

УДК [622.822.225:552.578.3]:622.364.3(474.2)

А. ПИХЛАК

**О СКЛОННОСТИ ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦЕВ
ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ФОСФОРИТОВ
ЭСТОНСКОЙ ССР К САМОВОЗГОРАНИЮ**

Диктионемовые сланцы (аргиллиты) тюрисалуской пачки пакерортского горизонта нижнего ордовика ($O_1pkTA_{II-III}ST$) [1] (далее — сланцы) уже давно привлекают внимание исследователей способностью интенсивно окисляться и самовозгораться в гипергенных условиях. Еще в XVIII в. академик Георги высказал мысль о возможности возгорания кукерсита и сланца в недрах [2]. Первые сведения об этом явлении принадлежат Шлегелю и академику Севергину [3]. Они весьма подробно описали случаи горения сланцев в осыпи близ маяка Суурупи в 1807 г. Севергин, кроме того, отметил гибель растений вблизи очагов горения. О длительном подземном горении сланца в начале XIX в. на большой площади у г. Таллина сообщил Пандер [5]. Эйхвальд описывал случаи самовозгорания сланца в 1843 г. в береговых валах около г. Палдиски у выступа о-ва Малый Роог (Вяйке Пакри) [6]. Он подчеркивал также длительность процесса и впервые обратил внимание на выделение кристаллов самородной серы на поверхности горящего берегового вала.

Винклер [7] сообщал (со ссылкой на Буха, 1840) о горении сланца в течение нескольких лет близ г. Таллина, а также (со ссылкой на Шмидта, 1864) в береговых валах о-ва Вяйке Пакри. По сообщениям газеты «Ревалер цайтунг» от 24 сентября 1909 г., тогда вновь произошло самовозгорание сланца в береговых валах недалеко от г. Палдиски. Итак, еще в прошлом столетии неоднократно наблюдались случаи самовозгорания сланца в относительно небольших естественных скоплениях, что свидетельствует о его высокой склонности к этому. Первый случай самовозгорания сланца в техногенном скоплении имел место в 1917 г. близ оз. Харку [7].

Поскольку после 1917 г. подобные случаи не отмечались, а фосфориты в то время добывали подземным способом, при котором сланцевый пласт сохраняется в покрывающей фосфоритовую руду толще нетронутым, к 50—60-м гг. нашего столетия о склонности сланца к самовозгоранию успели позабыть. В 50-е гг. на Маардуском месторождении, где вскрышные породы на 25—38% состоят из сланца, была начата открытая добыча фосфорита. Первый случай самовозгорания сланца в отвалах вскрышных пород произошел там в апреле 1965 г. на I участке карьера вскоре после начала его отработки открытым способом [8], и с тех пор самонагревание и самовозгорание отвалов — нередкое явление для этого карьера.

До конца первой половины этого столетия авторы ограничивались лишь описанием обнаруженных пожаров. Изучение химизма процесса самовозгорания сланца было начато в 50-е гг. Эленурмом [9] и некоторыми перерывами продолжено разными исследователями до настоящего времени [7, 8, 10—13]. Полученные данные подтвердили высокую активность сланца по отношению к кислороду воздуха [9—11]. Однако, поскольку в указанных работах были использованы устаревшие методы

Эрдмана и Стадникова [15, 16], то полученные далеко не полные качественные характеристики процесса оказались непригодными для инженерных расчетов и разработки и обоснования конкретных мер профилактики эндогенных пожаров.

Разработкой практических мер профилактики таких пожаров исходя из опыта борьбы с загоранием отвалов занимаются в Государственном научно-исследовательском институте горно-химического сырья (ГИГХС). В настоящее время на Маардуском карьере испытываются предложенные ГИГХС технологические меры по предупреждению самовозгорания сланца в отвалах [17, 18].

Методы исследования

В настоящей статье изложены результаты исследований, выполненных автором в 1976—1979 гг. в Управлении геологии ЭССР на керновом материале, отобранном при бурении опытных скважин кустов К-1, К-2, К-3 и К-4 (рис. 1) на Тоолсеском месторождении фосфоритов ЭССР. Для сравнения были отобраны несколько штучных проб сланца и пиритизированного песчаника на III участке Маардуского карьера.

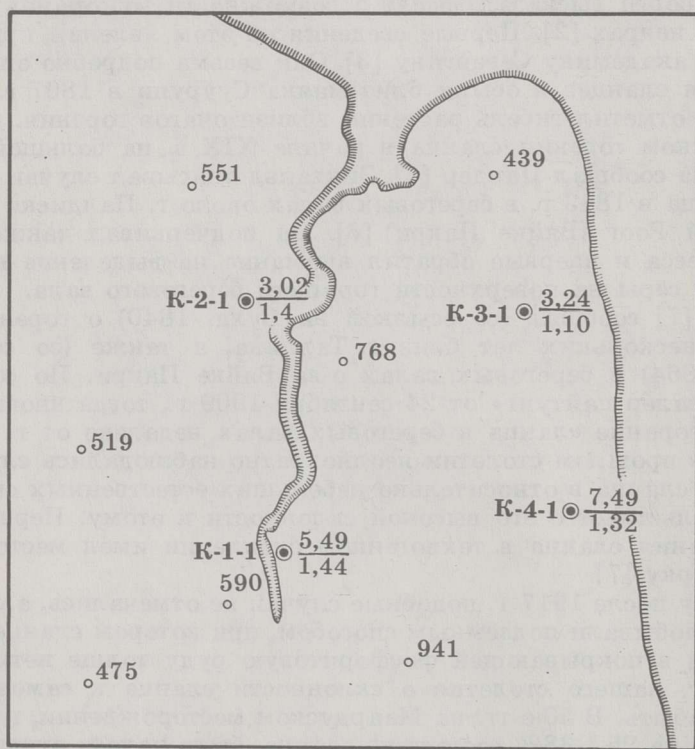


Рис. 1

Схема расположения опробованных скважин кустов К-1, К-2, К-3, К-4 на Тоолсеском месторождении фосфоритов. В числителе — средневзвешенная активность \bar{U} сланцевого пласта (включая породные прослойки), в знаменателе — мощность пласта

Чтобы выявить интервалы наибольшей химической активности сланца и изучить ее изменения по разрезу пласта, пробы отбирали преимущественно слоями мощностью до 10—15 см, причем отдельно брали чистые пробы сланца, породных прослойков и вмещающих пород. Нераздробленные пробы хранили в плотно закрытых полихлорвиниловых пакетах. Дробление проб и выделение фракций — 2,5+1,0 мм производили непо-

средственно перед началом опытов. Химическую активность проб по отношению к кислороду воздуха определяли по методике Института горного дела им. Скочинского [19, 20]. Преимущество выбранного метода заключается в том, что он моделирует как непосредственно процесс окисления, так и условия, в которых этот процесс протекает в природе или на производстве, а также в том, что полученные результаты можно использовать в инженерных расчетах [19—22].

По этой методике, показателем химической активности материала считается средняя кинетическая константа скорости сорбции кислорода за промежуток времени от 50 до 250 ч — \bar{U}_s , мл/м² · ч, или за 24 ч — K_s , мл/м² · ч, от начала опыта, проведенного при постоянной температуре и влажности воздуха со 100-граммовой навеской материала крупностью — 2,5+1,0 мм, причем показатель K_s характеризует активность пробы в начале процесса. В более же ранней литературе химическую активность характеризовали показателем \bar{U} , мл/г · ч [19, 20].

Для обеспечения постоянной (насыщенной) влажности воздуха в сорбционном сосуде (емкостью 600 мл) в него вводили снизу 10 мл воды, а для предотвращения непосредственного контакта пробы с водой туда 5-сантиметровым слоем укладывали обрезки стеклянных трубок \varnothing 4—5 мм. Чтобы проба не просыпалась через этот слой, его покрывали сверху тонким слоем стекловаты. Затем сорбционный сосуд герметически закрывали и ставили в термостат с постоянной температурой +20°C. Зависимость химической активности материала пробы от влажности или температуры определяли параллельными опытами с тем же материалом, но при иной влажности или температуре (+2, +40 или +50°C).

Через 24 ч из сорбционных сосудов отбирали пробы воздуха для определения содержания O₂ и CO₂ на объемном газоанализаторе ООГ-2. После отбора проб воздуха сорбционные сосуды немедленно продували 10-кратным объемом свежего воздуха, закрывали и ставили в термостат. В зависимости от интенсивности поглощения кислорода пробой последующие отборы воздуха производили через 24, 48 или 72 ч.

Кинетические константы скорости сорбции кислорода вычисляли по формуле Веселовского [20], в которую, в связи с отнесением количества сорбированного кислорода к единице поверхности, были внесены соответствующие изменения:

$$U_s = -\frac{V(B-P) \cdot 10^4}{760HS_{y.d.} \Delta\tau} \ln \frac{(1-C_0)C_a}{C_0(1-C_a)}, \quad (1)$$

где V — объем воздуха в сорбционном сосуде, мл, B — атмосферное давление в момент герметизации сосуда, мм Hg, P — упругость насыщенного водяного пара при температуре эксперимента, мм Hg, H — вес навески исследуемого материала, г, $S_{y.d.}$ — удельная поверхность пробы, см²/г, $\Delta\tau$ — интервал времени сорбции кислорода, ч, C_0 , C_a — исходная и конечная концентрации кислорода в долях единицы.

По полученному ряду значений U_s для каждого опыта строили кривую изменения U_s во времени. Из этого графика определяли значения U_s для 50, 100, 150, 200 и 250 ч от начала опыта. Их среднее арифметическое \bar{U}_s принято в качестве показателя химической активности материала по отношению к кислороду воздуха [20, 21].

Определение состава золы проб и их технический анализ были проведены по обычной методике.

Мощность пласта диктионемового сланца в десяти опытных скважинах Тоолсеского месторождения (табл. 1) колебалась от 1,10 до 1,47 м, средняя составила 1,30 м. (По данным [23], средняя мощность пласта сланца по месторождению равна 1,40 м.) Пласт условно разделен снизу вверх на четыре слоя (комплекса): А (средняя мощность 0,3 м), В (0,9 м), С (0,05 м) и D (0,15 м) [23, 24]. Комплекс А представлен сланцем с отдельными прослойками алевролита, В — сланцем, чередующимся с различными по мощности прослойками белого аморфного кремнистого материала и алевролита, С — пиритизированным песчаником, D — однородным сланцем с редкими прослойками пиритизированных алевролитов.

Из табл. 1 видно, что мощность слоя сланца в пласте составляет в среднем 80,8% (от 69,4 до 90,0%), пиритизированного песчаника 10,7% (от 3,6 до 15,4%), т. е. слои пород, способных интенсивно окисляться кислородом воздуха и в определенных условиях самовозгораться, составляют приблизительно 91,5% от общей мощности сланцевого пласта.

В таблицах 2 и 3 представлены результаты технического анализа проб сланца и химического анализа его золы по комплексам А, В и D. Сланцы в них по составу и свойствам довольно близки. В их золе наблюдается увеличение содержания Fe_2O_3 и CaO от комплекса А к D (табл. 2). Наибольшие колебания данных по отдельным пробам наблюдаются для пористости, содержания общей серы, минеральной CO_2 и выходов смолы и газа при полукисковании (табл. 3). Содержание общей серы в сланце колеблется от 0,7 до 2,8% при среднем 1,87%, следовательно, основное количество серы в пласте сосредоточено не в самом сланце, а в прослойках пиритизированного песчаника, составляющего 10,7% от общей мощности пласта.

Составы пиритизированных песчаников из разных комплексов варьируют в широких диапазонах. Так, пробы из комплекса В содержали, %: SiO_2 49,26—58,0, FeS_2 21,08—35,14, Al_2O_3 3,38—4,25, CaO 1,59—2,29, K_2O 1,39—2,00; а в пробах из слоя С было, %: SiO_2 50,44—63,32, FeS_2 20,19—29,89, CaO 5,82—7,05, Al_2O_3 0,59—0,82, K_2O 0,25—0,46.

Средние кинетические константы скорости сорбции кислорода K_s и \bar{U}_s для проб сланца и сопутствующих пород из Тоолсеского и Маардуского месторождений приведены в табл. 4, а некоторые характерные кривые изменения U_s для интервала времени 0—250 ч — на рис. 2. Для углей изменение U_s в соответствующем интервале времени в большинстве случаев описывается монотонно убывающей, а для сульфидных руд — убывающей циклической функцией [19, 22, 26]. У сланца, кроме упомянутых изменений U_s , наблюдалось также повышение активности во времени. Из табл. 4 видно, что пробы сланца из Маардуского месторождения и комплекса А Тоолсеского месторождения в начале процесса имеют меньшую активность, чем в последующий период ($K_s < \bar{U}_s$), а для сланцев из комплексов В и D наблюдается обратная зависимость ($K_s > \bar{U}_s$). По сравнению с другими наибольшую среднюю, максимальную и минимальную активности показали пробы из комплекса А. По разрезу пласта от слоя А к слою D максимальная активность \bar{U}_s проб сланца убывала более чем в пять раз, средняя — более чем в два, а минимальная — примерно в 1,2 раза (табл. 4). Изменение U_s по мощности пласта в скважинах показано на рис. 3.

Установлены зависимости между U_s и зольностью, а также \bar{U}_s и высшей теплотворной способностью сланца Тоолсеского месторождения. Они выражены следующими эмпирическими уравнениями:

$$\bar{U}_s = 15,96 - 0,158A^d, \quad (2)$$

$$\bar{U}_s = 1,06 \exp 0,0002Q_s^d, \quad (3)$$

где A^d — зольность пробы, %, Q_s^d — высшая теплотворная способность, кДж/кг.

Состав пород, слагающих пласт диктиономовых сланцев, в скважинах кустов К-1, К-2, К-3 и К-4 Тоолеского месторождения

Порода	К-1 (3 скважины)		К-2 (2 скважины)		К-3 (1 скважина)		К-4 (3 скважины)		Средняя мощность по 10-ти скважинам	
	Мощность	%	м	%	м	%	м	%		
Диктиономовый сланец	1,02—1,23 (1,10)	69,4—85,4 (76,4)	0,92—1,26 (1,09)	83,6—90,0 (87,2)	0,88	80,0	0,93—1,10 (1,01)	82,6—85,0 (83,5)	1,05	80,8
Белый аморфный кремнистый материал, прослой	0,1—0,24 (0,18)	6,9—16,3 (12,5)	0,05—0,09 (0,07)	4,5—6,4 (5,6)	0,05	4,6	0,03—0,08 (0,06)	2,6—6,7 (5,0)	0,10	7,7
Пиритизированный песчаник, прослой	0,11—0,18 (0,14)	7,7—12,3 (9,7)	0,05—0,09 (0,07)	3,6—8,2 (5,6)	0,17	15,4	0,10—0,15 (0,13)	8,3—13,3 (10,7)	0,14	10,7
Алевритовый песчаник, прослой	0—0,03 (0,02)	0—2,1 (1,4)	0—0,04 (0,02)	0—3,7 (1,6)	0	0	0—0,02 (0,01)	0—1,8 (0,8)	0,01	0,8
Всего	1,43—1,47 (1,44)	100,0	1,10—1,40 (1,25)	100,0	1,10	100,0	1,13—1,30 (1,21)	100,0	1,30	100,0

Химический состав золы прослоек диктионемового сланца
из комплексов А, В, D (кусты К-1, К-2, К-3 и К-4)
Тоулсеского месторождения, %

Компонент	Комплекс А (2 определения)	Комплекс В (10 определений)	Комплекс D (3 определения)	Среднее по 15-ти определениям
SiO ₂	61,86—63,84 (62,85)	61,02—65,26 (63,54)	61,90—62,20 (62,02)	63,14
Al ₂ O ₃	14,11—14,20 (14,16)	11,03—14,80 (13,08)	11,53—14,48 (13,41)	13,29
Fe ₂ O ₃	6,90—7,07 (6,98)	6,49—8,57 (7,20)	6,24—8,57 (7,46)	7,22
TiO ₂	0,81—0,87 (0,84)	0,68—0,87 (0,77)	0,62—0,83 (0,75)	0,78
MgO	1,00—1,39 (1,20)	1,04—1,82 (1,38)	0,91—1,30 (1,11)	1,30
CaO	1,00—1,23 (1,12)	1,00—2,76 (1,69)	0,88—2,76 (2,06)	1,69
MnO	0,01—0,04 (0,02)	0,01—0,06 (0,02)	0,03—0,04 (0,04)	0,02
Na ₂ O	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
K ₂ O	8,58—9,07 (8,82)	5,63—9,07 (6,78)	7,78—8,66 (8,34)	7,36
S _{общ.}	0,54—0,71 (0,62)	0,47—1,23 (0,8)	0,6—0,99 (0,75)	0,77
SO ₃	1,38—1,76 (1,56)	1,11—2,77 (2,0)	1,64—2,50 (1,97)	1,94

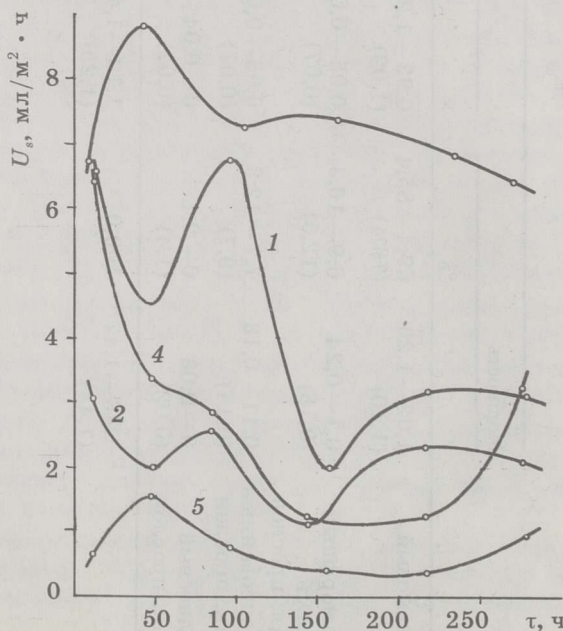


Рис. 2

Изменение активности U_s различных пород Тоулсеского месторождения во времени: 1, 2 — диктионемовые сланцы, 3 — пиритизированный песчаник, 4 — белый аморфный кремнистый материал, 5 — сланцеватые глины, O_{prkV}

Технический анализ проб прослоек диктионемового сланца
из комплексов А, В, D из скважин кустов К-1, К-2, К-3 и К-4
Тоолсеского месторождения фосфоритов

Показатель	Комплекс А (7 опреде- лений)	Комплекс В (16 опреде- лений)	Комплекс D (5 опреде- лений)	Среднее по 28-ми определе- ниям
Влажность W^a , %	0,96—1,88 (1,41)	0,98—1,95 (1,28)	0,96—1,70 (1,40)	1,33
Зольность A^d , %	80,6—85,2 (82,8)	79,8—86,6 (82,6)	80,7—85,5 (83,8)	82,9
Минеральная CO_2 , %	1,8—4,4 (2,9)	1,6—5,1 (3,1)	1,8—4,3 (3,2)	3,1
Условная орг. масса (100— A^d — CO_2), %	11,0—16,0 (14,3)	11,1—17,0 (14,3)	10,3—16,0 (13,0)	14,1
Сера общая S_t^d , %	0,70—2,80 (2,00)	0,95—2,60 (1,80)	0,99—2,40 (1,89)	1,87
Теплотворная способность Q_s^d , кДж/кг	4438—5903 (5246)	4396—6280 (5585)	4312—6155 (5016)	5401
Плотность, г/см ³ :				
действительная	2,31—2,55 (2,44)	2,34—2,57 (2,47)	2,34—2,86 (2,53)	2,47
кажущаяся	2,05—2,46 (2,18)	2,03—2,24 (2,11)	2,11—2,31 (2,16)	2,14
Пористость, %	0,4—22,6 (12,0)	11,9—26,6 (17,1)	10,9—32,7 (17,1)	15,4
Выход, %:				
полукокса (по Фишеру)	83,0—94,1 (89,1)	84,0—94,3 (88,2)	87,0—91,8 (90,0)	88,8
воды коксования	1,1—1,5 (1,4)	0,5—2,6 (1,7)	0,5—2,0 (1,1)	1,5
смолы	2,4—10,7 (6,3)	2,0—10,2 (6,9)	4,3—8,1 (5,6)	6,5
газа + потери при полукоксовании	1,7—4,9 (3,2)	1,8—4,8 (3,2)	1,5—5,4 (3,3)	3,2

Из полученных уравнений видно, что \bar{U}_s сланца повышается с увеличением его теплотворной способности и уменьшением зольности. У проб сланца, независимо от места их отбора, состав золы довольно постоянен, в то время как их активности колеблются в широких пределах (табл. 4). Отсюда следует, что химическая активность сланца по отношению к кислороду воздуха зависит в основном от свойств его органического вещества. Этот вопрос еще слабо изучен, и пока можно высказать только некоторые предположения. Так, например, не исключено, что бóльшая или меньшая активность сланца обусловлена наличием в составе его органического вещества различных количеств металло-органических соединений, которые активно взаимодействуют с кислородом воздуха. Повышенную активность по отношению к кислороду некоторых образцов сланца с более высоким, чем фоновое, содержанием радиоактивных элементов, возможно, следует объяснять дефектами в структуре органических соединений и кристаллических решетках минералов, возникшими под воздействием излучения. В связи со сказанным необходимо отметить, что средняя \bar{U}_s проб сланца из Тоолсеского месторождения в два раза, а максимальная в пять раз выше, чем у проб из Маардуского месторождения (табл. 4), где содержание различных микроэлементов в сланцах ниже (табл. 5).

Химическая активность диктионемовых сланцев и сопутствующих им пород Тоолсеского и Маардуского месторождений фосфоритов по отношению к кислороду воздуха ($t+20^{\circ}\text{C}$)

Порода	Комплекс	Количество K_s определений	\bar{U}_s	
Тоолсеское месторождение				
Диктионемовые сланцы без примесей	D	4	2,50—4,37 (3,12)	1,70—3,72 (2,50)
То же	B	18	1,18—10,63 (5,03)	1,89—10,41 (4,08)
»	A	8	1,50—8,20 (3,72)	2,14—20,90 (6,33)
Всего	—	30	1,18—10,63 (3,43)	1,70—20,90 (4,47)
Сланцы с примесью белого аморфного кремнистого материала	D	1	8,65	9,42
То же	A	1	5,40	2,57
Белый аморфный кремнистый материал	B	3	1,80—6,41 (3,62)	1,04—2,33 (1,70)
Пиритизированный песчаник	C	2	4,12—16,2 (10,16)	2,57—15,56 (9,06)
То же	B	1	2,43	1,51
Глинистый сланец варангуской пачки, O_1pkV	—	1	0,65	0,69
Глауконитовый песчаник	—	1	1,13	0,75
Маардуское месторождение				
Диктионемовые сланцы без примесей	—	4	0,37—3,98 (2,08)	1,37—4,21 (2,43)
Пиритизированный песчаник в основании пласта сланца	—	1	3,00	2,47
Глауконитовый песчаник	—	1	13,00	12,48

Активность сланца по отношению к кислороду могут повысить содержащиеся в них сульфиды железа. Как известно, особенно активно окисляются их мелкодисперсные, коллоидные формы, такие, как, например, мельниковитпирит. Крупные кристаллы пирита почти не тронуты окислением даже на поверхности отвалов многолетней давности. \bar{U}_s кристаллического пирита весьма низка и находится в пределах 0,5—0,7 мл/м² · ч [21]. \bar{U}_s пиритизированных песчаников, образующих слой, подстилающий пласт сланца (Маарду), или входящих в состав комплексов (Тоолсе), колеблется в широких пределах: на Тоолсеском месторождении от 1,51 до 15,56, на Маардуском от 1,37 до 4,21 мл/м² · ч (табл. 4).

Прослойки белого аморфного кремнистого материала по \bar{U}_s сравнимы с пробами сланца, имеющими минимальную активность (табл. 4).

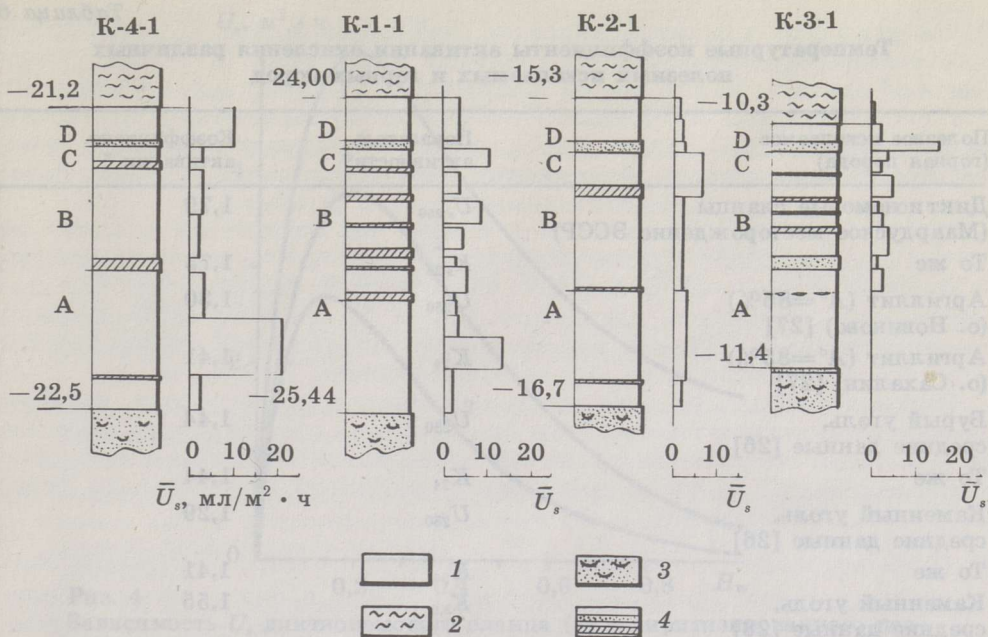


Рис. 3

Изменение активности сланца \bar{U}_s по разрезу скважин К-1-1, К-2-1, К-3-1 и К-4-1. Условные обозначения: 1 — диктионемовые сланцы, O_1pkT , 2 — сланцеватые глины, O_1pkV , 3 — детритовый песчаник, O_1pkM , 4 — прослойки песчаника и белого аморфного кремнистого материала. Высотные отметки показывают глубину от дневной поверхности

Таблица 5

Среднее содержание некоторых микроэлементов в глинистых осадочных породах и пробах диктионемового сланца, г/т

Элемент	Среднее в глинах и сланцах [34]	Маардуское месторождение (среднее по 3-м пробам)	Тоолсеское месторождение (среднее по 29-ти пробам)
Se	10	6	24
V	130	100	870
Co	20	18	24
Ni	95	80	122
Cu	57	100	106
Zn	80	60	100
As	7	—	29
Mo	2	20	312
Ce	50	60	136
Pb	20	60	126

Глауконитовые песчаники, залегающие на Маардуском месторождении в кровле сланцевого пласта, а на Тоолсеском над глинистыми сланцами варангуской пачки, показали на первом месторождении $\bar{U}_s=12,48$, а на втором только $0,75$ мл/м² · ч. Высокая активность некоторых проб глауконита может быть объяснена относительно высоким содержанием в них активных к кислороду форм железа: FeO до 4,26% и FeS₂ до 0,81% и более [25, 33].

Температурные коэффициенты активации окисления различных
полезных ископаемых и горных пород

Полезное ископаемое (горная порода)	Показатель активности*	Коэффициент активации ξ
Диктионемовые сланцы (Маардуское месторождение ЭССР)	U_{s250}	1,79
То же	K_{s24}	1,73
Аргиллит ($A^d=85\%$) (о. Новиково) [27]	U_{250}	1,30
Аргиллит ($A^d=85\%$) (о. Сахалин) [27]	K_{24}	1,41
Бурый уголь, средние данные [26]	U_{250}	1,44
То же	K_{24}	1,44
Каменный уголь, средние данные [26]	U_{250}	1,29
То же	K_{24}	1,41
Каменный уголь, средние данные [28]	$K_{3,0}$	1,55
То же	$K_{0,5}$	1,63
Пиритизированный песчаник (Маардуское месторождение ЭССР)	U_{s250}	1,87
То же	K_{s24}	2,06
Пирит (Калагуйское месторождение АрмССР) [29]	U_{250}	1,31
То же	K_{24}	1,22
Арсенонирит [29]	K_{24}	1,51
Кубанит-пирротиновая руда (Талнахское месторождение Красноярского края) [29]	U_{250}	1,06—2,14 (1,48)
То же	K_{24}	1,44—2,43 (1,76)

* Цифры внизу у показателей активности означают интервал времени от начала опыта, за который рассчитан коэффициент.

Глинистые сланцы варангуской пачки (O_1 pkV) на Маардуском месторождении отсутствуют, а на Тоолсеском залегают в кровле сланцевого пласта. Они практически не содержат органического вещества и имеют очень низкую $\bar{U}_s=0,69$ мл/м² · ч.

Средневзвешенные активности сланцевого пласта (включая породные пропластки) по скважинам равнялись, соответственно: на К-1-1 5,49, К-2-1 3,02, К-3-1 3,24 и К-4-1 7,49 мл/м² · ч. Как видно из рис. 1, средневзвешенная активность сланцевого пласта увеличивается в южном и юго-восточном направлениях.

По активности к кислороду воздуха диктионемовые сланцы и пиритизированные песчаники Тоолсеского месторождения следует отнести к склонным и весьма склонным к самовозгоранию породам, а Маардуского месторождения — к склонным к самовозгоранию [31]. По активности окисления тоолсеские сланцы сравнимы с бурыми углями и наиболее активными каменными углями, а маардуские — с углями Кузнецкого бассейна [31].

Существенное влияние на интенсивность процесса окисления оказывают температура и влажность. Установлено, что активность сланца в зависимости от температуры меняется так же, как у углей и сульфидных руд, т. е. по уравнению [21]

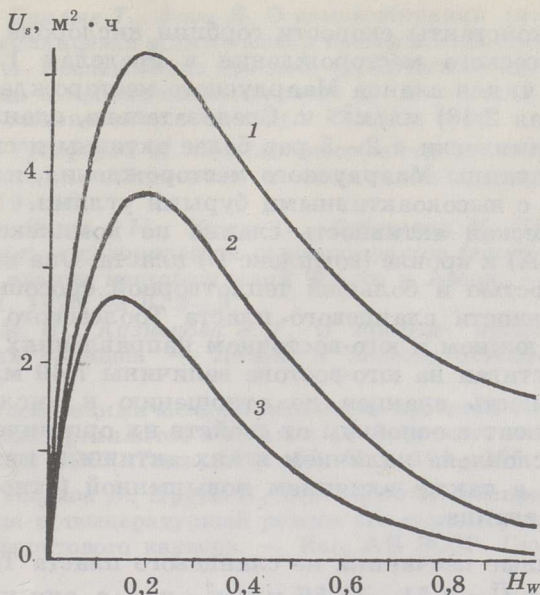


Рис. 4

Зависимость U_s диктионемового сланца (1) и пиритизированного песчаника (2) Маардуского месторождения от степени заполнения межкускового пространства водой H_w . Для сравнения приводятся аналогичные данные для пирротин-кубанитовой руды Талнахского рудного узла (3)

$$U_{s_2} = U_{s_1} \xi^{0,1\Delta t}, \quad (4)$$

где ξ — температурный коэффициент активации окисления, $\Delta t = t_2 - t_1$ — разность температур, °C, U_{s_1} и U_{s_2} — константы скорости сорбции кислорода при температурах t_1 и t_2 .

Температурные коэффициенты активации окисления ξ , экспериментально полученные для диктионемового сланца и рассчитанные по литературным данным для других пород и полезных ископаемых, приведены в табл. 6. Все они находятся в интервале 1,2—2,4, что позволяет утверждать: процесс окисления сланца, равно как и углей и сульфидных руд, управляется диффузией кислорода на поверхности окисляющегося материала [22, 26].

На рис. 4 приведены зависимости \bar{U}_s сланца, пиритизированного песчаника и сульфидной руды от степени заполнения водой пустот между частицами в навеске H_w . Видно, что полученные кривые подобны. В первом приближении они описываются уравнением [22]

$$\bar{U}_s = aH_w^b \exp(-cH_w),$$

где a , b и c — эмпирические коэффициенты.

Максимальная активность наблюдалась при $H_w = 0,2$ (рис. 4), т. е. при $W = 8,5\%$ у сланца и $W = 5,4\%$ у пиритизированного песчаника. Известно, что дисперсный материал наиболее проницаем для воздуха при $H_w = 0,2$ [32].

Выводы

1. Диктионемовые сланцы и пиритизированные песчаники Тоолсеского и Маардуского месторождений фосфоритов — горные породы, в высокой степени склонные к самовозгоранию. На Тоолсеском месторождении их общее содержание в сланцевом пласте составляет по мощности в среднем 91,5%, в том числе сланца 80,8%. Случаи самовозгорания сланца получили особенно широкое распространение в отвалах фосфоритового карьера в Маарду.

2. Кинетические константы скорости сорбции кислорода \bar{U}_s колеблются для сланца Тоолсеского месторождения в пределах 1,7—20,9 (средняя 4,47) мл/м² · ч, для сланца Маардуского месторождения в пределах 1,37—4,21 (средняя 2,43) мл/м² · ч. Следовательно, сланцы Тоолсеского месторождения химически в 2—5 раз более активны и склонны к самовозгоранию, чем сланцы Маардуского месторождения, и по этому показателю сравнимы с высокоактивными бурями углями.

Средняя химическая активность сланца по комплексам убывает от почвы (комплекс А) к кровле (комплекс D) пласта. Она выше у образцов с меньшей зольностью и большей теплотворной способностью. Средневзвешенные активности сланцевого пласта Тоолсеского фосфоритового месторождения в южном и юго-восточном направлениях увеличиваются в 2—2,5 раза, достигая на юго-востоке величины 7,49 мл/м² · ч.

Высокая активность сланцев по отношению к кислороду воздуха, по-видимому, зависит в основном от свойств их органического вещества и, возможно, обусловлена наличием в них активных металло-органических соединений, а также влиянием повышенной (относительно фона) радиоактивности сланца.

3. Пиритизированные песчаники из сланцевого пласта Тоолсеского месторождения имеют $\bar{U}_s=1,51—15,56$ мл/м² · ч, т. е. они химически более активны, чем пиритизированные песчаники Маардуского месторождения, где $\bar{U}_s=1,37—4,21$ мл/м² · ч.

4. Глинистые сланцы и глауконитовые породы, залегающие в кровле сланцевого пласта на Тоолсеском месторождении, показали низкую активность к кислороду воздуха: соответственно, 0,69 и 0,75 мл/м² · ч. Глауконитовый песчаник из Маардуского месторождения фосфорита имеет весьма высокую активность $\bar{U}_s=12,48$ мл/м² · ч, что обусловлено присутствием в нем активных форм железа.

5. U_s диктионемового сланца и пиритизированного песчаника Маардуского месторождения с повышением температуры на 10° увеличивается, соответственно, в 1,79 и 1,87 раза.

6. Активность диктионемового сланца и пиритизированного песчаника находится в сложной зависимости от влажности и является наибольшей при заполнении влагой межкускового пространства частиц пробы $H_w=0,2$. При большей или меньшей влажности активность быстро уменьшается.

При освоении фосфоритового месторождения в Тоолсе необходимо учитывать существенно более высокую, чем на Маардуском месторождении, активность диктионемового сланца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rõõmusoks A. Eesti aluspõhja geologia. Tallinn, 1983.
2. Georgi J. Von einer feuerfangenden Erde aus der Revalschen Stadthaltschaft. — In: Auswahl ökonomischer Abhandlungen. Bd. 3. St. Petersburg, 1791, S. 330—331.
3. Gustavson H. Diktüoneemakilda põlemine Suurupis 175 aastat tagasi. — Eesti Loodus, 1983, № 9, 606.
4. Северин В. Опыт минералогического землеописания Российского государства. Ч. 3. Спб., 1809.
5. Pander C. H. Beiträge zur Geognosie des Russischen Reiches. St. Petersburg, 1830.
6. Eichwald E. Neuer Beitrag zur Geognosie Esthlands und Finlands. — In: Beiträge zur Kenntnis des Russischen Reiches und der angränzenden Länder Asien. Bd. 8. St. Petersburg, 1843.
7. Winkler H. v. Eestimaa geologia. Tallinn, 1922.

8. Эпштейн С., Паалме Т., Ансо Я. О самовозгорании диктионемового сланца. — Бюл. «Сланцевая и химическая промышленность», 1965, № 6, 3—6.
9. Эленурм А. А. Исследование процесса термической переработки диктионемового сланца с применением твердого теплоносителя. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Таллин, 1960.
10. Эленурм А., Губергриц М. Оценка способности диктионемового сланца к самовозгоранию. — Сланцевая и химическая промышленность, сер. 1, 1966, № 2, 10—13.
11. Эленурм А., Волль М., Хинто О., Губергриц М. Технико-химическая характеристика и склонность к самовозгоранию некоторых образцов диктионемового сланца месторождений Тоолсе и Азери. — Горючие сланцы, инф. серия 1. 1975, № 6, 3—9.
12. Альтгаузен М. Н., Кузнецова Э. Г. О природе процесса выветривания пиритонесных сланцев. — Литол. и полезн. ископаемые, 1973, № 2, 41—49.
13. Наумов Б. Электрохимические особенности процесса самовозгорания керогенсодержащих аргиллитов в отвалах фосфоритного месторождения Маарду. — Изв. АН ЭССР. Геол., 1981, 30, № 4, 161—166.
14. Певзнер М., Наумов Б., Пуура В., Бельский П. Распределение диктионемового сланца и температурный режим его самонагрева в отвалах Маардуского фосфоритового карьера. — Изв. АН ЭССР. Геол., 1982, 31, № 4, 131—139.
15. Erdman E. Die Selbstentzündung der Kohlen unter besonderer Berücksichtigung der Braunkohle. — Brennstoff-Chemie, 1922, 17, S. 22—27.
16. Стадников Г. Л. Самовозгорающиеся угли и породы, их геохимическая характеристика и методы опознавания. М., 1956.
17. Грачев Ф. Г., Репетух В. К. Опыт изоляции самовозгорающихся пород при вскрышных работах. — Безопасность труда в промышленности, 1983, № 6, 25—26.
18. Грачев Ф. Г., Репетух В. К. Предупреждение эндогенных пожаров на прибалтийских месторождениях фосфоритов. — Горный журн., 1983, № 9, 29—31.
19. Веселовский В. С., Виноградова Л. П. и др. Самовозгорание промышленных материалов. М., 1964.
20. Веселовский В. С., Виноградова Л. П. и др. Методическое руководство по прогнозу и профилактике самовозгорания угля. М., 1971.
21. Васильев В. И., Ильчук Н. Г., Пихлак А. А. Расчеты изменения содержания кислорода в воздухе закрытых трюмов. — Тр. ЦНИИМФА «Экономика и эксплуатация морского флота», вып. 154. Л., 1972, с. 44—57.
22. Пихлак А. А., Ильчук Н. Г. Научные основы профилактики эндогенных пожаров и ухудшение атмосферных условий при добыче и транспортировке сульфидных медно-никелевых руд. — В кн.: Проблемы современной рудничной аэрологии (К 100-летию со дня рождения академика А. А. Скочинского). М., 1974, с. 225—230.
23. Кивимяги Э., Теэдумяэ А. Результаты комплексной оценки вскрышных пород месторождения фосфоритов Тоолсе. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1971, 20, № 3, 244—250.
24. Кивимяги Э., Лоог А. Основные типы текстур граптолитовых аргиллитов месторождения Тоолсе. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1972, 21, № 2, 143—147.
25. Лоог А. Р. К геохимии нижнего ордовика. — Тр. Института геологии АН ЭССР, т. 10. 1962, с. 273—291.
26. Веселовский В. С., Виноградова Л. П. и др. Физические основы самовозгорания угля и руд. М., 1972.
27. Веселовский В. С., Виноградова Л. П. и др. Прогноз и профилактика эндогенных пожаров. М., 1975.
28. Жислина И. Л. Исследование тепловыделения от низкотемпературного окисления угля. Дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Харьков, 1964.
29. Пихлак А. А. Исследование процессов окисления сульфидных медно-никелевых руд Талнахского рудного узла. Дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 1974.
30. Богданов Б. М., Пихлак А. А. К вопросу определения влажности дисперсных материалов. — Тр. Норильского вечернего индустриального института. Горно-металлургический выпуск. Сб. № 6. Красноярск, 1970, с. 69—74.

31. Пихлак А. А. К вопросу о сравнении полезных ископаемых по их степени склонности к самовозгоранию. — Горючие сланцы, (в печати).
32. Бейлин М. И. Теоретические основы процессов обезвоживания. М., 1969.
33. Luha A. Eesti NSV maavarad. Rakendusgeoloogiline kokkuvõtlik ülevaade. Tartu, 1946.
34. Войткевич Г. В., Мирошников А. Е. и др. Краткий справочник по геохимии. М., 1970.

Представил А. Аарна

Поступила в редакцию
7. 05. 1984

Институт химической
и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

A. PIHLAK

SPONTANEOUS IGNITION TENDENCY OF THE DICTYONEMA SLATE OF THE ESTONIAN PHOSPHORITE DEPOSITES

The article gives a brief survey of the spontaneous ignition occurrences of the dictyonema slate, and of the studies of the process in Estonia. The method worked out at A. Skochinsky Mining Research Institute and used by the author to study the slate is described. Using this method the oxygen adsorption speed \bar{U}_s was determined ($\bar{U}_s=1.37-20.9 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$). \bar{U}_s of Toolse deposit slate is $4.47 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, it is almost twice that of the Maardu deposit slate ($2.43 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$). Among different rock layers of the slate pyritized sandstone adsorbs oxygen most actively: $\bar{U}_s=1.37-15.56 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$. With Toolse deposit the lowest layer complex A of the slate was most active towards oxygen, the B and D complexes which are higher, were less active. The average \bar{U}_s values of the whole Toolse deposit slate increase from the North to the South and South-East by about 2—2.5 times, even up to $7.49 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$. It was found that with the temperature rise \bar{U}_s increases by 1.79 times per each 10° . The \bar{U}_s of the slate reaches the highest value with 0.2 part ($H_w=0.2$) of the space between the granules being filled with water. If H_w value is higher or lower than 0.2, \bar{U}_s of the slate falls dramatically. The spontaneous ignition tendency of the slate must be taken into consideration when mining the Estonian phosphorite depositories.

*Institute of Chemical Physics and Biophysics,
Academy of Sciences of the Estonian SSR
Tallinn*