

Л. Я. КИЗИЛЬШТЕЙН, П. П. МОСТОВОЙ, В. Г. РЫЛОВ

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В ГОРЮЧИХ СЛАНЦАХ ВОЛЖСКОГО БАССЕЙНА

Известно [1—9], что горючие сланцы содержат многочисленные элементы-примеси, причем иногда в значительных концентрациях, — ванадий, молибден, никель, рений и некоторые другие. Такие элементы привлекают внимание, с одной стороны, как объект комплексного использования, а с другой — как альтерогены — токсичные компоненты, загрязняющие природную среду в процессе энергетической и химической переработки сланцев. Элементы-примеси горючих сланцев рассматриваются во многих работах, в которых высказываются противоречивые точки зрения, отражающие как отсутствие бесспорных аргументов, так и многообразие ситуаций в пределах бассейнов и месторождений.

В данной работе изучены особенности распределения некоторых элементов-примесей (Mo, Ni, V, S, P, Cu, Pb, Cr) в горючих сланцах Перелюб-Благодатовского месторождения Волжского сланцевого бассейна и предложена генетическая интерпретация полученных данных.

Продуктивная толща Перелюб-Благодатовского месторождения является составной частью морских платформенных глинисто-карбонатно-углеродистых формаций [10]. Она представлена известковистыми аргиллитами с частым чередованием маломощных (до 1—1,5 м) прослоев горючих сланцев. Разрез продуктивной толщи мощностью 40—60 м содержит до 10 прослоев горючего сланца с содержанием керогена от 6 до 57%. Для исследования по пластопересечениям были отобраны 84 пробы. Использовали технический, силикатный, рентгеноспектральный флюоресцентный (РСФА), рентгеноструктурный и термический анализы. Были установлены химический и минералогический состав горючих сланцев и распределение элементов-примесей между их основными компонентами. Элементы-примеси определяли методом РСФА на рентгеновском спектрометре PW—1600 фирмы «Philips» без предварительного озоления проб, а также методом количественного спектрального анализа по ГОСТу 25694-83. Состав глинистых и карбонатных минералов установлен методом дифракции рентгеновских лучей и термическим анализом. Оказалось, что состав проб глинисто-карбонатный (мергелистый). Среди силикатов преобладает гидромусковит, микроклин имеется в подчиненном количестве. Концентрации силикатов группы монтмориллонита (монтронит), а также хлорита и кварца незначительны. Карбонатная часть содержит кальцит, иногда доломит и анкерит.

Содержание основных компонентов состава горючих сланцев оценивали по схеме, которая позволяла рассчитать соотношения между керогеном, глинистой (терригенной) и известковой (карбонатной) составляющими по данным силикатного анализа, а также содержания в пробе минеральной углекислоты и органического углерода. Количество условной органической массы (ОВ) оценивалось по формуле, приведенной в [11]:

$$ОВ=100-[A^d+(CO_2)_{карб}^d],$$

где A^d — зольность, $(CO_2)_{карб}^d$ — минеральная углекислота. Глинистую часть принимали равной разнице между массой пробы и суммой масс ОВ, карбонатов и сульфидов.

По преобладающему компоненту минеральной части можно условно выделить два основных типа сланцев (табл. 1; рисунок): известково-глинистый (преобладает терригенная составляющая) и глинисто-известковый (преобладает известковая составляющая). На диаграмме фигуративные точки составов выделенных типов сланцев сосредоточены в левой и правой частях треугольника относительно его медианы. Результаты анализа группировки показывают, что среди изученных сланцев преобладают сланцы глинистого состава — около 80% проанализированных проб. По содержанию ОВ сланцы подразделены на три сорта: рядовые, бедные и богатые. На диаграмме рядовые сланцы занимают поле с граничными значениями содержания ОВ — 20—40%. По минералогическим типам и сортам горючих сланцев элементы-примеси можно разделить на две группы, в которых элементы связаны общими особенностями распределения (табл. 2).

Таблица 1

Основные компоненты вещества горючих сланцев, %

Сланец (кол-во проб)	ОВ		Глинистый материал		Известковый материал	
	Среднее	Пределы	Среднее	Пределы	Среднее	Пределы
Известково-глинистые сланцы						
Бедный (17)	15,4	6—20	58,0	45—70	26,6	15—40
Рядовой (32)	29,5	21—39	45,9	35—60	24,8	19—31
Богатый (19)	48,0	40—57	30,3	17—40	21,7	16—28
Среднее (68)	30,42	6—57	45,17	17—70	24,52	15—40
Глинисто-известковые сланцы						
Бедный (6)	15,9	14—19	38,1	33—42	45,8	43—53
Рядовой (4)	31,2	28—33	28,8	27—33	40,2	35—43
Богатый (6)	46,8	42—53	15,2	10—18	36,7	35—41
Среднее (16)	30,81	14—53	28,12	10—42	41,06	35—53

Таблица 2

Элементы-примеси в горючих сланцах
Перелюб-Благодатовского месторождения

Сланец (кол-во проб)	Элементы, концентрирующиеся в ОВ						Элементы, концентрирующиеся в минеральной части, г/т		
	%			г/т			Cr	Cu	Pb
	P	S ^d	S ^e	V	Ni	Mo			
Известково-глинистые сланцы									
Бедный (17)	0,27	1,77	0,80	73,5	27,9	0,9	74,8	83,6	8,5
Рядовой (32)	0,31	3,13	2,38	72,6	35,2	8,3	56,4	81,5	8,1
Богатый (19)	0,39	5,53	4,45	80,5	49,5	27,8	42,6	75,2	7,8
Среднее (68)	0,33	3,24	2,56	74,8	37,3	11,9	59,5	80,3	8,2
Глинисто-известковые сланцы									
Бедный (6)	0,30	1,66	0,81	3,1	20,1	—	17,3	74,2	6,3
Рядовой (4)	0,34	4,33	3,51	21,0	25,0	6,5	14,6	67,6	5,8
Богатый (6)	0,35	5,90	5,41	26,7	31,5	15,7	—	60,8	4,7
Среднее (16)	0,32	4,42	3,21	16,4	25,6	7,5	10,1	67,5	5,6

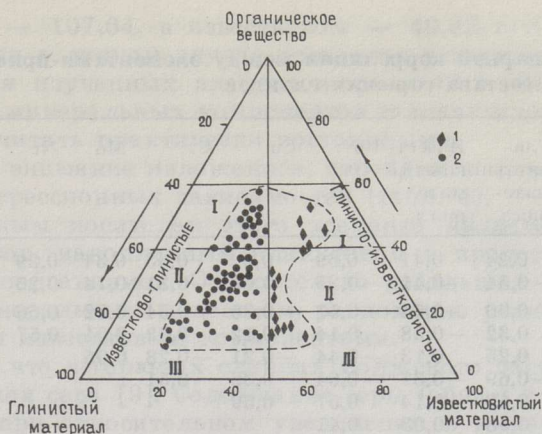


Диаграмма трехкомпонентного состава горючих сланцев Перелюб-Благодатовского месторождения. Фигуративные точки вещественного состава сланцев: 1 — глинисто-известковых, 2 — известково-глинистых.

Сорта сланцев по содержанию ОВ: I — богатые, II — рядовые, III — бедные

Первая группа: P, V, S (общая и органическая), Ni, Mo. Для всех элементов характерны увеличение содержаний с ростом содержания ОВ и заметная обогащенность известково-глинистых сланцев по сравнению с глинисто-известковыми. Последняя закономерность нарушается лишь для серы, концентрация которой выше в глинисто-известковых сланцах.

Вторая группа: Cr, Cu, Pb. С ростом содержания ОВ доля элементов этой группы уменьшается. В известково-глинистых сланцах их концентрация выше, чем в глинисто-известковых. Установленные ассоциации подтверждают корреляционные связи между элементами-примесями, а также между каждым из них с ОВ и минеральными составляющими (табл. 3). Элементы первой группы связаны устойчивой положительной корреляцией с ОВ, второй — с минеральным веществом. В обеих ассоциациях элементы связаны положительной корреляцией друг с другом.

Для того, чтобы построить модель распределения изученных элементов-примесей между составными частями вещества горючих сланцев, по данным для 84 проб были составлены линейные регрессионные уравнения зависимости концентраций элементов от содержания ОВ и основных минеральных компонентов (табл. 4). Последние слабо коррелируют между собой (см. табл. 3), что позволяет рассматривать их как независимые факторы. О достоверности полученных уравнений и тем самым об адекватности линейной модели распределения элементов-примесей можно судить по величинам коэффициента детерминации R^2 и среднеквадратичного отклонения наблюдаемых содержаний элементов-примесей от линии регрессии S_0 . Для всех построенных уравнений коэффициент R^2 оказался весьма высоким, а величина S_0 не превышала 20% размаха колебаний содержания соответствующего элемента (см. табл. 4).

Следовательно, уравнения адекватно описывают изучаемый объект. Об относительной роли отдельных минеральных компонентов как носителей элементов-примесей можно судить по величине соответствующих им коэффициентов уравнений: большие (с учетом знака) коэффициенты при компонентах указывают на большие концентрации в них элементов-примесей. При отрицательных значениях коэффициентов рост содержания соответствующего компонента влечет за собой

Коэффициенты парной корреляции между элементами-примесями и показателями состава горючих сланцев

Показатель	ОВ	Глинистый материал	Известковый материал	Pb	Cu	Cr	Mo	Ni	V	S ^o	S _i ^d
P	0,71	0,24	0,41	-0,69	-0,02	-0,33	0,34	0,29	0,39	0,49	0,39
S _i ^d	0,59	-0,54	-0,41	-0,25	0,09	-0,31	0,74	0,26	0,53	0,67	
S ^o	0,97	-0,90	-0,63	-0,51	-0,35	-0,54	0,82	0,66	0,39		
V	0,53	0,32	-0,38	0,14	0,12	0,03	0,01	0,57			
Ni	0,76	0,25	0,13	-0,44	-0,21	-0,28	0,05				
Mo	0,85	-0,69	-0,37	-0,64	-0,38	-0,51					
Cr	-0,56	0,63	0,14	0,57	0,59						
Cu	-0,47	0,58	0,03	0,41							
Pb	-0,56	0,69	0,02								
Известковый материал	-0,39	-0,05									
Глинистый материал	-0,89										

Примечание. При уровне значимости 97,5% и объеме выработки 84 критическое значение коэффициента корреляции $r_{\text{крит}}$ составляет 0,22.

Таблица 4

Зависимость концентраций элементов-примесей от содержания ОВ и основных минеральных компонентов

Уравнение регрессии (элементы-примеси, г/т; P, S _i ^d — %)	R ²	S _o
V=129,44 ОВ+159,44 Гл. 148,51 Карб. ±Δ 20,30 17,10 30,15	0,93	1,42
Ni=81,05 ОВ+24,95 Гл. ±Δ 7,48 5,75	0,95	3,27
Mo=66,95 ОВ-8,98 Гл.-22,20 Карб. ±Δ 10,08 8,49 14,98	0,73	1,05
Cr=3,56 ОВ+122,75 Гл.-65,31 Карб. ±Δ 3,20 13,06 20,21	0,88	5,45
Cu=65,78 ОВ+107,64 Гл.+49,82 Карб. ±Δ 11,29 9,51 16,77	0,98	8,14
Pb=9,07 ОВ+10,38 Гл.+1,07 Карб.+46,55 Слф. ±Δ 2,39 1,37 2,09 9,42	0,98	1,14
P=0,68 ОВ+0,18 Гл.+0,17 Карб. ±Δ 0,08 0,07 0,12	0,96	0,18
S _i ^d =8,77 ОВ+0,40 Карб.+53,40 Слф.-2,06 Гл. 1,11 0,42 8,54 0,94	0,90	1,07

Примечание. ±Δ — 95% доверительные пределы отклонения коэффициента регрессии; Гл. — глинистые минералы, Карб. — карбонаты, Слф. — сульфиды.

снижение концентрации элемента-примеси в исследуемом объекте. Поэтому, в частности, если все коэффициенты линейного регрессионного уравнения без свободного члена положительны, то значения этих коэффициентов пропорциональны концентрациям элементов-примесей в соответствующих компонентах. Выразив содержания ОВ и минеральных компонентов в абсолютных долях единицы, получим уравнения, коэффициенты в которых непосредственно могут рассматриваться как оценки этих концентраций. Так, например, содержание меди в ОВ исследованных сланцев может быть оценено в 65,78, в глинист-

том материале — 107,64, в известковом — 49,82 г/т. Адекватность линейной модели в данном случае позволяет утверждать, что вариации содержания изученных элементов-примесей в ОВ и в каждом из выделяемых минеральных компонентов незначительны, и концентрации можно считать практически постоянными.

Принимая во внимание изложенное, перейдем к геохимической интерпретации регрессионных зависимостей (табл. 4).

Фосфор. Основным носителем этого элемента является ОВ, которое наследует фосфор, накопленный планктоном в процессах жизнедеятельности микроорганизмов. Относительно небольшая доля фосфора, связанная с минеральным веществом, равномерно распределена между глинистым и известковым компонентами.

Сера. Известно, что в горючих сланцах Волжского бассейна преобладает органическая сера [9]. Содержание серы (общей и органической) увеличивается при относительном увеличении в минеральной части доли известкового материала и, напротив, уменьшается при возрастании доли глинистого.

Ванадий. Этот элемент связан преимущественно с глинистым материалом. Известно [12], что он входит в состав «высокоглиноземистых» глин, образующихся при выветривании горных пород зоны размыва. Глинистый материал известково-глинистых сланцев заметно обогащен ванадием по сравнению с глинисто-известковыми. Значительная часть ванадия связана с ОВ, что может быть как следствием прижизненного накопления элемента планктоном, так и результатом образования органо-минеральных соединений в процессах диагенеза [4, 5, 9].

Никель. Преимущественное накопление никеля в ОВ вполне согласуется с имеющимися в литературе указаниями на возможность взаимодействия этого элемента с разнообразными органическими соединениями на стадии диагенеза [5]. Заметное количество никеля в глинистой части минерального вещества сланцев, вероятно, обусловлено присутствием продуктов выветривания ультрабазитов или сульфидов [4]. Установлена связь никеля с глинистыми минералами, имеющими структуру типа Т.О.Т. (высокое содержание Al_2O_3) [12].

Молибден. Известно, что планктон способен накапливать этот элемент в процессе жизнедеятельности, а также при химическом взаимодействии с ископаемым ОВ [5, 8]. ОВ и является основным носителем молибдена в изученных горючих сланцах [2, 9]. Как следствие этого, при увеличении содержания глинистого и еще более — известкового материала общее содержание элемента в породе уменьшается.

Хром. Преобладающим его носителем является глинистое минеральное вещество. Величина содержания хрома (как и ванадия) в глинистом материале существенно уменьшается от известково-глинистых сланцев к глинисто-известковым. Известно, что хром может накапливаться и в ОВ [5]. Незначительное содержание его в ОВ горючих сланцев Волжского бассейна может быть объяснено тем, что этот элемент частично перешел из слоистых минералов с высоким содержанием глинозема в растворенное состояние [12] и затем накапливался планктоном в процессе жизнедеятельности последнего.

Медь. Основным носителем элемента является глинистая часть минерального вещества. Распределение меди в основных компонентах вещества сланцев легко объясняют хорошо изученная способность меди захватываться из природных растворов тонкодисперсными глинистыми минералами, карбонатная и сульфидная формы первичного осаждения, а также интенсивное концентрирование органическим веществом [4, 5].

Свинец. Этот элемент в основном связан с сульфидами. Установлены также устойчивые статистические связи свинца с калием и алюминием, указывающие на концентрацию его в глинистом минеральном

веществе. Поскольку галенит в изученных сланцах не обнаружен, можно предположить изоморфное вхождение свинца в кристаллическую решетку сульфидов железа. Свинец концентрируется и органическим веществом [4]. Наименее значительным носителем этого элемента является известковое вещество горючих сланцев.

Из данных табл. 4 видно, что из числа связанных с ОВ элементов, выделенных на основании роста концентрации с увеличением содержания ОВ (табл. 3), должен быть исключен ванадий, практически равнозначными носителями которого являются как ОВ, так и известковый и глинистый минеральные компоненты. Этому выводу вполне соответствует то обстоятельство, что в ряду бедные—рядовые—богатые известково-глинистые сланцы концентрация ванадия меняется незначительно (табл. 3). Вероятно, ванадий следует считать «промежуточным» элементом без преобладающего носителя. Заметим, что из всех рассмотренных элементов в более высоких концентрациях в ОВ глинисто-известковых сланцев встречается только сера, в то время как молибден, никель, фосфор имеют отчетливую тенденцию к концентрированию в ОВ, а медь, свинец, хром, ванадий — в глинистом веществе известково-глинистых сланцев.

Итак, налицо сложное распределение элементов-примесей в веществе горючих сланцев Перелюб-Благодатовского месторождения. Даже на примере сравнительно небольшой ассоциации видно, что основным носителем элементов-примесей может быть любой компонент сланцев, а в некоторых случаях таких носителей может быть несколько. В практическом отношении полученный материал показывает, что при оценке степени возможного воздействия токсичных элементов-примесей на природную среду или при решении вопросов комплексного извлечения ценных компонентов следует брать в расчет не только их содержания, но и характер связи с веществом полезного ископаемого.

По нашему мнению, регрессионный анализ не только дает дополнительную геохимическую информацию, но и позволяет прогнозировать содержание элементов-примесей по данным о составе вещества горючих сланцев, например по предложенным регрессионным уравнениям (табл. 4). В этих уравнениях данные о составе вещества горючих сланцев должны быть выражены в абсолютных долях единицы, а не в процентах.

Выводы

1. В горючих сланцах Перелюб-Благодатовского месторождения Волжского бассейна выделяются три ассоциации элементов, которые связаны: преимущественно с ОВ — P, S, Ni, Mo; преимущественно с минеральным веществом — Cr, Cu, Pb; примерно равным образом с тем и другим — V.
2. Концентрации всех элементов первой ассоциации, кроме серы, выше в ОВ, а концентрации хрома, меди, свинца и ванадия выше в глинистом веществе известково-глинистых сланцев.
3. Геохимические модели распределения элементов-примесей в составных частях горючих сланцев (уравнения регрессии) могут быть использованы для прогноза содержаний этих элементов по данным о составе горючих сланцев.

Авторы выражают благодарность Н. Б. Погребной за предоставленные пробы горючих сланцев Перелюб-Благодатовского месторождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Войткевич Г. В., Кизильштейн Л. Я., Холодков Ю. И.* Роль органического вещества в концентрации металлов в земной коре. — М., 1983, с. 156.
2. *Зеленин Н. И., Озеров И. М.* Справочник по горючим сланцам. — Л., 1983, с. 248.
3. *Клер В. Р., Ненахова В. Ф.* Парагенетические комплексы полезных ископаемых сланценосных и угленосных толщ. — М., 1981, с. 175.
4. *Металлы в осадочных толщах.* М., 1965, с. 390.
5. *Манская С. М., Дроздова Т. В.* Геохимия органического вещества. — М., 1964, с. 316.
6. *Пельмский Г. А.* Эпохи накопления и металлоносность горючих сланцев фанерозоя. — В кн.: Геохимия современных и ископаемых осадков. М., 1982, с. 161—166.
7. *Поплавко Е. М., Иванов В. В., Орехов В. С.* Особенности металлоносности горючих сланцев и некоторые предположения об их генезисе. — Геохимия, 1978, № 9, с. 1411—1418.
8. *Совушкова Г. Э.* Содержание редких элементов в горючих сланцах, форма связи их с керогеном и пути их практического использования: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Л., 1970, с. 22.
9. *Хрусталева Г. К., Погребнова Н. Б., Внуков А. В.* Некоторые аспекты изучения закономерностей распределения, образования и ресурсов серы в горючих сланцах Волжского бассейна. — В кн.: Состояние сырьевой базы сланцевой промышленности и направление геологоразведочных работ в IX пятилетке. Таллин, 1984, с. 60—63.
10. *Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. II. Горючие сланцы.* — М., 1968, с. 190—217.
11. *Кундель Х. А., Иоонас Р. Э., Ефимов В. М., Биттер Л. А.* Дериватографическое исследование процесса термического разложения горючих сланцев. — Химия тв. топлива, 1981, № 1, с. 65—71.
12. *Атаман Ж., Люка Ж.* Связь между распределением элементов в глинистых минералах и палеогеографией триаса юры. — В кн.: Распространенность элементов в земной коре. М., 1972, с. 228—242.

Представил А. Я. Аарна

Ростовский государственный университет
им. М. А. Суслова

Поступила в редакцию

22. 08. 1985

Повторно 25. 03. 1986

L. Ya. KIZILSHTEIN, P. P. MOSTOVOY, V. G. RYLOV

ACCESSORY ELEMENTS IN THE VOLGA OIL SHALES

The chemical and mineral composition of oil shales from the Perelyub-Blagodot deposit was investigated. Statistical relationships between accessory elements and individual mineral components were established allowing us to differentiate three associations of elements: elements related mainly to organic matter, i. e. phosphorus, sulfur, molybdenum, nickel; those related to mineral matter — chromium, copper, lead; and elements related to an approx. equal degree to either organic or mineral matter — vanadium.

It was established that except sulfur, all elements in the organic matter of calcareo-argillaceous shales are present in much higher concentrations than in argillo-calcareous ones. The clay matter of the former is considerably enriched with chromium, lead and copper as compared with argillo-calcareous shales. Statistical models of the distribution of accessory elements were constructed that may be used to predict their contents. An attempt was made to genetically interpret the data obtained.

M. A. Suslov Rostov State University