

Ю. И. ГОРЬКИЙ, З. К. ЛУКЬЯНОВА, В. К. ЖУКОВ,
Е. В. АНУФРИЕВА, Т. С. ЛЕВЧЕНКО

СОСТАВ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ БЕЛОРУССИИ

Горючие сланцы — такая разновидность каустобиолитов, в которой минеральная составляющая, как правило, доминирует над органическим веществом (ОВ). С этим приходится считаться не только при решении вопросов целесообразности их промышленного освоения, изыскании эффективных технологических схем комплексной переработки и обеспечении необходимых мер по охране окружающей среды [1], но и при рассмотрении особенностей образования горючих сланцев как осадочной горной породы и формирования их как полезного ископаемого разряда каустобиолитов. В последнем случае влияние минеральной части отражается на составе и свойствах ОВ, а также на характере его взаимосвязи с минеральными компонентами [2], что в конечном итоге сказывается на процессах обогащения [1] и термического разложения [3]. В этой связи изучение их минеральной составляющей не менее важно, чем изучение органической части.

Объектом нашего исследования были горючие сланцы Туровского месторождения Припятского бассейна. Состав их минеральных компонентов определяли химическим и рентгенофазовым анализами. Химический анализ выполняли по ГОСТу 105380-72, рентгенофазовый — на приборе ДРОН-2 при следующих условиях съемки: излучение CuK_α , ток трубки 33 мА, напряжение 30 кВ, графитовый монохроматор, постоянная времени 5 с. Диапазон съемки 3—130°; щели, мм: № 1 0,5, № 2 10, № 3 0,25, № 4 2; скорость сканирования 2°/мин, скорость ленты 1200 или 1800 мм/ч. Соединения идентифицировали с помощью таблиц ASTM [4].

Пробы были отобраны из различных частей месторождения: западной (пробы 3Т и 34Т), центральной (42Т) и восточной (44Т и 41Т). Для сравнения была взята проба горючего сланца-кукерсита из разреза «Октябрьский» Эстонского месторождения Прибалтийского бассейна.

Таблица 1

Характеристика проб горючих сланцев
Туровского месторождения, %

Проба	Скважина	Зольность	$(\text{CO}_2)_M^d$ карбонатов	Условная органическая масса*	Основные компоненты минеральной части					
					SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O
3Т	1к-9к	78,1	3,7	16,2	49,7	12,8	17,6	2,5	1,8	5,1
34Т	186	70,1	11,7	17,3	42,8	6,2	13,0	22,3	4,0	4,1
42Т	189	66,8	12,3	20,3	42,3	5,4	11,0	28,0	3,3	3,0
44Т	190, 191	69,1	11,8	18,4	47,3	5,8	12,5	20,5	3,2	4,0
41Т	439	63,7	15,7	20,5	28,3	6,9	9,9	39,3	3,5	3,1

* С учетом поправки на конституционную воду глинистых минералов.

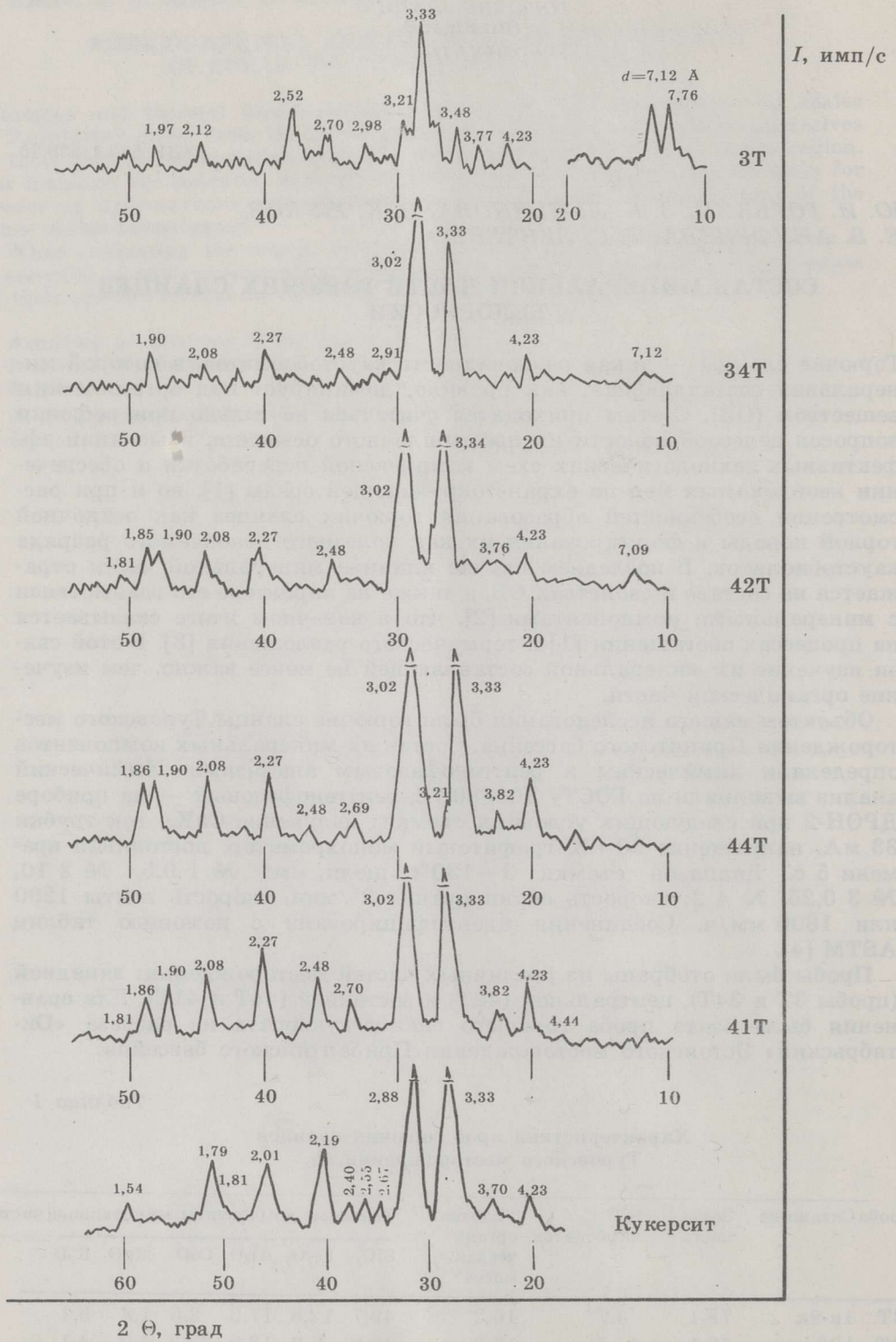


Рис. 1
Рентгенограммы исследованных проб горячих сланцев

Основные минералы неорганической части горючих сланцев
Туровского месторождения

Проба	Минерал	Угол 2 θ , град	Межплоскостное расстояние d , Å	Интенсивность $I_{отн}$
3Т	Шилкинит			
	$K_{<1}(Al, Fe)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$	26,85	3,33	100
	Микроклин $KAlSi_3O_8$	26,85	3,33	
	Гисмандин $Ca(Al_2Si_2O_8) \cdot 4H_2O$	26,85	3,34	
Гиперстен				
	$0,17MgSiO_3 \cdot 0,83FeSiO_3$	27,60	3,21	35
34Т	Микроклин	26,85	3,33	70
	Санидин $KAlSi_3O_8$	26,85	3,31	
	Гисмандин	26,85	3,33	
	Пигеонит			
	$(Ca_{0,07} \cdot Mg_{0,45} \cdot Fe_{0,48})SiO_3$	29,50	3,02	100
Кальцит $CaCO_3$	29,50	3,02		
Тиллеит $Ca_5Si_2O_7(CO_3)_2$	29,50	3,01		
42Т	Стаурелит			
	$(Fe, Mg)_4Al_{18}H_2Si_8O_{48}$	29,70	3,01	100
	Кальцит	29,50	3,02	
	Трехкальциевый алюминат			
	$Ca_3Al_2O_6$	29,50	3,02	65
	Гисмандин	26,85	3,34	
Шилкинит	26,85	3,33		
Микроклин	26,85	3,33		
44Т	Шилкинит	26,85	3,33	100
	Микроклин	26,85	3,33	
	Кварц SiO_2	26,85	3,34	
	Тиллеит	29,50	3,02	100
	Гиллебрандит			
	$Ca_2SiO_4 \cdot 0,30H_2O$	29,50	3,02	
Диопсид $CaMg(SiO_3)_2$	29,95	2,99		
41Т	Шилкинит	26,85	3,33	90
	Микроклин	26,85	3,33	
	Кварц	26,85	3,34	
	Кальцит	29,50	3,02	100
	Тиллеит	29,50	3,01	
Сланец-кукерсит*	Доломит $CaMg(CO_3)_2$	31,00	2,89	100
	Анкерит			
	$Ca(Mg_{0,67} \cdot Fe_{0,33}) \cdot (CO_3)_2$	31,00	2,90	
	Хунтит $Mg_3Ca(CO_3)_4$	31,00	2,89	25
	Кальцит	29,50	3,02	
	Шилкинит	26,85	3,33	
	Микроклин	26,85	3,33	
Кварц	26,85	3,34	90	

* Исследовали для сравнения.

Химический состав неорганической части проб горючих сланцев Туровского месторождения различен (табл. 1). Содержание в золе сланцев большинства оксидов, особенно SiO_2 и CaO , колеблется в широких пределах. Результаты химического анализа минеральных соединений дифференцировали по данным рентгенофазового анализа. Они показывают (рис. 1, табл. 2), что наиболее интенсивное отражение относится к углам

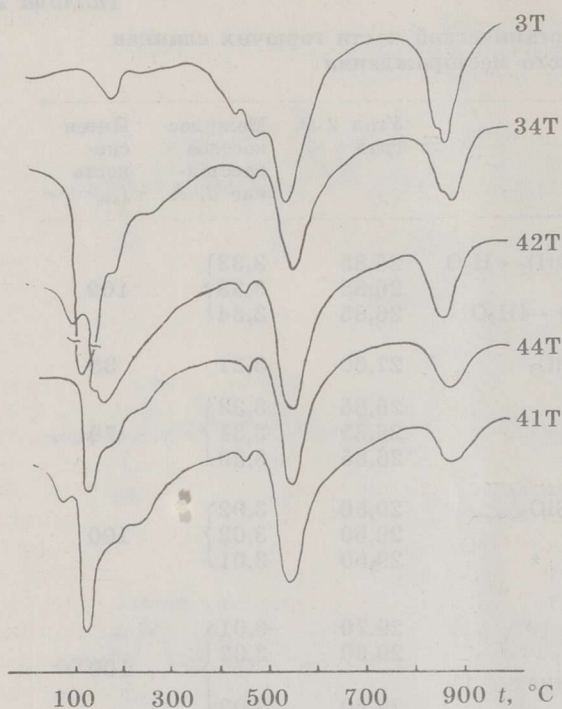


Рис. 2
Кривые ДТГ горючих сланцев
Туровского месторождения

2 Θ 26,85 и 29,5—29,7°, что соответствует межплоскостным расстояниям 3,33—3,34 и 3,01—3,02 Å.

Расшифровка рентгенограмм таких сложных природных органоминеральных систем, как горючие сланцы, представляет собой трудную задачу, так как при множестве фаз дифракционные максимумы обычно суммируются, что наблюдается и в рассматриваемом случае. Поэтому при кажущейся идентичности рентгенограмм исследуемых проб, характеризующихся, по данным минералогического анализа, сравнительно однородным глинисто-карбонатным (мергелистым) составом, каждая из них, с учетом менее интенсивных пиков, своеобразна и отражает специфику комплекса минеральных компонентов той или иной пробы. Так, в пробе 3Т с небольшим количеством карбонатов наиболее интенсивен пик, соответствующий углу 2Θ 26,85° (межплоскостное расстояние 3,33—3,34 Å), что характерно для минералов шилкинита, гисмандина и микроклина, которые относятся к гидрослюдам и полевым шпатам. Довольно интенсивные пики при углах 2Θ 11,4, 12,4, 21,0, 35,5° и др. являются рефlekсами второго порядка глинистых минералов. Менее интенсивный пик (2Θ 27,6°) обусловлен гиперстеном из группы пироксенов. Из карбонатов в этой пробе обнаружены доломит, анкерит и, возможно, хунтит, которые на рентгенограмме проявляются, наряду с гипсом, при угле 2Θ 31°. Однако количество их невелико.

Среди тяжелых минералов зафиксированы железистые и магниезальные гранаты (2Θ 34,8°), пирит. В небольших количествах присутствуют кварц и нонтронит. Особенность пробы 3Т — минералы преимущественно листовой структуры [5], что определяет прочную связь с ними ОБ. Следствие этого — наибольшая устойчивость пробы при термической деструкции, что подтверждается наименьшей суммарной потерей массы сланца и более значительной долей разложения вещества в интервале температур 500—620°C (рис. 2, табл. 3). У более карбонатных проб потери массы в этом температурном интервале меньше, а в интервале 620—980°C значительно больше, чем у пробы 3Т.

Показатели термического анализа горючих сланцев
Туровского месторождения

Проба	Условная органическая масса, %	Потери массы сланца, % на сухой сланец				Σ
		Температурный интервал, °С				
		250—500	500—620	620—980		
3Т	16,2	8,9	5,1	7,8	23,7	
34Т	17,3	8,6	2,8	19,2	31,6	
42Т	20,3	10,4	3,0	17,4	31,9	
44Т	18,4	12,0	2,4	17,8	32,9	
41Т	20,5	13,1	3,1	23,1	40,0	

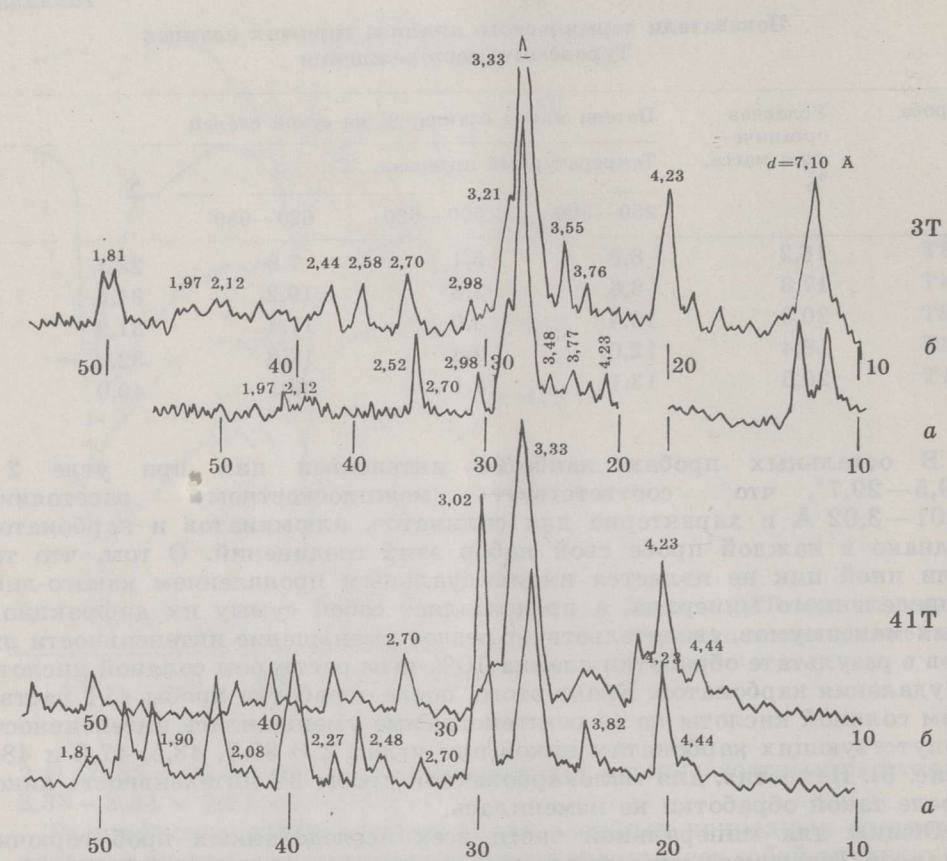
В остальных пробах наиболее интенсивен пик при угле 2Θ $29,5-29,7^\circ$, что соответствует межплоскостному расстоянию $3,01-3,02 \text{ \AA}$ и характерно для силикатов, алюминатов и карбонатов. Однако в каждой пробе свой набор этих соединений. О том, что тот или иной пик не является индивидуальным проявлением какого-либо определенного минерала, а представляет собой сумму их дифракционных максимумов, свидетельствует резкое уменьшение интенсивности пиков в результате обработки сланца 10%-ным раствором соляной кислоты и удаления карбонатов. Кроме этого, после обработки пробы 41Т раствором соляной кислоты на ее рентгенограмме уменьшилась интенсивность сопутствующих карбонатам пиков при углах 2Θ $39,7, 43,5, 47,8$ и $48,7$ (рис. 3). Напротив, для малокарбонатной пробы 3Т интенсивность пиков после такой обработки не изменилась.

Общим для минеральной части всех исследованных проб горючих сланцев Туровского месторождения является присутствие среди силикатов минералов шилкинита (железистой разновидности гидромусковита) и микроклина (калиевого полевого шпата триклинного ряда), а в некоторых случаях его изоморфной высокотемпературной формы моноклинного ряда — санидина. Из карбонатов чаще всего отмечается кальцит, реже — доломит и иногда — тиллеит, анкерит. В более разнообразных формах, нередко сложного состава, и сравнительно повышенных количествах они присутствуют в пробах 34Т и 41Т, что подтверждают результаты термического анализа.

Для исследованных проб сланцев характерны также незначительные количества и единичные формы окислов (кварц), сульфатов (гипс), силикатов группы монтмориллонита (нонtronит). Среди минеральных компонентов не зафиксированы хлориды, фосфаты, силикаты группы хлоритов, каолинит, цеолиты.

Итак, повышенное содержание в зольном остатке горючих сланцев Туровского месторождения оксидов кремния обусловлено в основном силикатами и оксидами: алюминия — алюмосиликатами (гидрослюдами, полевыми шпатами), кальция — карбонатами (кальцитом), железа — сульфидами (пиритом), силикатами (гидрослюдами, пироксенами, гранатами), магния — карбонатами (анкеритом, доломитом), калия — силикатами (калиевыми полевыми шпатами, гидрослюдами).

При сопоставлении минеральных компонентов неорганической части рассматриваемых горючих сланцев с минеральными компонентами сланцев других бассейнов и месторождений устанавливается сходство выявленных классов соединений и их отдельных форм. Различия лишь в количестве. Это наглядно подтверждают результаты рентгенофазового анализа пробы горючего сланца-кукерсита (рис. 1, табл. 2). Его минеральная часть содержит много карбонатов, но диапазон их индивидуаль-



2 θ , град

Рис. 3

Рентгенограммы горючих сланцев Туровского месторождения: а — исходная проба, б — проба после обработки 10%-ным раствором соляной кислоты

ных форм невелик, что отмечается и в [6]. Глинистых минералов меньше, но их индивидуальные формы те же (шилкинит, микроклин).

Аналогия минеральных форм неорганических соединений просматривается и в горючих сланцах Волжского бассейна, Прикарпатья и других регионов страны [7]. Так, в карбонатной части минеральной составляющей горючих сланцев Волжского бассейна также преобладает кальцит, в глинистой — гидрослюда, полевые шпаты. Доломит, кварц, силикаты группы монтмориллонита присутствуют в незначительных количествах, а фосфаты, сульфаты, силикаты группы каолинита встречаются лишь единичными зернами.

При весьма своеобразном химическом составе зольной части менилитовых сланцев Прикарпатья (аномально высокое содержание оксида кремния и крайне низкое — оксида кальция) в них, тем не менее, отмечается тот же комплекс минеральных форм неорганических соединений — кальцит, гидрослюда, полевые шпаты. Среди тяжелых минералов доминируют также пирит, гранат, реже — циркон, турмалин, рутил и др. Высокое содержание кремнезема связывается не с кварцем, присутствие которого незначительно, а преимущественно с вулканогенными (туфы), а также его аморфными (опал) и скрытокристаллическими (хал-

цедон) формами. Взаимодействие органического геля с активным гелем вулканогенного кремнезема в процессе формирования менилитовых сланцев обусловило весьма прочную связь их ОВ с минеральной составляющей, более прочную, чем в горючих сланцах, в неорганической части которых преобладают глинистые (Волжский бассейн) и особенно карбонатные (Прибалтийский бассейн) минеральные компоненты.

Аналогичность основных минеральных форм неорганических соединений горючих сланцев столь различных бассейнов свидетельствует о неслучайности их парагенетической ассоциации. Возможно, этим дополнительно объясняется сходство составов ОВ горючих сланцев Припятского и Прибалтийского бассейнов [8], при котором наблюдаются лишь количественные отклонения в групповом и индивидуальном составе углеводородов растворимой части сланцев и продуктов их термического разложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Стельмах Г. П., Яременко И. А. Проблемы комплексного использования горючих сланцев Белорусской ССР. Минск, 1983.
2. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Юркевич Е. А., Зеньков В. С. Характер взаимосвязи органического вещества горючих сланцев Туровского месторождения БССР с их минеральными компонентами. — В кн.: Геохимия горючих сланцев (Тез. докл. III Всесоюз. совещ.). Таллин, 1982, с. 60.
3. Лукьянова З. К., Мартинович К. Б., Волчек Т. М., Рудый Р. М. Термическое разложение горючих сланцев БССР. — Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1982, № 5, 106—109.
4. ASTM Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. Philadelphia, 1946—1963.
5. Попов Г. М., Шафрановский И. И. Кристаллография. М., 1972.
6. Утсал К. Применение рентгендифрактометрического метода для комплексного исследования вещественного состава горючих сланцев. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, 69—80.
7. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 2. Горючие сланцы. М., 1968.
8. Уров К. Э., Листрем А. И. О составе и свойствах керогена припятских горючих сланцев Белоруссии по данным термической деструкции. — Химия тв. топлива, 1979, № 5, 86—92.

*Институт торфа
Академии наук Белорусской ССР
г. Минск*

*Представил К. Уров
Поступила в редакцию
15. 06. 1984*

*Ўч. GORKY, Z. LUKIANOVA, V. ZHUKOV,
E. ANUFRIEVA, T. LEVCHENKO*

MINERAL COMPOSITION CHARACTERISTICS OF BYELORUSSIAN OIL SHALES

The mineral composition of the oil shale from the Turov deposit in the BSSR is investigated by the chemical and X-ray diffraction methods. They are presented to contain mainly the following minerals: shilkinite, microcline, sanidine, calcite, dolomite, tilite and ankerite. The mineral composition characteristics of individual samples of the oil shale depend on the combination of separate minerals.

The analogy of mineral forms is determined for oil shales from different deposits of the country.

*Academy of Sciences of the Byelorussian SSR,
Institute of Peat
Minsk*