя — северо-западной ветви Уральской складчатой системы. В работе [1] было показано, что эти породы находятся на стадии апокатагенеза — начального метакатагенеза: судя по термографическим и рентгеновским данным, их ОВ соответствует антрацитам и несовершенным графитам. Позже А. А. Иевлев с соавторами при помощи тонкого метода микродифракции электронов установил, что рассматриваемое ОВ все-таки

* Доклад был представлен на совещании «Геохимия, минералогия и литология черных сланцев» в г. Сыктывкаре в 1987 г.

Таблица 1
Table 1

Характеристика проб черных сланцев Пай-Хоя Characteristics of the Pai-Khoi black shales samples

Сборная проба (место отбора)	n*	Геологический возраст	Породы	С _{орг} , %	(CO ₂) _{мин} , %
Ка-1А (руч. Выяшор)	6	S—D ₁	Кремнистые фосфатные сланцы	5,7	1,4
Ка-1Б (там же)	7	S—D ₁	Углеродистые карбонатные силициты (нефосфатные)	6,3	9,1
Ка-17В (там же)	6	S—D ₁	Глинисто-кремнистые сланцы	5,5	3,4
Ка-5Ж (р-н Марейшора)	2	C ₁ ²⁻²	Углеродистые глинисто-кремнистые сланцы	9,5	0,1
Хэ-5А (р. Сесия-Ю)	7	C ₁ ²⁻¹	Силициты углеродистые	7,0	3,6
Хэ-6Д (р. Хэнгур-Ю)	4	C ₂	Существенно глинистые сланцы	5,9	—

* n — число частных проб, входящих в сборную пробу.

Химический состав исследованных проб, %
Chemical composition of samples, %

Компонент	Ка-1А	Ка-1Б	Ка-17В	Ка-5Ж
SiO ₂	79,28	62,12	72,22	79,87
TiO ₂	0,15	0,38	0,16	0,32
Al ₂ O ₃	3,59	4,39	3,46	6,24
Fe ₂ O ₃	} 1,80	1,01	} 1,80	0,29
FeO		0,47		0,19
MnO	0,01	0,01	0,01	Сл.
MgO	0,72	1,09	0,97	0,97
CaO	4,48	13,14	8,14	0,57
Na ₂ O	—	0,13	0,10	0,26
K ₂ O	0,90	1,69	0,96	1,20
H ₂ O ⁻	(0,27)	(0,30)	(0,25)	(0,59)
П.п.п.*	6,58	15,29	8,28	9,33
P ₂ O ₅	1,80	0,03	2,85	0,07
CO ₂	(1,40)	(9,13)	(3,44)	Сл.
S _{общ}	(0,60)	(0,46)	(0,36)	(0,74)
Итого	99,31	99,75	98,95	99,43**

Примечание. В скобках даны величины, не учтенные в итоговом значении.

* Потери при прокаливании.

** С учетом V₂O₅ (0,12 %).

ближе к несовершенному графиту, чем к антрациту, и — что особенно важно — обнаруживает значительное сходство с антраксолитами [2]. Нетривиальность этого вывода в том, что речь идет о заведомо сингенетичном ОВ (керогене), но отнюдь не о миграционных битуминозных фазах (хотя примесь таковых и не исключается: см. [1, с. 151]). Добавим, что преобладающим источником ОВ пайхойских сланцев был радиоляриевый зоопланктон, очевидно, с той или иной примесью фитопланктона.

При помощи термоокислительной и окислительной деструкции было исследовано ОВ сланцев из двух районов Пай-Хоя: Центрального (р. Хенгур-Ю, индекс проб Хэ) и Юго-Восточного (р. Кара, индекс проб Ка). Как видно из таблиц 1 и 2, по составу эти сланцы преимущественно кремнистые и глинисто-кремнистые, реже карбонатно-кремнистые (Ка-1Б) или глинистые (Хэ-6Д). Содержание C_{орг} даже по средним пробам (табл. 1) составляет до 9,5 %, а в индивидуальных пробах доходит до 13—14 % [1].

Рассматриваемые сланцы имеют геохимические аномалии по Mo, V, U, Zn, В, Hg, Se и другим элементам-примесям (табл. 3). В них известны два уровня фосфатонности (силурийский и карбоновый), несколько бариевых и марганцевых геохимических горизонтов [3—8].

Термоокислительную деструкцию сланцев проводили на дериватографе OD-102, Q-1000 (Венгрия): ток воздуха 200 мл/мин, чувствительность ДТА 250, ТГ 500 мкВ. Были использованы открытые микро-тигли с навесками, содержащими 10—13 мг ОВ. Анализировали исходные и обработанные 10 %-ной HCl по Стадникову [9] пробы (табл. 4).

Температуры максимумов T_{м.э} основных экзотермических эффектов ОВ на кривых ДТА изученных сланцев колеблются в пределах 565—610 °С и для всех проб, кроме Ка-5Ж, не изменяются после

Содержание элементов-примесей в исследованных пробах, г/т
Content of trace elements in samples, g/t

Элемент	Ка-1А	Ка-1Б	Ка-17В	Ка-5Ж	Хэ-5А	Хэ-6Д
Ba		Не определено			390	3000
Sr	49	120	59	20	100	28
F	1090	420	398	470	891	837
Se	4	2	7	27	32	29
As		Не определено			29	10
U	7,5	7,7	5,3	5,2	1,9	5,9
Pb	Не опр.	Не опр.	1,0	Не опр.	1,0	4,5
Rb	38	48	55	33	20	100
Th	3,0	2,1	3,9	1,4	2,4	5,9
Hg	0,030	0,012	0,120	0,165	0,860	0,330
B	40	70	86	130	42	130
V	214	104	75	450	Не опр.	Не опр.
Cr	69	24	70	194	„	„
Ni	32	18	20	12	„	„
Co	4,4	4,0	4,4	Не опр.	„	„
Cu	48	28	29	29	„	„
Mo	18	1,9	12	35	„	„

Таблица 4

Table 4

Результаты термического анализа черных сланцев Пай-Хоя
Results of thermal analysis of the Pai-Khoi black shales

Проба*	На- вес- ка, мг	Потеря массы, %				ОВ, мг/%	Характерные температу- ры экзотермических ОВ, °С		
		об- щая	в том числе				$T_{н.э}$	$T_{к.э}$	$T_{м.э}$
			экзо- терми- ческая	(CO ₂) _{мин}					
Хэ-5А:									
Исходная	215	13,0	6,6	3,6	11,5 / 5,4	480	655	565	
Обработанная HCl (28,8)	175	9,0	8,6	—	12,7 / 7,3	470	655	565	
Ка-5Ж:									
Исходная	152	10,1	9,2	—	12,8 / 8,4	465	680	610	
Обработанная HCl (2,1)	134	9,3	8,8	—	10,7 / 8,0	480	680	(570)620	
Ка-1Б:									
Исходная	256	15,4	5,4	9,6	13,2 / 5,2	490	675	600	
Обработанная HCl (23,9)	196	7,5	6,8	—	12,9 / 6,6	460	675	600	
Ка-1А исходная	226	6,6	4,5	1,8	10,1 / 4,5	485	665	610	
Хэ-6Д обработанная HCl (6,6)	172	8,7	7,9	—	9,8 / 5,7	470	665	615	
Ка-17В обработанная HCl (9,5)	182	6,2	5,4	—	9,5 / 5,2	485	670	605	

* В скобках — потеря массы при обработке HCl, %.

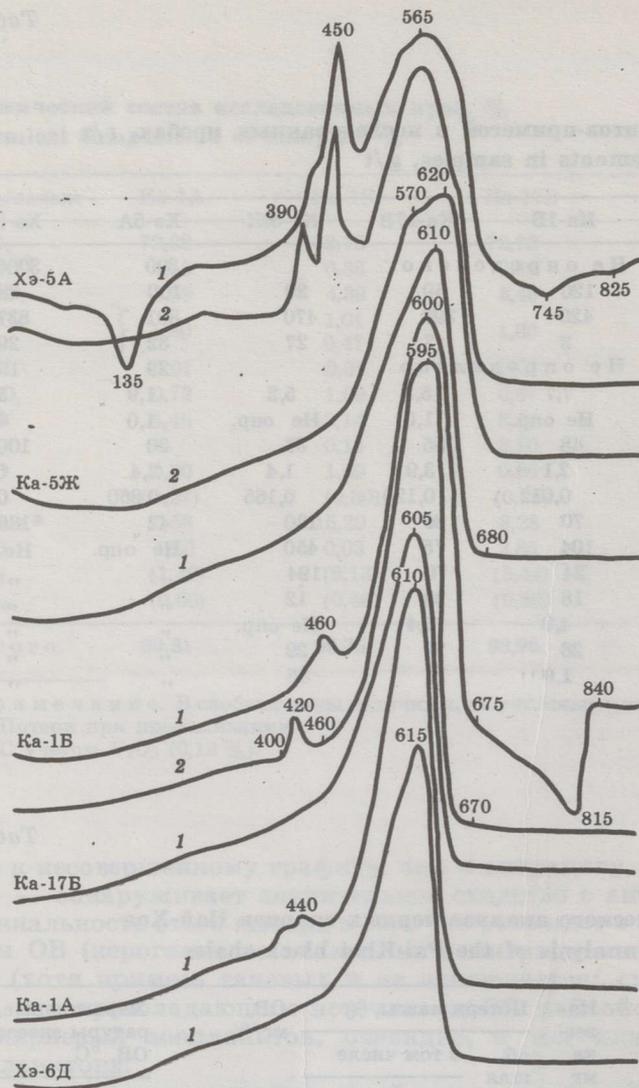


Рис. 1

Кривые ДТА проб черных сланцев Пай-Хоя, исходных (1) и обработанных HCl (2)

Fig. 1

DTA curves for the samples of Pai-Khoi black shales, untreated (1) and HCl treated (2)

обработки соляной кислотой. В случае пробы Ка-5Ж обработка вызвала раздвоение пика с максимумами при 570 и 620 °С. Эта проба отличается и минимальной карбонатностью. Изменение морфологии кривых, а также повышение температуры максимумов термоэффектов наблюдалось и раньше [10, 11], хотя принято считать, что химическое воздействие HCl и HF не изменяет термических свойств высококарбонизованных и -метаморфизованных образований типа суперантрацитов и шунгитов [10].

Начало основных экзотермических эффектов $T_{н.э}$ ОБ сланцев приходится на интервал 460—485 °С, а их конец $T_{к.э}$ укладывается в диапазон такой же величины — 655—680 °С — независимо от того, были

ли пробы обработаны HCl или нет (рис. 1). Почти на всех кривых ДТА наблюдаются хорошо выраженные экзоэффекты при 420—460 °С, принадлежащие пириту; их интенсивность тем больше, чем больше в пробе серы. Самостоятельные экзоэффекты сгорания пирита проявлялись в случае искусственных смесей с шунгитом, когда концентрация пирита была не менее 18 % [10]. Заметим, что проба Хэ-5А содержит 5,4 % ОВ (данные дериватографического анализа) и 2,5 % общей серы. В других пробах серы меньше (табл. 2), однако тоже достаточно для формирования небольшого самостоятельного экзоэффекта.

Эндотермические эффекты с $T_{м.э}$ при 135, 745, 825 (Хэ-5А) и 815 °С (Ка-1Б) исчезают после обработки HCl. Из перечисленных эндоэффекты при 815 и 825 °С обусловлены разложением карбонатов, которых особенно много в пробе Ка-1Б (см. также табл. 2 — CaO 13,14 %). Остальные эндоэффекты принадлежат, по всей вероятности, продуктам выветривания сульфидов.

Использованная нами методика дериватографического анализа позволяет наблюдать за эндоэффектами при 745, 815 и 825 °С, чего не удалось сделать при сильном буферировании проб, использован-

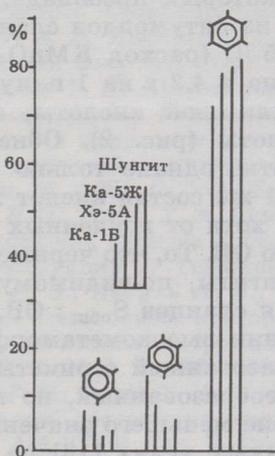


Рис. 2

Относительный компонентный состав бензолкарбоновых кислот, образовавшихся при исчерпывающей окислительной деструкции $KMnO_4$ черных сланцев и шунгита при 95 °С

Fig. 2

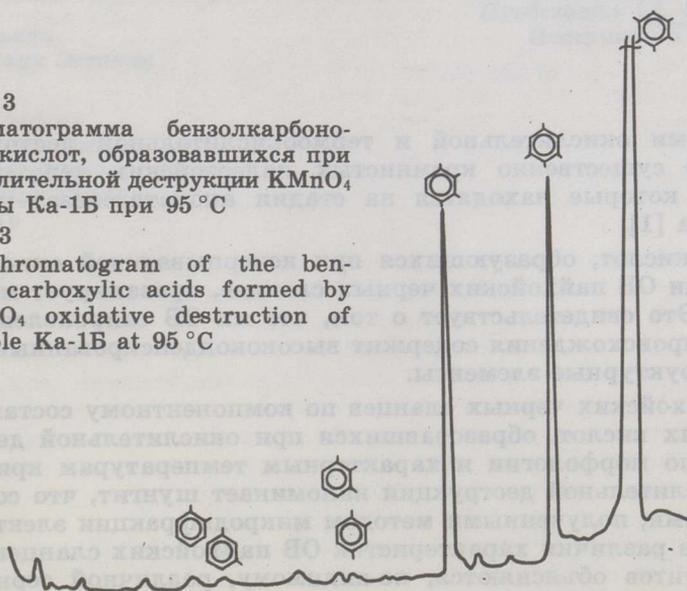
Relative composition of the benzene carboxylic acids formed by exhaustive $KMnO_4$ oxidative destruction of black shales and shungite at 95 °С

Рис. 3

Хроматограмма бензолкарбоновых кислот, образовавшихся при окислительной деструкции $KMnO_4$ пробы Ка-1Б при 95 °С

Fig. 3

A chromatogram of the benzene carboxylic acids formed by $KMnO_4$ oxidative destruction of sample Ка-1Б at 95 °С



ном нами ранее [1]. Судя по рис. 1, $T_{н.э}$ основных экзоэффектов на 50—200 °С ниже $T_{н.э}$ экзоэффектов, полученных при сильном буферировании образцов: для Ка-1Б $T_{н.э}$ равна 550 °С, для Хэ-5А 550 и 600—650 °С и для Ка-5Ж 500 и 650 °С [1].

На основании этого было сделано заключение о том, что исследуемое ОВ находится на стадиях катагенеза, которые отвечают тощим углям (500 °С), антрацитам и несовершенным графитам (550 °С) и более окристаллизованным графитам (600—650 °С) [1]. Столь сильная зависимость термоэффектов от методики проведения термического анализа вынуждает с большой осторожностью подходить к полученным результатам, а также ставит вопрос о необходимости ввести в аналитическую практику эталонные образцы.

Для дальнейшего исследования посредством окислительной деструкции были выбраны сланцы различного геологического возраста и с разными дериватографическими характеристиками. Условия окисления, разделения и анализа продуктов деструкции описаны ранее [11, 12].

При окислении перманганатом калия в щелочной среде при 60 °С в течение 1 ч среди прочих соединений в следовых количествах образовались алифатические кислоты (среди которых преобладали монокарбоновые C_{16} и C_{18}) — вероятнее всего, из битумоидов сланцев.

При исчерпывающем окислении при 95 °С (расход $KMnO_4$ от 12,8 (Ка-5Ж) до 16,7 г (Хэ-5А) на 1 г ОВ сланца и 4,2 г на 1 г шунгита) в случае сланцев образовалось много меллитовой кислоты, а также 1,2,3,4- и 1,2,3,4,5-бензолкарбоновые кислоты (рис. 2). Обнаружены также бензолди- и -трикарбоновые кислоты, однако только в следовых количествах (рис. 3). Примерно такой же состав кислот характерен и для продуктов окисления шунгита, хотя от изученных сланцев он отличается неполным окислением своего ОВ. То, что черные сланцы подвергаются деструкции легче, чем шунгиты, по-видимому, объясняется бóльшим значением отношения для сланцев $S_{общ} : ОВ$. Аналогичная картина наблюдается при окислении высокометаморфизованных сапропелитовых углей: более преобразованный сернистый уголь марки Т окисляется легче, чем менее преобразованный, но малосернистый уголь марки ГЖ. Однако вследствие меньшего значения отношения $S_{общ} : ОВ$ в высокометаморфизованных углях [13] по степени окислительной деструкции они уступали черным сланцам.

Выводы

1. Методами окислительной и термоокислительной деструкции изучено ОВ существенно кремнистых палеозойских черных сланцев Пай-Хоя, которые находятся на стадии апокатагенеза—начального метагенеза [1].
2. Среди кислот, образующихся при исчерпывающей окислительной деструкции ОВ пайхойских черных сланцев, превалирует меллитовая кислота. Это свидетельствует о том, что их ОВ сапропелевого (аквагенного) происхождения содержит высококонденсированные ароматические структурные элементы.
3. ОВ пайхойских черных сланцев по компонентному составу бензолкарбоновых кислот, образовавшихся при окислительной деструкции, а также по морфологии и характерным температурам кривых ДТА термоокислительной деструкции напоминает шунгит, что согласуется и с данными, полученными методом микродифракции электронов [2]. Некоторые различия характеристик ОВ пайхойских сланцев и типичных шунгитов объясняются, по-видимому, различной сернистостью.

1. Юдович Я. Э., Красавина Т. Н., Беляев А. А. Органическое вещество черных сланцев Пай-Хоя и Севера Урала // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 2. С. 143—155.
2. Иевлев А. А., Рябинкин С. В., Бер Н. Г., Беляев А. А. О возможности применения метода микродифракции электронов для изучения природных твердых углеродистых материалов // Тр. Ин-та геол. Коми Научного центра Уральского отделения АН СССР. 1988. Вып. 63. С. 45—51.
3. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Селен в черных сланцах Пай-Хоя // Геохимия. 1984. № 11. С. 1767—1774.
4. Елисеев А. И., Юдович Я. Э., Беляев А. А., Семенов Г. Ф. Осадочные формации Пай-Хоя и перспективы их рудоносности. — Сыктывкар, 1984. Вып. 48.
5. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Фридлиндер Н. Г., Алданазаров Р. А. Геохимия ртути в черносланцевых формациях Пай-Хоя и севера Урала // Геохимия. 1986. № 6. С. 810—818.
6. Юдович Я. Э., Беляев А. А., Рогов В. С. Верхнепалеозойский уровень марганценосности Уральской складчатой системы // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292, № 4. С. 952—956.
7. Юдович Я. Э. Геохимия осадочных палеозойских формаций сланцевой зоны Пай-Хоя // Литология, угленосность и рудогенез осадочных толщ европейского Северо-Востока СССР. Сыктывкар, 1987. С. 18—24.
8. Юдович Я. Э., Иванова Т. И. Бор в черных сланцах Пай-Хоя // Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР. 1986. Вып. 56. С. 64—73.
9. Стадников Г. Л. Анализ горючих сланцев. — Л., 1933.
10. Урманова А. М., Успенский В. А. Термическое изучение минеральных примесей в природном углеродистом веществе // Изучение форм нахождения примесей в минералах современными кристаллохимическими методами. М., 1984. С. 54—65.
11. Вески Р. Э., Тааль Х. Э., Сидорова С. М., Побуль Л. Я. Исследование сузакских горючих сланцев Узбекистана. I. Термоокислительная и окислительная деструкция // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 3. С. 216—228.
12. Вески Р. Э., Побуль Л. Я., Сидорова С. М. и др. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 7. Окислительная и термоокислительная деструкция органического вещества сланца // Там же. 1986. Т. 3, № 3. С. 293—300.
13. Вески Р. Э., Тааль Х. А., Сидорова С. М. и др. Окислительная и термоокислительная деструкция сапропелитовых углей ряда метаморфизма // Докл. АН УССР. Сер. Б. Геол., хим. и биол. науки. 1990. № 2. С. 41—44.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
8.09.89

Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн

Институт геологии
Коми научного центра
Уральского отделения
Академии наук СССР
г. Сыктывкар

INVESTIGATION OF THE PAI-KHOI BLACK SHALES

For the first time, the metamorphosed black shales of the Pai-Khoi, a low chain of hills in the central part of Yugor Peninsula (the north-western part of the Urals), were investigated by potassium permanganate oxidative destruction in alkaline medium and thermal destruction. According to thermographic and X-ray data, their organic matter belongs to anthracites and imperfect graphites. The C_{org} content of black shale composites reaches 9.5 % (Table 1), but in individual samples is as much as 13—14 % [1]. The black shales studied (Tables 1 and 2) are predominantly cherts and clayey cherts (Ka-1B) or claystones (Ka-6Д). They are enriched in Mo, V, U, Zn, B, Se, Hg and some other trace elements (Table 3).

Derivatographic (OD-102, Q-1,000 by use of open microcrusibles, in air stream, Table 4) and oxidative investigations (exhaustive oxidation at 95 °C) showed black shales to be similar to shungites (Figs 1 and 2). The main thermal effects appear in the 460—490 °C region, both with and without HCl treatment. For shungites, this temperature is 470 °C. The negligible side exoeffects of black shales with maxima at 240—250 °C, judging from the low temperature, are due to bitumoids. The strongly pronounced exoeffects (not for all the shales) at 425—455 °C result from pyrite as their intensity is dependent on the sulphur content of samples.

By potassium permanganate oxidation of black shales in alkaline medium at 60 °C for 1 h, aliphatic acids were formed only in trace amounts. By exhaustive oxidation at 95 °C mellitic as well as 1,2,3,4- and 1,2,3,4,5-benzene carboxylic acids were generated in substantial quantities (Fig. 2). Also benzene di- and tricarboxylic acids were detected, although in trace amounts (Fig. 3). Almost the same composition of benzene carboxylic acids is characteristic of the oxidation products of shungite. A more complete oxidation of organic matter of black shales, as compared with that of shungite, may obviously be explained by a high sulfur content of organic matter of black shales. The same was observed by oxidation of highly-metamorphosed sapropelite coals: the higher rank sulfurous coal (mark T) was oxidized easier than the lower rank one with a low sulfur content (mark ГЖ) [13].

The macromolecule of sapropelic aquagenic organic matter of black shales of the Pai-Khoi is similar to shungite, being highly condensed.

Presented by A. J. Aarna
Received 8.09.89

*Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn*

*Academy of Sciences of the USSR,
the Urals Branch,
Komi Centre,
Komi Centre,
Institute of Geology
Syktuykar*