

## СОСТАВ И СКЛОННОСТЬ К САМОВОЗГОРАНИЮ ДИКТИОНЕМОВЫХ АРГИЛЛИТОВ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЭСТОНИИ

## COMPOSITION AND SPONTANEOUS IGNITION TENDENCY OF DICTYONEMA ARGILLITES OF NORTHWEST ESTONIA

А.-Т. ПИХЛАК

Национальный институт  
химической и биологической физики  
ул. Академия 21, Таллинн  
12818 Эстония

A.-T. PIHLAK

National Institute  
of Chemical Physics and Biophysics  
21 Akadeemia St., Tallinn  
12818 Estonia

О. В. МОРОЗОВ

АО "Вирю геология"  
ул. Рутуку 4, Кохтла-Ярве  
30722 Эстония

O. MOROZOV

JSC Viru Geologia  
4 Rutiku St., Kohtla-Järve  
30722 Estonia

*Problems of spontaneous combustion of Dictyonema argillites in the North-west of Estonia are discussed for the first time. Chemical activity of argillites for oxygen has been determined using a method worked out at the A. A. Skotchinskii Mining Institute. The results demonstrated their high tendency to self-ignition.*

### Введение

Диктионемовые аргиллиты (далее ДА) тюрисалуской свиты пакерортского горизонта нижнего ордовика  $O_1pkT$  (Tremadoc) залегают субширотной полосой шириной от нескольких десятков до ~ (100–120) км вдоль всего южного побережья Финского залива: от о. Хийумаа на западе Эстонии до Ладожского озера в Ленинградской области России (рис. 1). Их подстилает толща оболочных (унгулитовых) песчаников, к которым приурочены месторождения ракушечных (оболочных) фосфоритов на территории Эстонии и Ленинградской области России.

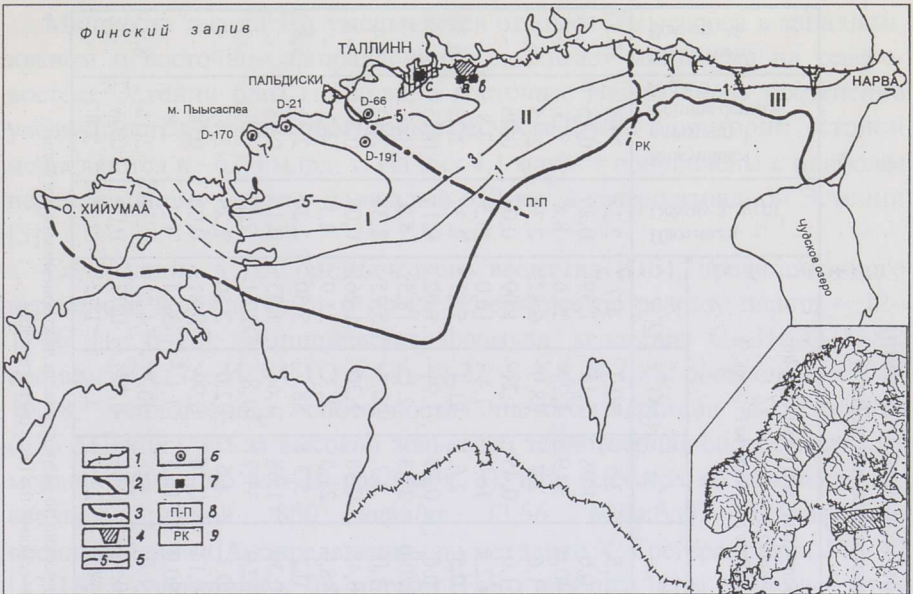


Рис. 1. Распространение диктионемовых аргиллитов на территории Эстонии и места опробования пласта. Условные обозначения: 1 – глинт; 2 – граница области распространения пласта ДА; 3 – границы геохимических зон (I – западная; II – центральная; III – восточная зона); 4 – Маардуское месторождение фосфоритов; 5 – изопахиты, м; 6 – буровые скважины; 7 – обнажения (а – западный, b – восточный забой 4-го уч-ка карьера Маарду; с – котлован на холме Тынисмяги, г. Таллинн); 8 – Палдиски-Псковская зона разломов; 9 – Раквереское нарушение

Fig. 1. Scheme of Dictyonema argillite distribution area and location of sampling points on the territory of Estonia. Legend: 1 – limestone bank; 2 – borders of DA distribution area; 3 – boundaries between geochemical zones (I – western; II – central; III – eastern zone); 4 – Maardu phosphorite deposit; 5 – isopachs, m; 6 – borehole; 7 – outcrop (Maardu pit: a – western and b – eastern face of the 4th district; c – groundwork hollow at Tõnismägi, Tallinn); 8 – Paldiski-Pskov break zone; 9 – Rakvere disturbance

У поверхности контакта с ДА эти песчаники местами сцементированы пиритом. Пласт ДА перекрывают глауконитовые песчаники и известняки, а местами – сланцеватые глины варангуской пачки [1, 2]. Выше залегает толща ордовикских и силурийских известняков, перекрытых четвертичными отложениями. Выходы ДА на поверхность наблюдаются вдоль всего южного берега Финского залива у основания уступа глинта и на береговых обнажениях ручьев и рек, прорезающих глинт. Максимальные мощности пласта ДА встречены на северо-западном побережье Эстонии у мыса Пыясаспеа (5–7 м) [3] и в Ораньенбаумском районе Ленинградской области (6–6,4 м) [4].

Таблица 1. Результаты технического анализа проб диктиономовых аргиллитов (средние значения)  
 Table 1. Results of Standardised Analysis of Dictyonema Argillite Samples (arithmetical mean values)

Место отбора проб Sampling point	Показатель* Parameter*	Wt, %	Ad, %	(CO <sub>2</sub> ) <sup>d</sup> <sub>M</sub> , %	Органическое вещество, % Organic matter, %	Q <sup>d</sup> , kJ/kg	Продукты сухой перегонки по Фишеру, % Destillate according to Fischer, %				Плотность Density γ, g/cm <sup>3</sup>	Какующая плотность Volume density δ, g/cm <sup>3</sup>	Пористость, Porosity, %
							W <sup>g</sup> <sub>сж</sub>	T <sup>d</sup> <sub>сж</sub>	(sK) <sup>d</sup>	Q <sup>d</sup> <sub>сж</sub>			
Скв. (borehole) Д-170	X <sub>21</sub>	1,4	79,7	0,8	18,1	5937	1,5	3,5	90,3	4,7	2,28	10,1	
	±σ	0,67	3,02	0,87	3,2	635	0,6	1,08	1,15	1,39	0,20	0,15	
	V <sub>60</sub> , %	47,9	3,8	108,8	17,7	10,7	40,0	30,9	1,27	29,6	8,8	7,3	-
Скв. (borehole) Д-21	X <sub>18</sub>	2,0	78,3	0,6	19,2	5900	1,6	2,7	88,9	6,82	2,30	6,5	
	±σ	0,29	1,53	0,48	1,42	529	1,0	0,45	1,21	1,09	0,08	0,06	
	V <sub>60</sub> , %	14,5	2,0	80,0	7,4	9,0	62,5	16,7	1,4	16,0	3,5	2,8	
Скв. (borehole) Д-191А	X <sub>11</sub>	1,2	79,8	0,5	18,0	5644	0,5	2,6	91,4	5,51	2,37	6,3	
	±σ	0,21	2,04	0,15	2,0	676	0,6	0,58	1,91	1,02	0,14	0,15	
	V <sub>60</sub> , %	17,6	2,6	30,0	11,1	12,0	120,0	22,3	2,1	18,5	5,9	6,8	
Скв. (borehole) Д-66	X <sub>12</sub>	0,21	81,9	0,84	17,0	5271	1,0	2,7	90,5	5,75	2,34	9,4	
	±σ	0,14	1,2	0,57	1,2	410	0,48	0,58	1,20	1,26	0,05	0,09	
	V <sub>60</sub> , %	66,7	1,7	67,9	7,1	7,8	48,0	21,5	1,3	21,9	2,1	4,2	
Котлован под фундамент на холме Тынисмяги, Таллин Groundwork hollow at Tõnismägi, Tallinn	X <sub>9</sub>	0,6	81,4	0,8	17,2	5556	0,7	5,3	88,7	5,30	2,24	5,8	
	±σ	0,13	1,4	0,32	1,24	639	0,30	1,68	1,61	1,33	0,16	0,08	
	V <sub>60</sub> , %	21,7	1,7	40,0	7,2	11,5	42,9	31,7	1,8	25,1	7,1	3,8	
Карьер Маарду, западный забой 4-го участка Maardu pit, western face of the 4th district	X <sub>11</sub>	0,6	82,8	1,8	14,7	5198	0,7	4,6	92,0	2,50	2,29	7,4	
	±σ	0,07	1,4	0,33	1,2	430	0,14	0,76	0,99	0,81	0,03	0,06	
	V <sub>60</sub> , %	11,7	1,7	18,3	8,2	8,3	20,0	16,5	1,1	32,4	1,3	2,8	
Карьер Маарду, восточный забой 4-го участка Maardu pit, eastern face of the 4th district	X <sub>11</sub>	1,5	82,6	0,9	15,0	5028	1,0	4,0	90,7	4,22	2,37	8,9	
	±σ	0,19	1,95	0,48	2,59	616	0,57	0,88	0,93	0,77	0,06	0,06	
	V <sub>60</sub> , %	12,7	2,4	53,3	17,3	12,2	57,0	22,0	1,0	18,2	2,5	2,8	

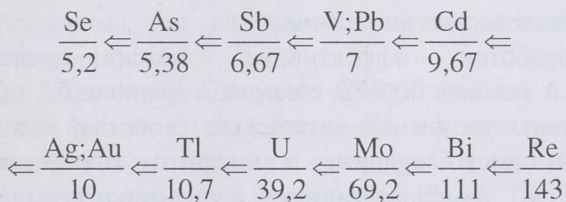
\*Индекс при показателе X указывает на количество анализов, по которым вычислены средние арифметические по разрезу пласта диктиономового аргиллита.

\*Subscript at parameter X indicates the number of analyses used for calculation of the arithmetic mean along the section of the Dictyonema argillite.

Мощность пласта ДА уменьшается от мыса Пыысаспеа в западном, южном и восточном направлении и достигает минимума на северо-востоке Эстонии близ г. Нарва, а восточнее Нарвы вновь постепенно увеличивается. Общие прогнозные ресурсы ДА на территории Эстонии исчисляются в ~62,3 млрд. т. Из них 4,1 млрд. т приурочены к наиболее перспективному участку площадью 612 км<sup>2</sup> в северо-западной Эстонии [5].

Содержание в ДА органического вещества (ОВ), представленного керогеном, колеблется от 6 до 22 %; среднее по разрезу пласта – 12–17 % [1, 6–12]. Эмпирическая формула керогена: C<sub>324</sub>H<sub>376</sub>O<sub>39</sub>N<sub>7</sub>S<sub>4</sub>; состав, %: С 76, Н 7,4, (O + Cl) 12,22, S 2,5, N 1,88; соотношение С/Н 10,28; теплотворная способность чистого керогена 8350 ккал/кг (~35 МДж/кг). Из-за высокой зольности теплотворная способность ДА меньше примерно в 6–10 раз (табл. 1). При расчетах её принимают в среднем равной 850 ккал/кг (3,56 МДж/кг). Температура воспламенения ДА, определенная по методике Х. Грегера, равна 246 °C [12–16]. Содержание в ДА пирита (FeS<sub>2</sub>) и общей серы (S<sub>T</sub>) колеблется соответственно от 0,47 до 11,1 % – в среднем 4,8 %, и от 0,7 до 7,25 %, в – среднем 4,3 % [3, 5–13].

Ниже в порядке возрастания перечислены элементы, представляющие наибольший интерес, – их средние кларковые концентрации в ДА больше пяти единиц [3, 17]:



Благодаря огромным запасам и повышенному содержанию ОВ и ряда малых элементов ДА рассматривают как потенциальное топливо и комплексное металлургическое сырьё будущего, а их неорганический остаток – как сырьё для производства некоторых строительных материалов [18]. Поэтому они требуют бережного отношения.

Однако не все разделяют такую точку зрения. Так, Р. Пясок считает несостоятельным мнение о целесообразности максимального извлечения из них всех полезных компонентов [13]. Тем не менее, с 1946 по 1952 г. в Эстонии вели подземную добычу ДА и промышленным способом извлекали из них уран (среднее содержание <sup>238</sup>U в руде ~(260–270) г/т) на Силламяэском металлургическом заводе [19]. Проф. М. Алтгаузен вспоминал, что в 40-е гг. вопросами извлечения урана из ДА интересовались в СССР на самом высоком

правительственном уровне [20], и что в первой советской атомной бомбе, взорванной в 1949 г., был использован ядерный заряд, изготовленный из этого урана.

Добыча ДА в Силламяэ была прекращена в 1952 г.: из-за относительно низкого содержания урана их переработка оказалась нерентабельной.

Работы по созданию комплексной технологии использования ДА в качестве топлива и металлургического сырья были продолжены как в общесоюзных институтах, так и в Институте химии АН ЭССР, но результаты не были внедрены в производство [21, 22]. Это одна из причин, по которым осталось неосвоенным Тоолсеское фосфоритовое месторождение на северо-востоке Эстонии.

Пласт ДА залегает там в толще пород (мощность до 40 м), перекрывающих залежь оболочковых фосфоритов [18]. Поэтому, если не использовать ДА, попутно разрабатываемые при открытой добыче фосфоритов на эстонских месторождениях, неизбежно приходится делать их захоронения в отвалах карьера, как это имело место на Маардуском месторождении. Из-за чрезвычайно высокой склонности ДА к самовозгоранию в отвалах часто возникали очаги пожаров. При валовом захоронении их число достигало 15 на каждый миллион тонн захороненного ДА [23]. При селективном захоронении ДА в основании отвала это число уменьшилось до 11,2 [24-26]. Поэтому совершенствование известных методов борьбы с самовозгоранием ДА и разработка новых весьма актуальны.

Для разработки эффективных пожарно-профилактических мероприятий и методов борьбы с самовозгоранием ДА при их добыче необходимо знать их физико-химические свойства, характеризующие склонность к самовозгоранию, и механизм процессов окисления, приводящих к самонагреванию и самовозгоранию. Поэтому целенаправленное комплексное изучение физико-химических свойств и химической активности ДА по отношению к кислороду воздуха на всей площади их распространения – от о. Хийумаа на западе Эстонии до Ладожского озера в России – и выявление наиболее пожароопасных участков представляет значительный практический интерес.

В данной работе излагаются результаты исследования самовозгораемости ДА северо-запада Эстонии. Работа выполнена Национальным институтом химической и биологической физики Эстонии (далее ИХБФ) в содружестве с Кохтла-Ярвеской экспедицией ПО “Эстонгеология” (ныне АО “Виру геология”).

## История изучения

С XIII по начало XX в. сведения о самовозгораниях ДА ограничивались лишь описаниями очагов пожара, обнаруженных случайно и в разное время. Эти очаги возникали в скоплениях ДА, образовавшихся естественным путем. В осыпях у подножья глинта их описали: В. Севергин (близ маяка Суурупи, 1807 г.) [27], Х.-Г. Пандер (в окрестностях г. Таллинн (Ревель), 1820-е гг.) [28] и Г. П. Гельмерсен (в Кейла-Йоа, 1838 г.) [29].

Очаги самовозгорания ДА в береговых валах впервые описали Э. Эйхвальд (на острове Вьяке-Пакри, 1841 г.) [30], акад. Ф. Шмидт (там же, 1864 г.), А. фон Миквиц и Х. фон Винклер (у г. Палдиски, 1909 г.) [31–32]. Случаи самовозгорания ДА в природных условиях на территории Эстонии восточнее Таллинна неизвестны [32].

В Петербургской губернии Х.-Г. Пандер в 1820-е гг. обнаружил следы очагов горения пласта ДА на его выходах в долинах рек Поповка, Пулковка, Кошелевка и Ижора в местах гляциально-тектонических нарушений [28]. в то время причины возникновения возгораний были неясны. Предполагали разные варианты: от непотушенного костра до самовоспламенения.

Географическое распределение всех очагов горения наводит на мысль о том, что если они – результат самовозгорания, то на северо-западе Эстонии и в России, под Ст.-Петербургом, ДА должны быть более пожароопасны, чем на других участках южного побережья Финского залива.

В 60-х гг. Управление Геологии СМ Эстонской ССР, ИХБФ и Институт химии начали изучать состав ДА и процессы их окисления, выщелачивания и самовозгорания в северной Эстонии на Маардуском и Тоолсеском месторождениях фосфоритов [8–10, 15, 23–25, 33–38]. аналогичные исследования 1988–1989 гг. в ходе геологоразведочных работ на северо-западе Эстонии на площадях, не изученных в этом отношении, стали логическим продолжением предшествующих [11].

## Методика исследований

Пробы аргиллита и пород почвы и кровли пласта ДА были отобраны из свежего керна разведочных скважин Д-66, Д-170 и Д-191А и из керна ранее пройденной скважины Д-21, из борозд опробования в свежих обнажениях восточного и западного забоев 4-го участка фосфоритового рудника Маарду и из стенки котлована фундамента под здание Национальной библиотеки Эстонии на холме Тынисмяги в Таллинне [9–11] (рис. 1).

Пробы из керна скважин и борозд в груди забоя отбирали послойно, с интервалом 30 см. Плотные упакованные в полиэтиленовые пакеты образцы хранили в холодильнике при температуре около +1 °С. Непосредственно перед опытами их дробили на щековой дробилке до крупности –2,5 мм, тщательно перемешивали методом конуса и круга и выделяли квартованием две порции, по 100 г каждая. Последние доизмельчали до крупности аналитической пробы для технического и силикатного анализов.

Из оставшейся части путем рассева на встряхивателе выделяли фракцию –2,5 + 1 мм для определения химической активности по отношению к кислороду воздуха. Использовалась методика ИГД им. А. А. Скочинского (далее ИГД) [39–43]. Ее преимущества: (1) метод моделирует действительный процесс окисления испытуемого материала кислородом воздуха в условиях близких к природным или производственным; (2) результаты можно успешно использовать при инженерных расчетах [42–53].

Перед опытом определяли кажущуюся ( $d_a$ ) и насыпную (BD) плотность пробы и ее влажность ( $W_r$ ), после определения химической активности по отношению к кислороду воздуха влажность определяли повторно и за среднюю в эксперименте принимали среднюю арифметическую по результатам двух определений.

По методике ИГД, показателем химической активности материала по отношению к кислороду атмосферы является средняя кинетическая константа скорости сорбции кислорода при его концентрации  $C = 1$ , обозначаемая как  $\bar{U}_s$  ( $\text{см}^3\text{м}^{-2}\text{ч}^{-1}$ ) для интервала времени 50–250 ч от начала опыта или как  $K_s$  ( $\text{см}^3\text{м}^{-2}\text{ч}^{-1}$ ) для первых суток опыта (экспресс-метод), проведенного при постоянных температуре и влажности воздуха с навеской материала около 100 г и крупности фракции –2,5 +1,0 мм.

Кинетические константы скоростей сорбции кислорода  $U_s$  рассчитываются по данным опыта и формуле проф. В. С. Веселовского [40–43]:

$$U_s = -\frac{V(B-P) \cdot 10^4}{760HS_{sa}\Delta\tau} \ln \frac{(1-C_0)C_a}{C_0(1-C_a)} \quad (\text{см}^3\text{м}^{-2}\text{ч}^{-1}), \quad (1)$$

где  $V$  – объем воздуха в сорбционном сосуде,  $\text{см}^3$ ;  
 $B$  – атмосферное давление в момент герметизации сорбционного сосуда, мм Hg;  
 $P$  – упругость паров воды при температуре опыта, мм Hg;  
 $H$  – вес навески исследуемого материала, г;  
 $S_{sa}$  – удельная поверхность пробы,  $\text{см}^2\text{г}^{-1}$ ;  
 $\Delta\tau$  – время сорбции кислорода, ч;

$C_0$ ,  $C_a$  – соответственно исходная и конечная концентрация кислорода в сорбционном сосуде, доли единицы.

Чтобы обеспечить постоянство температуры (+25 °С) при определении  $U_s$ , опыты проводили в термостате. Для обеспечения постоянной (насыщенной) влажности воздуха в сорбционных сосудах (емкость 600 см<sup>3</sup>) в них вводили снизу по 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (рис. 2). Во избежание непосредственного контакта между пробой и водой на дно сорбционных сосудов укладывали слой ( $h \approx 5$  см) обрезков стеклянных трубок диаметром 4–5 мм и сверху покрывали их тонким слоем стекловаты.

Сорбционные сосуды герметически закрывали и ставили в термостат. Через 24 ч из них отбирали пробы воздуха и определяли в них содержание  $O_2$  и  $CO_2$  на хроматографе “Газохром-3101”. После отбора пробы воздуха сорбционный сосуд продували 10-кратным объемом воздуха, герметически закрывали и вновь ставили в термостат. Затем пробы воздуха отбирали через 24, 48 или 72 ч – в зависимости от интенсивности поглощения пробой кислорода.

В протоколах опытов фиксировали: результаты анализов проб воздуха из сорбционных сосудов, атмосферное давление, температуру в термостате, время отбора пробы и закрытия сорбционных сосудов после их продувки воздухом, характеристики материала пробы (масса, объем, плотность, влажность, удельная поверхность, насыпная плотность) и объемы сорбционных сосудов, которые

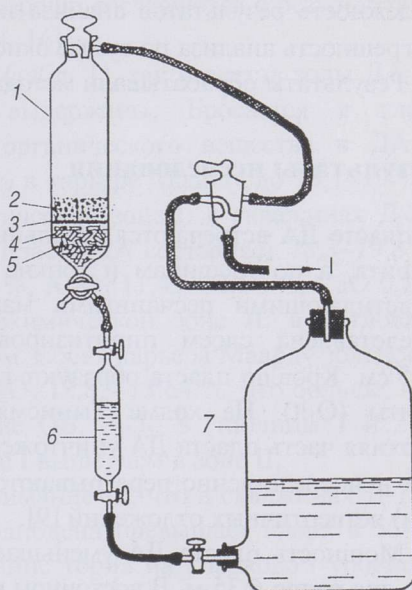


Рис. 2. Установка для опытов по определению химической активности проб по методике ИГД им. А. А. Скочинского (в положении отбора пробы воздуха из сорбционного сосуда): 1 – сорбционный сосуд; 2 – навеска пробы; 3 – слой стекловаты; 4 – стеклянные трубочки для заполнения; 5 – уровень воды в сорбционном сосуде; 6 – бюретка для пробы воздуха из сорбционного сосуда; 7 – бутылка с водой для вакуумного отсоса пробы воздуха из сорбционного сосуда; I – к насосу

Fig. 2. Device for determining chemical activity by the method of A. Skotchinskii Mining Institute (air sampling from sorption container): 1 - sorption container; 2 - mineral samples; 3 - layer of mineral wool; 4 - glass tubes; 5 - water level in the sorption container; 6 - gas collecting tube for air samples; 7 - water flask in the vacuum system of air sampling



использовались потом при расчетах  $U_s$  и интерпретации результатов [39–41].

Для каждого опыта по полученному ряду значений  $U_s$  строили кривые ее изменения во времени и графически определяли значения  $U_s$  для моментов времени 50, 100, 150, 200 и 250 ч от начала опыта. Средняя арифметическая этого ряда значений принята в качестве основного показателя химической активности испытуемого материала по отношению к кислороду воздуха. Он обозначен как  $\bar{U}_s$  ( $\text{см}^3 \text{м}^{-2} \text{ч}^{-1}$ ), в то время как  $K_s$  ( $\text{см}^3 \text{м}^{-2} \text{ч}^{-1}$ ) – кинетическая константа скорости сорбции кислорода для первых 24 ч опыта [39–41].

Силикатный, технический и рентгено-флюоресцентный анализ проб выполняли по стандартным методикам для горючих сланцев в аттестованных Министерством Геологии СССР химических лабораториях Таллиннской и Кохтла-Ярвеской геологических партий, надежность результатов анализа по 3-й категории 95 % (допустимая погрешность анализа по сумме окислов  $\Sigma = 100 \pm 1,5$  %).

Результаты обрабатывали методами математической статистики.

## Результаты исследования

В пласте ДА встречаются отдельные гнезда и линзочки антраконита и пирита, а по трещинам и тонкие прожилки галенита. на контакте с подстилающими песчаниками маардуской пачки почва пласта ДА представлена слоем пиритизированного песчаника мощностью до ~25 см. Кровлю пласта образуют глауконитовые песчаники лязтсеской свиты ( $O_1lt$ ). На холме Тынисмяги в Таллинне породы кровли и верхняя часть пласта ДА уничтожены денудацией, и в настоящее время ДА непосредственно перекрываются там маломощным слоем ( $h \approx 0.5$ – $2$  м) четвертичных отложений [9].

Мощность пласта ДА уменьшается к востоку и югу от скв. Д-170, где она равна 6,35 м. В восточном направлении: к скв. Д-21 – до 5,44 м, к скв. Д-66 – до 5,2 м, и дальше к карьере Маарду – до 3,3–3,6 м. К юго-западу от скв. Д-66, по направлению к линиям выклинивания, мощность пласта уменьшается до 3,91 м к скв. Д-191А (рис. 1).

Кровля пласта ДА залегает на следующей глубине от дневной поверхности: в скв. Д-170 – 80,5 м, Д-21 – 44,1 м, Д-66 – 44,5 м, Д-191А – 194,84 м, в точке опробования на холме Тынисмяги в Таллинне – 0,5–0,6 м и в карьере Маарду – в среднем на глубине 8–10 м.

По литологическим и геохимическим признакам тюрисалуская свита делится на три зоны (площади): западную (I), центральную (II) и восточную (III) [2, 3, 54]. Для зоны I характерен аргиллит тонкослоистой структуры, имеющий самую темную окраску и наивысшее содержание ОВ. зона II ограничивается с запада Палдиски-

Псковской зоной разломов, а с востока Раквереским нарушением. аргиллит здесь имеет массивную структуру, более светлую окраску и наименьшее содержание малых элементов V, Mo и U. Зона III характеризуется переслаиванием аргиллита и песчаника и конкрециями антраконита, а также наивысшим содержанием малых элементов и сульфидов.

Скважины Д-170, Д-21 и Д-191А расположены в восточной зоне I, обнажения в котловане фундамента на холме Тынисмяги в Таллинне и в забоях 4-го участка карьера Маарду – в западной части центральной зоны II, а скв. Д-66 в зоне Палдиски-Псковского разлома – на границе I и II геохимических зон [2, 3].

В таблицах 1–3 приведены усредненные по мощности пласта результаты технического анализа, анализа золы и рентгено-спектрального флюоресцентного анализа ДА по скважинам и обнажениям. данные о составе ДА хорошо согласуются с результатами других исследователей [3, 6, 7, 12, 14, 16].

Как технологические показатели (табл. 1), так и состав золы ДА по скважинам (табл. 2) довольно выдержаны. Бросается в глаза повышение среднего содержания органического вещества в ДА в западном направлении: от 14,7–15 % в карьере Маарду до 18,1–19 % в скважинах Д-170 и Д-21. В геохимической зоне I: в скважинах Д-21, Д-170 и Д-191А средняя зольность пласта ДА составляет 78,3–79,8 %, содержание в золе  $\text{SiO}_2$  48,03–48,68 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  11,43–12,68 %, CaO 0,29–0,38 % и MgO 1,07–1,11 %. В геохимической зоне II: в котловане Тынисмяги и в западном и восточном забоях карьера Маарду зольность 81,4–82,8 %,  $\text{SiO}_2$  50,86–51,76 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  12,82–13,64 %, что больше, чем в геохимической зоне I. Содержание OB,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , S (таблицы 1 и 2) и элементов Mo, Pb и U (табл. 3) в зоне I выше, чем в зоне II.

В таблице 3 обращает на себя внимание то, что в скважинах Д-170, Д-21 и Д-191 содержание в ДА молибдена превышает кларк в 55–63 раза, урана в – 30–40 раз. Содержание тория на кларковом уровне, а стронция и рубидия, соответственно, не выше 0,2–0,3 кларка.

В таблице 4 приведены усредненные по скважинам данные о влажности ( $W^r$ , %), показатели степени заполнения в опытах межкускового пространства дисперсного материала проб водой ( $H_w$ ) и кинетические константы скоростей сорбции кислорода ДА за первые сутки окисления ( $K_s$ ,  $\text{см}^3\text{м}^{-2}\text{ч}^{-1}$ ) и за 250 ч опыта ( $\bar{U}_s$ ,  $\text{см}^3\text{м}^{-2}\text{ч}^{-1}$ ). Из них видно, что в первые сутки  $\text{O}_2$  поглощается в среднем в  $2,5 \pm 1,4$  раза интенсивнее, чем за весь период опыта (250 ч) ( $K_s > \bar{U}_s$ ). Максимальную активность ( $\bar{U}_s$  16,78–25,53  $\text{см}^3\text{м}^{-2}\text{ч}^{-1}$ ) имели ДА из скв Д-66, расположенной в Палдиски-Псковской зоне разломов на границе I и II геохимических зон (рисунки 1 и 4).

Таблица 2. Результаты анализа золы проб диктиономовых аргиллитов (средние значения, %)  
 Table 2. Results of Dictyonema Argillite Ash Analysis (arithmetic mean value, %)

Место отбора Sampling point	Показатель* Parameter*	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	FeO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	П.п.п. Loss on ignition	FeS <sub>2</sub>	(CO <sub>2</sub> ) <sup>d</sup> min	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total
Скв. (borehole) Д-170	X <sub>21</sub>	48,68	12,68	4,17	0,65	0,023	0,29	1,07	2,16	0,09	7,86	0,16	4,58	22,12	5,53	0,05	6,57
	±σ	1,65	1,14	1,32	0,04	0,005	0,11	0,07	0,23	0,02	0,49	0,05	1,05	2,11	1,82	0,03	1,161
Скв. (borehole) Д-21	X <sub>17</sub>	3,4	9,0	31,6	6,2	21,7	37,9	6,5	10,6	22,2	6,2	31,2	22,9	9,3	32,9	60,0	17,7
	±σ	48,03	12,62	3,73	0,69	0,014	0,31	1,11	2,05	0,07	7,98	0,18	3,61	22,73	4,48	0,06	6,01
Скв. (borehole) Д-191А	X <sub>6</sub>	1,11	0,25	0,50	0,02	0,002	0,06	0,03	0,18	0,01	0,29	0,03	0,35	1,52	0,68	0,05	0,50
	±σ	2,3	1,99	13,4	2,9	14,3	19,4	2,7	8,8	14,3	3,6	16,7	9,7	6,7	15,2	83,3	8,3
Скв. (borehole) Д-66	X <sub>11</sub>	48,23	11,43	4,72	0,58	0,020	0,38	1,08	1,68	0,10	7,61	0,21	4,17	21,34	5,92	0,19	6,58
	±σ	3,24	1,27	1,77	0,08	0,016	0,06	0,14	0,32	0,02	0,85	0,07	1,23	1,61	2,41	0,02	1,652
Скв. (borehole) Д-66	X <sub>9</sub>	6,7	11,1	37,5	13,8	80,0	15,8	13,0	19,0	20,0	11,2	33,3	29,5	7,5	40,7	10,5	25,1
	±σ	51,67	12,28	4,62	0,70	0,018	0,47	1,12	1,50	0,12	8,29	0,20	3,41	18,54	5,99	0,18	6,23
Котлован под фундамент на холме Тыньмяги, Таллинн Groundwork hollow at Tõnismägi, Tallinn	X <sub>9</sub>	1,20	0,50	0,99	0,04	0,002	0,18	0,04	0,38	0,03	0,35	0,05	0,81	1,50	1,55	0,07	0,98
	±σ	2,3	2,0	21,4	5,70	11,1	38,3	3,6	25,3	25,0	4,2	25,0	23,8	8,1	25,9	38,9	15,7
Карьер Маарду, западный забой 4-го участка Maardu pit, western face of the 4th district	X <sub>9</sub>	50,86	13,64	5,15	0,68	0,022	0,72	1,13	2,03	0,13	7,26	0,08	2,43	19,80	3,91	0,62	Н.о.
	±σ	1,82	0,63	0,70	0,03	0,004	0,12	0,13	0,31	0,12	0,08	0,02	0,79	1,85	1,43	0,17	Н.о.
Карьер Маарду, восточный забой 4-го участка Maardu pit, eastern face of the 4th district	X <sub>6</sub>	3,6	4,60	13,6	4,4	18,3	16,7	11,5	15,3	92,3	1,1	25,0	32,5	9,3	36,6	27,4	Н.о.
	±σ	51,76	13,15	5,44	0,59	0,030	1,07	1,55	0,10	0,55	7,70	0,06	2,50	Н.о.	Н.о.	0,23	Н.о.
Карьер Маарду, восточный забой 4-го участка Maardu pit, eastern face of the 4th district	X <sub>11</sub>	1,42	0,35	0,85	0,14	0,006	0,11	0,32	0,04	0,16	0,40	0,01	0,23	Н.о.	Н.о.	0,15	Н.о.
	±σ	2,7	2,7	15,6	23,7	20,0	10,3	20,6	40,0	29,1	5,2	16,7	9,2	Н.о.	Н.о.	65,2	Н.о.
Карьер Маарду, восточный забой 4-го участка Maardu pit, eastern face of the 4th district	X <sub>11</sub>	51,64	12,82	3,26	0,72	0,017	0,36	1,07	2,00	0,06	8,88	0,14	2,99	18,65	3,98	0,04	5,47
	±σ	1,89	0,37	0,35	0,02	0,002	0,05	0,06	0,20	0,005	0,36	0,2	0,27	2,10	0,47	0,03	0,32
Карьер Маарду, восточный забой 4-го участка Maardu pit, eastern face of the 4th district	X <sub>6</sub>	3,6	2,9	10,7	2,8	11,8	13,9	5,6	10,0	8,3	4,0	14,3	9,0	11,3	11,8	75,0	5,8
	±σ	3,6	2,9	10,7	2,8	11,8	13,9	5,6	10,0	8,3	4,0	14,3	9,0	11,3	11,8	75,0	5,8

Таблица 2. Результаты анализа золы проб диктиономовых аргиллитов (средние значения, %) (окончание)  
 Table 2. Results of Dictyonema Argillite Ash Analysis (arithmetical mean value, %) (end)

Место отбора дров Sampling point	Показатель* Parameter*	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	FeO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S <sub>r</sub>	П.п.л. Loss on ignition	FeS <sub>2</sub>	(CO <sub>2</sub> ) <sup>d</sup> min	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total
Диктиономовые аргиллиты / Dictyonema argillites																	
Содержание по площади распространения [3, 6] Mean contents in distribution area of DA	Mean Min. Max.	49,4 44,4 54,98	11,4 8,69 13,48	3,4 0,92 6,88	0,8 0,5 0,9	- - -	1,9 0,64 5,67	1,5 0,89 3,3	2,4 1,58 3,8	0,15 0,1 0,34	6,8 5,4 7,74	0,25 0,05 1,52	4,3 2,25 7,25	20 15,43 25,41	- - -	0,8 0,11 4,85	- - -
Глауконитовые песчаники в кровле пласта аргиллитов / Glaucconitic sandstone in the roof of the argillite stratum																	
Скв. (borehole) Д-170	X <sub>1</sub>	53,92	4,92	16,71	0,25	0,044	4,09	1,23	1,44	0,08	2,94	0,49	12,52	12,12	23,99	5,08	18,31
Скв. (borehole) Д-21	X <sub>1</sub>	58,82	13,20	5,58	0,76	0,012	0,38	1,14	1,22	0,07	8,86	0,24	3,80	9,52	6,32	0,09	6,94
Скв. (borehole) Д-191А	X <sub>1</sub>	59,12	9,13	11,20	0,25	<0,005	0,92	3,13	2,73	0,03	7,68	0,61	0,48	5,35	1,31	0,21	14,23
Слой пиритизированного песчаника, подстилающий аргиллитовый пласт / Pyritic sandstone layer subjacent to the argillite stratum																	
Скв. (borehole) Д-170	X <sub>1</sub>	72,78	0,45	10,72	0,15	0,046	3,25	0,13	0,50	0,06	0,08	0,68	8,78	7,15	16,20	0	11,28
Скв. (borehole) Д-66	X <sub>1</sub>	56,38	0,08	23,50	0,09	0,010	2,28	0,13	0,72	0,10	0,56	1,16	19,15	14,08	34,16	0,56	24,30
Котлован под фундамент на холме Тынмяяги, Таллин Groundwork hollow at Tonismägi, Tallinn	X <sub>1</sub>	34,50	0,21	34,96	0,04	0,016	6,06	0,15	1,29	0,17	0,20	4,47	26,68	20,49	49,43	2,65	Н.о.
Карьер Маарду, западный забой 4-го участка Maardu pit, western face of the 4th district	X <sub>1</sub>	53,62	0,89	21,62	0,08	0,040	3,78	0,58	0,72	0,48	0,63	0,58	16,52	12,36	31,02	0,20	Н.о.

Примечания: \* Индекс при показателе X указывает на количество определений, по которым вычислены арифметические средние содержания компонентов. \*\* Не определено.

Notes: \* Subscript (n) by X<sub>n</sub> indicates the number of analyses used for calculation the mean arithmetical of components measured. \*\* Not measured.

Таблица 3. Результаты рентгеноспектрального флуоресцентного анализа проб диктиономовых аргиллитов и вмещающих их пород северо-западной Эстонии (средние значения)  
 Table 3. Results of X-Ray Fluorescence Spectrometry Analyses of Dictyonema Argillite and Rock Samples from Northwest Estonia (arithmetical mean values)

Место отбора Sampling point	Показатель Parameter	37Rb	38Sr	39Y	42Mo	82Pb	90Th	92U
Диктиономовые аргиллиты / Dictyonema argillites								
Скв. (borehole) Д-170	X <sub>21</sub> , g/t V <sub>с</sub> , %	119,0 ± 8,1 6,8	72,3 ± 3,7 5,1	44,6 ± 3,6 8,1	165,8 ± 70,8 42,7	127,5 ± 16,6 13,0	10,4 ± 0,9 8,6	102,4 ± 35,4 34,6
Скв. (borehole) Д-21	X <sub>18</sub> , g/t V <sub>с</sub> , %	116,6 ± 2,4 2,1	76,3 ± 4,7 6,2	41,9 ± 4,0 9,5	169,5 ± 69,4 40,9	128,4 ± 15,4 12,0	11,0 ± 1,1 10,0	103,4 ± 35,5 34,3
Скв. (borehole) Д-191А	X <sub>11</sub> , g/t V <sub>с</sub> , %	108,7 ± 12,4 11,4	88,2 ± 36,8 41,7	47,2 ± 7,9 16,7	188,1 ± 49,2 26	151,9 ± 23,5 15,5	10,6 ± 1,1 10,4	133,7 ± 28,5 21,3
Скв. (borehole) Д-66	X <sub>12</sub> , g/t V <sub>с</sub> , %	115,9 ± 5,0 4,3	73,0 ± 9,1 12,5	46,1 ± 4,4 9,5	75,9 ± 21,7 28,6	113,3 ± 29,4 26,0	10,9 ± 2,5 22,9	48,7 ± 26,1 53,6
Карьер Маарду, восточный забой 4-го участка Maardu pit, eastern face of the 4th district	X <sub>11</sub> , g/t V <sub>с</sub> , %	117,6 ± 2,4 2,0	59,6 ± 3,7 6,2	35,7 ± 1,5 4,2	43,3 ± 21,7 50,1	75,6 ± 42,4 56,1	11,0 ± 1,0 9,1	27,9 ± 11,6 41,6
Глауконитовые песчаники в кровле пласта диктиономовых аргиллитов The glauconitic sandstone in the roof of the Dictyonema argillite stratum								
Скв. (borehole) Д-170	X <sub>1</sub> , g/t	56	63	56	33	44	12	25
Скв. (borehole) Д-21	X <sub>1</sub> , g/t	40	75	39	30	40	14	34
Скв. (borehole) Д-191	X <sub>1</sub> , g/t	217	75	40	9	22	7	10
Скв. (borehole) Д-66	X <sub>1</sub> , g/t	69	69	54	11	35	10	7
Слой пиритизированного песчаника, подстилающий пласт диктиономового аргиллита Pyritic sandstone layer subjacent to the Dictyonema argillite stratum								
Скв. (borehole) Д-170	X <sub>1</sub> , g/t	8	60	33	17	78	3	2
Скв. (borehole) Д-21	X <sub>1</sub> , g/t	11	755	156	81	283	4	11
Скв. (borehole) Д-66	X <sub>1</sub> , g/t	33	177	71	11	234	16	11
Кларк осадочных пород Clark of sedimentary rocks [17, 54]	g/t	400	450	33	2	20	11	3,2

Диктионемовые аргиллиты из скважин Д-170 и Д-191 геохимической зоны I были несколько менее активны ( $\bar{U}_s$  3,24–11,15  $\text{см}^3\text{м}^{-2}\text{ч}^{-1}$ ). Ещё меньше активность проб из карьера Маарду ( $\bar{U}_s$  1,39–5,87  $\text{см}^3\text{м}^{-2}\text{ч}^{-1}$ ), расположенных во геохимической зоне II.

В результате выветривания и высыхания при длительном (несколько месяцев) хранении керна ДА из скв. Д-21 (геохимическая зона I), и выветривания ДА в месте залегания в залежи на холме Тынисмяги (геохимическая зона II) у проб, отобранных из этих мест, показатели  $\bar{U}_s$  оказались наиболее низкими и сходными по величине. Однако у свежей пробы ДА из выветрившейся залежи при столь же низком  $\bar{U}_s$  показатель  $K_s$  оказался выше в 5,5 раза. По-видимому, это обусловлено более высокой влажностью ( $W^r$   $5,53 \pm 1,87$ , %) проб из котлована, чем из скв. Д-21 ( $W^r = 3,1 \pm 0,62$ , %), а также различными условиями выветривания и степенью выветрелости материала проб.

Известно, что интенсивность процесса окисления ДА, равно как и других полезных ископаемых, а также горных пород существенно зависит от влажности и температуры [8, 46, 49, 51]. Характер действия влажности на активность процесса окисления ДА двоякий (рис. 3). При росте влажности –  $H_w < 0,2$  – процессы окисления активизируются (обычно они максимально активны при  $H_w \approx 0,1-0,3$ ), а при  $H_w > 0,2$  тормозятся, так как избыточная влага закупоривает поры в дисперсном материале и тем самым затрудняет доступ кислорода воздуха. Дисперсные материалы обычно наиболее воздухопроницаемы при влажности, соответствующей  $H_w \approx 0,2$  [49, 53].

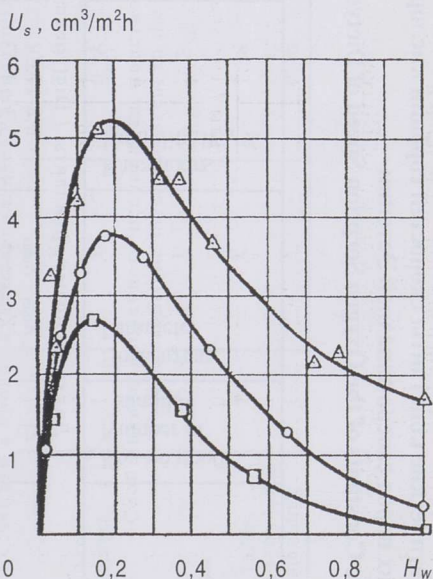


Рис. 3. Зависимость химической активности ( $\bar{U}_s$ ) от степени заполнения пустот навески пробы влагой ( $H_w$ ): 1 – диктионемовый аргиллит (месторождение Маарду, Эстония); 2 – пиритизированный песчаник (месторождение Маарду); 3 – пирротин-кубанитовая руда (месторождение Талнах, Красноярский край, Россия)

Fig. 3. Dependence of chemical activity ( $\bar{U}_s$ ) on coefficients of waterfilling of pore space ( $H_w$ ): 1 - Dictyonema argillite (Maardu deposit, Estonia); 2 - pyritic sandstone (Maardu deposit); 3 - pyrrhotine-cubanite ore (Talnakh deposit, Krasnoyarsk District, Russia)

Таблица 4. Влажность и кинетические константы скоростей сорбции кислорода при  $t = +25$  °С проб диктиономовых аргиллитов и вмещающих их пород северо-западной Эстонии  
 Table 4. Humidity and Kinetic Constants of the Oxygen Sorption Speed of Dictyonema Argillites and Rocks from Northwest Estonia at  $t = +25$  °C

Место отбора Sampling point	Кол-во проб Number of samples	Показатель Parameter	Влажность $W$ , % Humidity $W$ , %	Коэффициент впитывания пор Coefficient of water filling of pore space $H_w$	Скорость сорбции кислорода при $C = 1,0 \text{ cm}^3 \text{ M}^{-2} \text{ Ч}^{-1}$ Oxygen sorption speed; $C = 1.0 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	
					$K_s$	$\bar{U}_s$
Диктиономовые аргиллиты / Dictyonema argillites						
Скв. (borehole) Д-170	21	$X_{\min} - X_{\max}$ $X_{\text{mean}} \pm \sigma$ $V_0$ , %	9,8-17,3 13,3 ± 1,53 11,5	0,22-0,41 0,32 ± 0,04 12,4	6,25-19,01 11,70 ± 3,23 27,3	3,24-11,15 5,76 ± 1,74 30,2
Скв. (borehole) Д-21	18	$X_{\min} - X_{\max}$ $X_{\text{mean}} \pm \sigma$ $V_0$ , %	2,23-4,08 3,10 ± 0,62 20,0	0,03-0,08 0,06 ± 0,01 16,7	0,18-3,59 1,17 ± 0,68 58,1	0,72-3,11 1,36 ± 0,63 46,3
Скв. (borehole) Д-191А	11	$X_{\min} - X_{\max}$ $X_{\text{mean}} \pm \sigma$ $V_0$ , %	7,94-15,38 11,08 ± 2,56 23,1	0,18-0,34 0,25 ± 0,06 24,0	4,57-25,15 8,56 ± 6,06 70,8	3,73-7,51 5,27 ± 1,41 33,0
Скв. (borehole) Д-66	12	$X_{\min} - X_{\max}$ $X_{\text{mean}} \pm \sigma$ $V_0$ , %	10,02-17,22 14,61 ± 2,10 14,4	0,28-0,45 0,36 ± 0,05 13,9	34,20-66,29 54,16 ± 8,85 16,3	16,78-25,53 20,33 ± 2,54 12,5
Котлован под фундамент на холме Тынисмяги, Таллинн Groundwork hollow at Tomismägi, Tallinn	9	$X_{\min} - X_{\max}$ $X_{\text{mean}} \pm \sigma$ $V_0$ , %	3,86-9,01 5,53 ± 1,87 33,8	0,08-0,20 0,11 ± 0,04 36,4	4,92-7,84 6,93 ± 1,89 27,3	0,47-2,80 1,25 ± 0,71 56,8
Карьер Маарду, западный забой 4-го участка Maardu pit, western face of the 4th district	11	$X_{\min} - X_{\max}$ $X_{\text{mean}} \pm \sigma$ $V_0$ , %	1,70-8,06 5,76 ± 1,79 31,1	0,03-0,18 0,12 ± 0,04 33,3	0,86-10,78 6,52 ± 3,21 49,2	1,39-3,45 2,42 ± 0,74 30,6

Таблица 4. Влажность и кинетические константы скоростей сорбции кислорода при  $t = +25$  °С проб диктиономовых аргиллитов и вмещающих их пород северо-западной Эстонии (окончание)

Table 4. Humidity and Kinetic Constants of the Oxygen Sorption Speed of Dictyonema Argillites and Rocks from Northwest Estonia

at  $t = +25$  °C (end)

Место отбора Sampling point	Кол-во проб Number of samples	Показатель Parameter	Влажность W, %	Коэффициент заполнения пор влагой Coefficient of waterfilling of pore space $H_w$	Скорость сорбции кислорода при $C = 1,0 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ ч}^{-1}$ Oxygen sorption speed; $C = 1,0 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	
					$K_s$	$\bar{U}_s$
Диктиономовые аргиллиты / Dictyonema argillites						
Карьер Маарду, восточный забой 4-го участка Maardu pit, eastern face of the 4th district	11	$X_{\min} - X_{\max}$	5,11-13,72	0,10-0,32	3,62-17,34	3,36-5,87
		$X_{\text{mean}} \pm \sigma$ $V_6, \%$	9,42 $\pm$ 2,53 26,9	0,21 $\pm$ 0,10 47,6	8,69 $\pm$ 4,56 52,5	4,27 $\pm$ 0,63 14,8
Глауконитовые песчаники в кровле пласта аргиллитов / Glaucconitic sandstone in the roof of the argillite stratum						
Скв. (borehole) Д-170	1	$\bar{X}$	11,8	0,37	3,33	1,56
Скв. (borehole) Д-191А	1	$X$	20,0	0,53	0,57	0,57
Карьер Маарду, западный забой 4-го участка Maardu pit, western face of the 4th district	1	$X$	9,26	0,21	4,47	0,60
Слой пиритизированного песчаника, подстилающий пласт аргиллита Pyritic sandstone layer subjacent to the argillite stratum						
Скв. (borehole) Д-170	1	$\bar{X}$	7,2	0,12	3,30	4,49
Котлован под фундамент на холме Тынисмяги, Таллинн Groundwork hollow at Tonismägi, Tallinn	1	$X$	1,38	0,06	12,68	2,45
Карьер Маарду, западный забой 4-го участка Maardu pit, western face of the 4th district	1	$X$	0,46	0,01	33,2	2,30



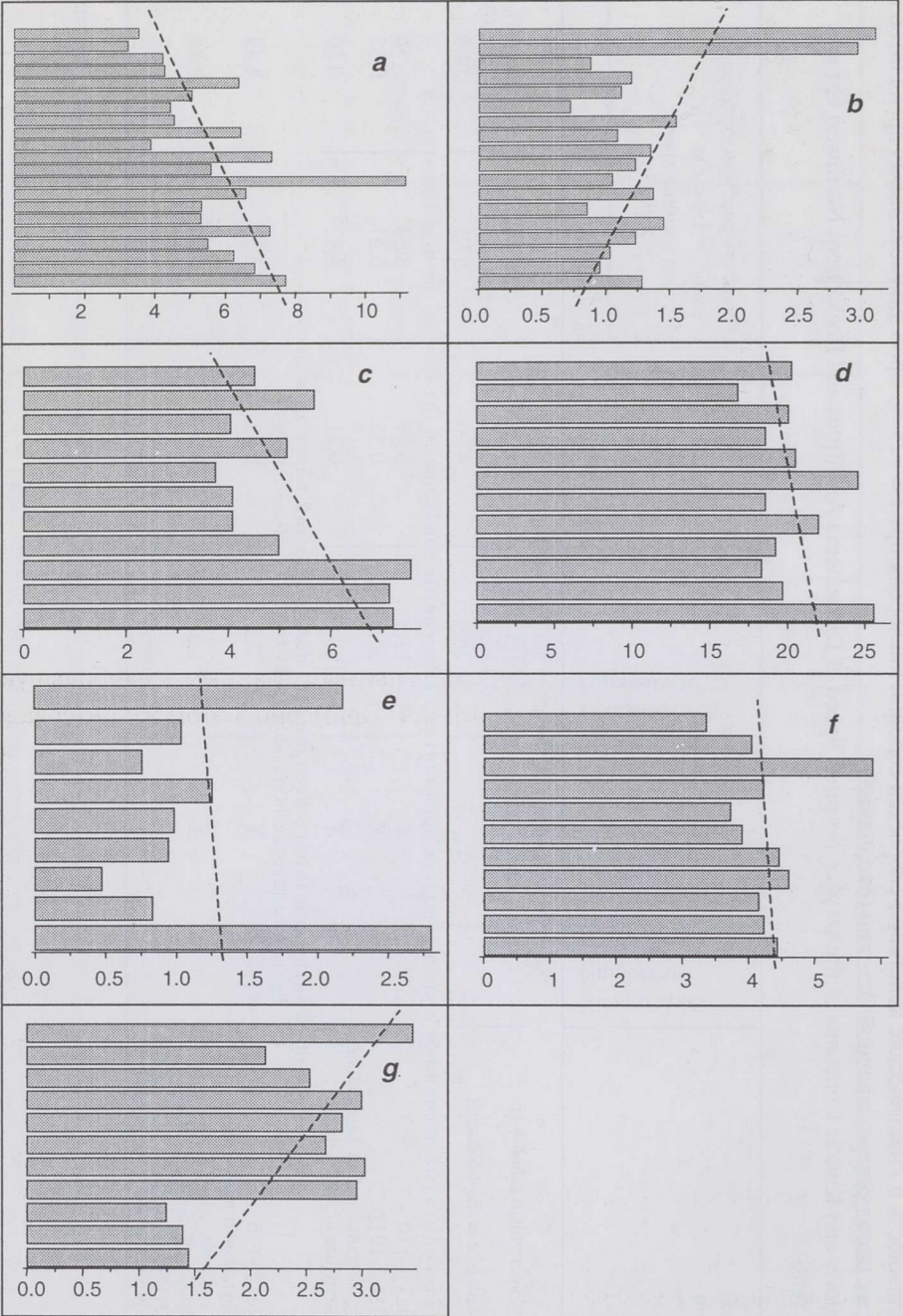


Рис. 4. Распределение величин кинетических констант скорости сорбции  $O_2$  ( $\bar{U}_s$ ,  $\text{см}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) по мощности пласта диктионемовых аргиллитов и графики линейной регрессии  $\bar{U}_s$  (пунктирная линия): *a* – скв. Д-170, *b* – скв. Д-21, *c* – скв. Д-191А, *d* – скв. Д-66, *e* – котлован под фундамент на холме Тынисмяги, Таллинн, *f* – карьер Маарду, западный забой 4-го участка, *g* – карьер Маарду, восточный забой 4-го участка. Нумерация образцов снизу вверх

Fig. 4. Distribution of kinetic constants of oxygen sorption speed  $\bar{U}_s$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) along the thickness of Dictyonema argillite stratum, and linear regression graphs for  $\bar{U}_s$  (dotted line): *a* - borehole Д-170, *b* - borehole Д-21, *c* - borehole Д-191А, *d* - borehole Д-66, *e* - groundwork hollow at Tõnismägi, Tallinn, *f* - Maardu pit, western face of the 4th district, *g* - Maardu pit, eastern face of the 4th district

Безразмерный показатель степени заполнения пустот влагой рассчитывается по формуле:

$$H_w = \delta \gamma_1 W^r [\gamma_2 (\gamma_1 - \delta) (100 - W^r)]^{-1}, \quad (2)$$

где  $W^r$  – рабочая влажность материала, масс. %;

$\gamma_1$  – кажущаяся плотность материала,  $\text{г}/\text{см}^3$  или  $\text{т}/\text{м}^3$ ;

$\gamma_2$  – плотность смачивающей жидкости,  $\text{г}/\text{см}^3$  или  $\text{т}/\text{м}^3$ ;

$\delta$  – насыпная плотность материала,  $\text{г}/\text{см}^3$  или  $\text{т}/\text{м}^3$  [40, 45, 47, 49].

Судя по малочисленным пока опытным данным, наибольшую активность ДА имеют при  $H_w \cong 0,1-0,4$ . Примерно в этом же интервале значений  $H_w$  сыпучие материалы оказывают наименьшее аэродинамическое сопротивление фильтрации воздуха через них [53].

В 50-е годы исследованиями проф. В. С. Веселовского в ИГД им. А. А. Скочинского было установлено, что зависимость величины кинетической константы скорости сорбции кислорода  $\bar{U}_s$  углей от температуры подчиняется уравнению [52]:

$$\bar{U}_{s_2} = \bar{U}_{s_1} \xi^{0,1\Delta t} \quad (\text{см}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}), \quad (3)$$

где  $\xi$  – температурный коэффициент кратности увеличения  $\bar{U}_s$  при повышении температуры материала на каждые  $10^\circ\text{C}$ ;

$\Delta t = t_2 - t_1$  – разность температур,  $^\circ\text{C}$ .

Применение методики ИГД им. А. А. Скочинского для исследования пожароопасности сульфидных руд в 60–70-е гг. и диктионемовых аргиллитов в 80-е гг. показало, что эта формула отражает общую для различных материалов зависимость ускорения процесса окисления от повышения температуры [8, 42, 44-52, 55-59].

Среди температурных коэффициентов  $\xi$  для аргиллитов, углей, горных пород и сульфидных руд разных месторождений (табл. 5)  $\xi$  ДА и пиритизированного песчаника из месторождения Маарду наиболее высокие. Следовательно, при накоплении тепла и доступе воздуха процессы самонагревания в скоплениях ДА будут быстро развиваться и

приводить к возникновению очагов пожара. Это и наблюдалось в отвалах карьера Маарду [25, 35, 36, 50].

Химическая активность  $\bar{U}_s$  распределяется по мощности пласта ДА неравномерно и варьирует по разрезу в довольно широких пределах (рис. 4). Тенденция  $U_s$  к возрастанию от кровли пласта к подошве наблюдается в ~71 % случаев, обратная – только в ~29 % случаев. По-видимому, это обусловлено некими пока не выясненными локальными особенностями развития процесса формирования пласта ДА и перекрывающих их пород.

Аналогичные явления один из авторов данной статьи неоднократно наблюдал раньше при исследовании химической активности пластов углей Норильских месторождений на Таймыре. Там угли из одного и того же слоя или пласта в местах, где они были перекрыты глинистыми породами, у кровли часто оказывались более активными по отношению к кислороду воздуха, чем ниже. Показатели активности  $U_s$  у тех же углей на том же горизонте пласта или слоя были гораздо ниже, особенно на контакте с поверхностью перерыва осадконакопления и на некотором расстоянии от него, а также в местах, где они были перекрыты песчаниками или подвергнуты локальному размыву. Видимо, кинетические константы скоростей сорбции  $O_2$  углистых пород отражают также степень, в которой, в соответствии с ритмами осадконакопления, они подвергались окислению в ходе накопления и захоронения органического материала (как в пласте в целом, так и в отдельных его слоях), а также в течение последующего времени.

Можно предположить, что по аналогии с углями аргиллиты, образовавшиеся при медленном накоплении органического осадка, в окислительной среде будут менее активны, чем в восстановительной. В одинаковых окислительных или восстановительных условиях при быстром накоплении осадка пласта относительная разница активности его разных слоев может оказаться менее значительной, чем при медленном. Вполне можно ожидать, что активность по отношению к кислороду у кровли слоя/пласта будет относительно выше, если он был перекрыт плотными глинистыми осадками без перерыва в осадконакоплении (что обеспечило сохранение восстановительных условий среды), чем, если бы он был перекрыт песчаниками, которые этого не обеспечивали. Перерывы в осадконакоплении или размывы пласта ДА, открывавшие на некоторое время доступ к нему кислорода, должны отражаться на профиле активности  $\bar{U}_s$  пласта/слоя как горизонты с менее или более резко пониженной активностью к кислороду атмосферы.

Таблица 5. Температурные коэффициенты  $\xi_{\sigma}$  активации окисления аргиллитов и сульфидных руд из разных месторожденийTable 5. Temperature Coefficients of Oxidation Activation  $\xi_{\sigma}$  of Argillites and Sulfide Ores from Various Deposits

Порода или руда Rock or ore	Месторождение Deposit	Температурный коэффициент Temperature coefficient $\xi_{\sigma}$	Реферируемый источник References
Каменный уголь / Mineral coal	Усредненный Average	1,29	39
Бурый уголь / Brown coal	То же / The same	1,44	39
Диктионемовые аргиллиты Dictyonema argillites, $A^d = 82.8\%$	Маарду, Эстония Maardu, Estonia	1,79	8
Аргиллиты / Argillites, $A^d = 84.85\%$	Новиково, о. Сахалин, Россия Novikovo, Sakhalin island, Russia	1,29	51
Аргиллиты / Argillites, $A^d = 81.3\%$	То же / The same	1,52	51
Аргиллиты / Argillites, $A^d = 13.0\%$	"	1,47	51
Аргиллиты / Argillites, $A^d = 10.15\%$	"	1,70	51
Пиритизированный песчаник Pyritic sandstone, $FeS_2 = 31.2\%$	Маарду, Эстония Maardu, Estonia	1,87	8
Пирит / Pyrite $FeS_2$	Калагуй, Армения Kalaguy, Armenia	1,31	49
Пирит-халькопиритовая руда Py-Cp sulfide ores	Кафан, Армения Kafan, Armenia	1,34	49
Арсенопирит / Arsenopyrite $FeAsS$	"	1,51	49
Пентландит-халькопиритовые руды Pnt-Cp sulfide ores	Талнах, Россия Talnahk, Russia	$1,51 \pm 0,09$	49
Кубанит-халькопиритовые руды / Sub-Cp sulfide ores	То же / The same	$1,34 \pm 0,20$	49
Кубанит-пирротитовые руды / Sub-Po sulfide ores	"	$1,48 \pm 0,33$	49
Халькопирит-пирротитовые руды / Cp-Po sulfide ores	"	$1,39 \pm 0,16$	49

Таблица 6, Классификация полезных ископаемых и горных пород по степени потенциальной склонности к самовозгоранию  
 Table 6, Classification of Minerals and Rocks According to Their Potential Tendency to Self-Ingition

Степень склонности к самовозгоранию Tendency to spontaneous ignition	Кинетическая константа скорости сорбции кислорода Cinetic constants of oxygen sorbtion speed $\bar{U}_s$ , $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ [34, 41, 43-44]
Не самовозгораются Non-combustible	<0,2
Мало склонные самовозгораться Low	0,2–1,2
Склонные самовозгораться Average	1,2–6,0
Весьма склонные самовозгораться High	>6,0

Сравнивая данные о скорости сорбции кислорода ДА (табл. 4) с классификацией склонности к самовозгоранию полезных ископаемых и горных пород по показателю  $\bar{U}_s$  [34] (табл. 6), можно прийти к выводу, что по химической активности по отношению к кислороду воздуха ДА из северо-западной и северной Эстонии следует отнести к породам склонным к самовозгоранию ( $\bar{U}_s = 1,2\text{--}6,0 \text{ cm}^3\text{m}^{-2}\text{ch}^{-1}$ ) и к породам весьма склонным ( $\bar{U}_s \geq 6,0 \text{ cm}^3\text{m}^{-2}\text{ch}^{-1}$ ) к самовозгоранию [35].

Их чрезвычайно высокая пожароопасность подчеркивается ещё и тем, что активности  $\bar{U}_s$  и  $K_s$  у ДА на северо-западе оказались в 1,5–8 раз выше, чем на Маардуском фосфоритовом карьере, где они часто самонагревались в отвалах до температуры самовозгорания (возникло до 15 очагов на 1·106 т/год добытого ДА) [24, 26, 35]. Наивысшую среднюю активность показали ДА из скв. Д-66, расположенной в Палдиски-Псковской зоне разломов. Их средняя кинетическая константа скорости сорбции  $\text{O}_2$  за первые 24 ч опыта ( $K_s$ ) достигла  $54,16 \text{ cm}^3\text{m}^{-2}\text{ch}^{-1}$ , а за 250 ч ( $\bar{U}_s$ ) –  $20,33 \text{ cm}^3\text{m}^{-2}\text{ch}^{-1}$ . Максимальная активность отдельных проб из этой скважины была ещё выше. По своей исключительной величине ( $K_s = 66,29$  и  $\bar{U}_s = 25,53 \text{ cm}^3\text{m}^{-2}\text{ch}^{-1}$ ) эти показатели уникальны.

Отметим, что Г. Л. Стадников обнаружил у углистых аргиллитов из угольных месторождений Воркуты повышенную реакционную способность – как правило, около геологических нарушений и в зонах смятия [60]. Возможно, этими же причинами можно объяснить появление исключительно высокой активности ДА именно в скв. Д-66, пройденной в зоне разломов. Следует отметить, что химическая активность ДА по отношению к кислороду воздуха повышалась по мере роста содержания органического вещества в пласте с востока на запад.

Пиритизированные песчаники из карьера Маарду имели  $\bar{U}_s = 2,30 \text{ см}^3 \text{ м}^{-2} \text{ ч}^{-1}$ , из котлована под здание Национальной библиотеки на холме Тынисмяги в Таллинне –  $2,45 \text{ см}^3 \text{ м}^{-2} \text{ ч}^{-1}$  и из скважины Д-170 на мысе Пыясаспеа на северо-западе Эстонии –  $4,49 \text{ см}^3 \text{ м}^{-2} \text{ ч}^{-1}$ . Таким образом, химическая активность пиритизированного песчаника тоже увеличивается на запад от Маарду соответственно росту мощности содержания органического вещества в пласте ДА и его общей активности по отношению к кислороду. В первые сутки окисления (контакта с воздухом) кинетическая константа скорости сорбции кислорода  $K_s$  может быть очень высокой. В пробе, отобранной из котлована на холме Тынисмяги, она достигала 12,68, а в пробе из западного забоя 4-го участка карьера Маарду – 33,2  $\text{см}^3 \text{ м}^{-2} \text{ ч}^{-1}$  (таблицы 4 и 5). По величине показателей  $\bar{U}_s$  пиритизированные песчаники относятся к породам склонным и весьма склонным к самовозгоранию. Роль пирита в процессах самонагрева и самовозгорания диктионемовых аргиллитов в настоящей статье не рассматривается, поскольку это самостоятельная сложная проблема, требующая отдельного рассмотрения.

Как показывает опыт, любые горные породы и промышленные материалы, даже негорючие, в той или иной мере сорбируют из атмосферы кислород при выветривании и окислении [8, 42, 43, 49, 61, 62]. глауконитовые песчаники сорбируют кислород из атмосферы весьма активно. Их показатель  $\bar{U}_s$  колебался от 0,57 до 1,56, а  $K_s$  – от 0,57 до  $4,47 \text{ см}^3 \text{ м}^{-2} \text{ ч}^{-1}$ .

Показатели  $\bar{U}_s$  для негорючих горных пород и материалов можно использовать не только для расчета и прогнозирования потерь кислорода в атмосфере горных выработок и закрытых помещениях, но и при оценке общих кислородных балансов атмосферы. например, рассчитано, что отвалы карьера Маарду, в которых к моменту закрытия рудника было захоронено около 71,7 млн. т ДА и около 32,9 млн. т глауконитового песчаника, ориентировочно могут за год поглотить из атмосферы около 520 350 т кислорода [63]. Примерно такое же количество расходуется для сжигания топлива на Эстонской ТЭС (мощность 1610 МВт) за четыре месяца.

## Выводы

- В соответствии с классификацией, приведенной в табл. 6, диктионемовые аргиллиты геохимической зоны I (скважины Д-170 и Д-191) следует отнести к породам склонным и весьма склонным к самовозгоранию ( $\bar{U}_s$  3,24–11,13  $\text{см}^3 \text{ м}^{-2} \text{ ч}^{-1}$ ); геохимической зоны II (карьер Маарду) – к склонным к самовозгоранию ( $\bar{U}_s$  1,39–5,87  $\text{см}^3 \text{ м}^{-2} \text{ ч}^{-1}$ ) и диктионемовые аргиллиты из зоны Палдиски-

Псковского разлома (скв. Д-66 на границе I и II геохимических зон) – к весьма склонным к самовозгоранию ( $\bar{U}_s$  16,78–25,53 см<sup>3</sup>м<sup>-2</sup>ч<sup>-1</sup>). (Данные по скв. Д-21 и по котловану под фундамент здания Национальной библиотеки на холме Тынисмяги в Таллинне не приняты во внимание из-за выветрелости материала проб.)

- Если при строительных или горных работах на Северо-западе Эстонии вскрывается пласт диктионемовых аргиллитов, следует иметь в виду их исключительно высокую пожароопасность и принимать меры по предупреждению самовозгорания.
- По разрезу пласта ДА за редкими исключениями наблюдается тенденция увеличения интенсивности поглощения кислорода от кровли к почве.
- Активность аргиллита по отношению к кислороду воздуха прямо пропорциональна содержанию в нем органического вещества. В выветрелых аргиллитах эта зависимость бывает обратной.
- Содержание органического вещества в ДА равномерно увеличивается к западу от карьера Маарду (14,7–15 %) и достигает максимума в скважинах Д-170 и Д-21 (18–19,2 %) у мыса Пыясаспеа. Теплотворная способность ДА тоже возрастает в западном направлении – от 5028 до 5937 кДж/кг. Пористость ДА варьирует от 5,8 до 10,1 %. В ДА северо-запада Эстонии существенно превышают кларк осадочных пород содержания следующих элементов: Мо (до 188,1 г/т), U (до 133,7 г/т) и Pb (до 1251,9 г.); в пиритизированных песчаниках – Pb (до 283 г/т), Y (до 156 г/т) и Mo (до 81 г/т).

## COMPOSITION AND SPONTANEOUS IGNITION TENDENCY OF DICTYONEMA ARGILLITES OF NORTHWEST ESTONIA

A.-T. PIHLAK, O. MOROZOV

### Summary

The paper reports data on spontaneous combustion of Dictyonema argillites in Northwest Estonia. Until today these problems had not been studied with contemporary methods. Some facts about burning of alum shale in the slope debris under the glint terrace in Southwest Estonia and in the embankment on the Pakri Island and near the town of Paldiski are known from the 19th and 20th centuries. The reasons of these fires were not found out. Careless handling of fire as well as spontaneous combustion were suspected.

The stratum of Dictyonema argillite O<sub>1</sub>pKT (Termadoc) stretches as a 120 km-wide stripe along Estonia's northern coast from Hiiumaa to Narva and goes in

Leningrad district up to Lake Laadoga (Fig. 1). The minimum thickness of the stratum in Narva amounts to some twenty or thirty centimetres. The stratum turns thicker towards the West, reaching its maximum – 7 m near the Cape of Põõsaspea in Northwest Estonia. *Dictyonema argillite* outcrops are found on limestone bank river vallies crossing it. *Dictyonema argillite* supplies in Estonia amount to 62.3 mlrd tons whereas 4.1 mlrd tons in the area with best prospects in Northwest Estonia.

*Dictyonema argillite* is covered by strata of glauconite clay and limestone, in some places also by slate clay (shales) from the Varangu formation. Bedrock consists of the stratum of pyritic detrital sandstone amounting up to 25 cm. Under this stratum there are sandstones from the Kallavere formation in the lower part of which valves of brachiopods *Obolus* can be found. In *Maardu* quarry *obolus-conglomerate* was mined from these sandstones to produce phosphate fertilizers.

As *Dictyonema argillite* is found in the rocks covering *obolus-phosphorite* ore, it was discarded into the dump together with other cover rocks. Argillite, containing 6-22 % of organic substances and 0.47-11.1 % of pyrite oxidised and self-combusted by the agency of aerial oxygen (up to 15 new burning places per every million ton of mined argillite a year) polluting air, surface- and groundwater with burning and leaching products and destroying forest planted on recultivated spoil heaps. This is why any open mining of *obolus-phosphorites* was stopped in Estonia until technology for effective utilising of *Dictyonema shale* is worked out.

*Dictyonema argillite* is a fuel of low calorific value due to its high ash content (78.3-82.8 %) but in some places it contains some elements like Mo, V, U, Re, etc. in higher concentrations than usual. In 1946-1952 uranium was produced from *Dictyonema argillite* in Sillamäe Metallurgical Plant in Northeast Estonia. The production was stopped as uranium content of the ore was low (260-270 g/t on the average) and due to lack of effective technology the production was not efficient. When richer fuel and metal deposits will be exhausted in the future and more perfect methods for processing argillite worked out, argillite might find rational usage. Thus, the problems of self-ignition of argillite and prevention of mine fires are closely connected with the problems of operating phosphorite deposits and processing argillites.

Figure 1 shows the locations of boreholes D-170, D-21, D-191 and D-66 in Northwest Estonia and the sampling sites in *Maardu* quarry and Tallinn. Table 1 gives mean results of technical analyses of argillite in sampling sites and Table 2 mean results of ash analyses. These different samples will be compared. The results show a comparatively even composition of argillite on the whole observed territory but the decrease in its ash content ( $A^d$ ) from the East to the West (82.8 % in *Maardu* quarry, and 78.3 % in the borehole D-21) is clearly noticeable. As the thickness of the argillite stratum increases in the same direction, the average content of organic substance also rises from 14.7 to 19.2 %, calorific value from 5.03 to 5.94 MJ/kg, and pyrite content ( $FeS_2$ ) from 3.98 to 5.99 % (Table 2). Ash analyses (Table 2) show very high stability of the contents. In outline, contents of U, Mo, Pb, Sr and Y in argillite also increase in the same direction from 1.5 to 4.8 times. In the borehole D-191A mean contents of Mo, Pb and U in argillite stratum amounted to  $188.1 \pm 49.2$ ,  $151.9 \pm 23.5$ , and  $133.7 \pm 28.5$  g/t, respectively. Rb and Th contents were even in all the places and did not exceed Clarke.



Determination of the activity of Dictyonema argillite, glauconite and pyritic sandstone in relation to aerial oxygen was carried out in the laboratory of the Institute of Chemical Physics and Biophysics using the method worked out at A. A. Skotschinski Mining Institute of the Academy of Sciences of the USSR. For determining the activity freshly refined Dictyonema argillite fraction – 2.5 + 1 mm was used. Activity is expressed by the kinetic constant of oxygen sorption speed with O<sub>2</sub> concentration  $C = 1$  within the period of time from 50 to 250 hours from the beginning of the experiment ( $U_s$ , cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h), or in the case of express method – during the first 24 hours of the experiment ( $K_s$ , cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h) at a constant temperature +25 °C and saturated air humidity. At least every 24, 48 or 72 hours, air samples were taken from sorption containers and analysed on chromatograph *Gasohrom-3101* to determine the content of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. Containers were blown through with fresh air and made hermetical. Constants were calculated using formula (I) (Fig. 2).

Table 4 gives the data on mean activities of the argillite stratum  $U_s$  and  $K_s$  in Northwest Estonian artesian wells and outcrops, humidity of samples ( $W'$ , %), and coefficients of filling the pores with water ( $H_w$ ). Table 4 shows changing of the argillite activity ( $U_s$ ) in boreholes as well as on outcrops. It can be noticed that indicators  $K_s$  are on the average  $2.5 \pm 1.4$  times higher than  $U_s$ . It means that during the first 24 hours of oxidising argillite samples absorb O<sub>2</sub> from the air more intensively than during the next 200 hours.

Along the section of the stratum the activity of argillite is changing but it increases predominantly (~71 %) from upside downwards (Fig. 4). Mean activities of the argillite stratum  $U_s$  in the boreholes D-170 and D-191A of the geochemical zone I were  $5.76 \pm 1.74$  and  $5.27 \pm 1.41$  cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h, respectively. The mean activity of the samples from the borehole D-21 was low:  $U_s = 1.36 \pm 0.63$  cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h, because the drill core where the samples were taken from was not fresh. It had weathered and become dry during several months of preserving and therefore lost its original activity.

The mean activities of the argillite samples taken from eastern and western working faces of *Maardu* quarry in the geochemical zone II amounted to  $4.27 \pm 0.63$  and  $2.42 \pm 0.74$  cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h. Argillite samples from the foundation trench of the National Library at Tõnismägi had already naturally weathered. Their mean activity  $U_s$  amounted to  $1.25 \pm 0.71$  cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h. These data indicate that in the geochemical zone I in Northwest Estonia where argillite stratum is the thickest and its organic substance content the highest, the activity of argillite in relation to aerial oxygen is higher than in the geochemical zone II where the stratum is thinner and contains less organic substance.

Shale from the borehole D-66 on the border of geochemical zones I and II in the belt of geological faults is an exception. Argillite activity  $U_s$  in this borehole is  $20.33 \pm 2.54$  cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h, which is extremely high. It has been noticed that in coalmines near geological drops coal as well as argillites react with oxygen more quickly than elsewhere (G. Stadnikov). Argillites in Northwest Estonia belong to the rocks with average ( $U_s = 1.2-6.0$  cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h) or high ( $U_s > 6.0$  cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h) tendency to self-ignition (Table 6).

The activity of pyritic sandstone lying in the bedrock of the argillite stratum fluctuates from 2.3 to 4.49 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h and has average tendency to self-ignition.

Glauconite sandstones do not burn but also absorb oxygen from the air:  $U_s = 0.57-1.56 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ .

Activity of mineral resources and rocks including argillites and pyrite in relation to oxygen depends to a great extent on their humidity  $W'$  in the spoil heap expressed by coefficient of filling of the pores with water  $H_w$  (Formula 2). Their activity is maximal when  $H_w = 0.1-0.4$  (Fig. 3).

Dependence of the activity of materials  $U_s$  on temperature is expressed by the Formula (3). Temperature coefficient  $\xi$  shows how many times  $U_s$  increases with the temperature rise for every 10 °C. Dictyonema argillite  $\xi = 1.79$ , pyritic sandstone  $\xi = 1.97$  (Table 5).

Oxygen sorption constants  $U_s$  of rocks and industrial materials are universal indicators that can be used not only for estimating their self-ignition but also for prognosticating the speed of temperature rise while making calculations for burning places. They can also be used in making calculations of atmospheric oxygen balance for ship holds, closed rooms and mine passages.

The research carried out proved extremely high tendency of Dictyonema argillite from Northwest Estonia to self-ignition. Thus the hypothesis of the observers of the last century proved right: argillite fires noticed in slope debris and embankments under the glint terrace bank in several places of Northwest Estonia were burnings caused by its natural self-ignition. This is why in carrying out any construction or mining work in Northwest Estonia where Dictyonema argillite will be opened or mined one must be very careful and take measures to prevent its self-ignition.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Rõõmusoks A.* Eesti aluspõhja geoloogia. - Tallinn, 1983. P. 223 [на эстонском языке].
2. *Heinsalu H., Raudsepp R.* Some aspects of the Thermadoc in Estonia // Bull. of the Geological Survey of Estonia. 1996. Vol. 6, No. 1. P. 25-32.
3. *Pukkonen E. M.* Major and minor elements in Estonian graptolite argillite // Oil Shale. 1989. Vol. 6, No. 1. P. 11-18 [in Russian].
4. *Курбатов Л. М.* О радиоактивности диктионемовых сланцев // Химия твердого топлива. 1936. Т. 7. С. 94-98.
5. Месторождения горючих сланцев мира / ред. Череповский. – М., 1988.
6. *Киррет О. Г., Поликарпов Н. Л., Луковская Н. Л., Валдек Р. Г., Эйзен Ю. И.* О составе и свойствах диктионемового сланца месторождения Маарду ЭССР // Изв. АН ЭССР. Сер. техн. и физ.-мат. наук. 1957. Т. 6, № 2.
7. *Кивимяги Э. К., Малдрэ Х. Н., Мустъяги В. П., Ныммсалу В. Р., Тээдумяэ А. В.* Геологическая характеристика нижнеордовикской полезной толщи в Эстонии / НТО УГСМ ЭССР. – Таллинн, 1968.
8. *Pihlak A.* Spontaneous ignition tendency of the Dictyonema slate of the Estonian phosphorite deposits // Oil Shale. 1984. Vol. 1, No. 3. P. 251-264 [in Russian].

9. *Pihlak A. A.* Composition and properties of the oil shale occurring in Tõnismägi in Tallinn // *Oil Shale*. 1989. Vol. 6, No. 2. P. 151-159 [in Russian].
10. *Pihlak A. A., Izand D. V.* Composition of the Maardu Dictyonema shale of Estonia and its tendency to self-ignition // *Oil Shale*. 1989. Vol. 6, No. 3. P. 247-258 [in Russian].
11. *Пихлак А. А., Морозов О. В., Изанд Д. В.* Изучение степени склонности диктионемовых аргиллитов Северо-Западной Эстонии к самовозгоранию / НТО ИХБФ АН Эстонии. – Таллинн, 1989.
12. *Кивимяги Э. К., Тээдумяэ А. В., Хэйнсалу Х. Н., Мустыйги В. П.* Техническая характеристика и геолого-экономическая оценка вскрышных пород месторождения Тоолсе. Т. 1 / НТО УГСМ ЭССР. – Таллинн, 1970.
13. *Пязок Р.* Эффективность термической переработки эстонского фосфорита / Эстонский Институт Экономики ТТУ. – Таллинн, 1998.
14. *Kirret O., Gerassimov N., Tikk A.* Diktüoneemakiltkivi termilisest lagundamisest // *Tead. Tehn. Kogumik*. 1948. nr. 10. Lk. 47-59. Tallinn [на эстонском языке].
15. *Pihlak A. A., Maremäe E. J., Jalakas L. E.* Leaching process of alum shale and limestone from Maardu and Toolse phosphorite quarries (Estonian SSR) // *Oil Shale*. 1985. Vol. 2, No. 2. P. 155-169 [in Russian].
16. *Kirret O., Koch R., Ründal L.* Maardu leiukoha diktüoneemakilda ja temas leiduva kerogeeni keemilisest koostisest // *ENSV TA Toimetised. Tehn. ja füüs.-mat. teaduste seeria*. 1959. K. 8. nr. 4. Lk. 243-255 [на эстонском языке].
17. *Беус А. А., Григорян С. В.* Геохимические методы поисков и разведки полезных ископаемых. – М., 1975.
18. *Виноградов А. П.* Избранные труды. Проблемы геохимии и космохимии. – М.: Наука, 1988. С. 20–90.
19. Геология и полезные ископаемые раквереского фосфоритоносного района / ред. В. Пуура; ИГ ФН ЭССР. – Таллинн : Валгус, 1987.
20. *Pihlak A., Lippmaa E., Maremäe E., Uustalu E.* Leaching study of heavy and radioactive elements present in wastes discarded by an uranium extraction and processing facility // *PECO'93 Programme. CEC Project F12W-CT90-0032. Final Report / Institute of Chemical Physics and Byophysics*. Tallinn, Estonia, 1995.
21. *Althausen M.* Lower Paleozoic (Riphean) metalliferous black shales // *Oil Shale*. 1992. Vol. 9, No. 3. P. 194-207 [in Russian].
22. *Maremäe E.* A problem of complex processing of Estonian alum shale as a raw material for metallurgy // *Oil Shale*. 1989. Vol. 6, No. 1. P. 28-36 [in Russian].
23. *Maremäe E., Johannes I., Ahelik V.* The percolative leaching of alum shale's sulphated ashes // *Oil Shale*. 1991. Vol. 8, No. 2. P. 138-147 [in Russian].
24. *Наумов Б. Е., Бельский П. Г.* Опыт открытой разработки месторождений со вскрышными породами, склонными к самовозгоранию. / Обзорная информ. сер. Горнохимическая промышленность. – М., 1985.

25. Pihlak A., Lippmaa E., Pikkov V. Oxydation of alum shale in quarry dumps - the source of environmental pollution through spontaneous combustion // Problems of Contemporary Ecology. Ecology and Society. Abstracts. Tartu. 1988. P. 108-113 [in Estonian].
26. Пихлак А. А. Гипергенное разложение диктионемового сланца – источник комплексного загрязнения окружающей среды // Проблемы охраны литосферы в СССР. Тезисы семинара. Ч. 1. С. 14–21.
27. Севергин В. Известие о Ревельской дымящей горе // Технологический журнал. Санкт-Петербург. 1808, 5. Ч. 1. С. 157–169.
28. Pander, Christian Heinrich. Beiträge zur Geognosie des Russischen Reiches. - St.-Petersburg, 1830.
29. Helmersen G. V. Über den bituminösen Thonschiefer und ein neues brennbares Gestein der Übergangsformation Estlands, mit Bemerkungen über einige geologische Erscheinungen neuerer Zeit // Bulletin Scientifique publié par l'Académie Impériale de Sciences de St. Petersburg. 1839. 4-5, N100-101. P. 56-73.
30. Eichwald E. Neuer Beitrag zur Geognosie Ehstlands und Finnlands // Beiträge zur Kenntniss des Russischen Reiches und der angrenzenden Länder Asiens. St. Petersburg. Bd. 8. 1843.
31. Micwitz A. Die “brennenden” Schieferlager von Baltischport // Revaler Zeitung, 29. Sept. (12. Okt.) 1909, Nr. 219.
32. Winkler H. V. Eestimaa Geoloogia. 1. Ladelugu. Ürgaegkond. - Tallinn, 1922 [на эстонском языке].
33. Pihlak A. A. Some facts on the history of spontaneous firing studies of Estonian oil shale. The first period 1791-1917 // Oil Shale. 1985. Vol. 2, No. 3. P. 279-288 [in Russian].
34. Маремяэ Э., Пихлак А., Липпмаа Э. О самовозгорании диктионемового сланца и выщелачивании тяжелых металлов из твердых продуктов его горения // Состояние загрязненности окружающей среды Северной Эстонии / АН ЭССР. Таллинн. 1979. P. 74–87.
35. Pihlak A. A comparative study of spontaneous ignition tendency of minerals // Oil Shale. 1984. Vol. 1, No. 4. P. 379-7-387 [in Russian].
36. Pihlak A. A. Critical and permissible temperatures in spontaneous heating of alum shales // Oil Shale. 1986. Vol. 3, No. 2. P. 156-159 [in Russian].
37. Pihlak A., Pikkov V. Spontaneous heating of alum shale and its influence on atmosphere // Human Impact on the Environment of Tallinn. Abstracts. Tallinn, 1991. P. 94-100 [in Estonian].
38. Пихлак А. А., Петерсэль В. Х., Лийвранд Х. И. Подготовка материалов для проектирования опытной установки по переработке аргиллитов месторождения фосфоритов Эстонской ССР / НТО Кейлаской геол. партии УГ СМ ЭССР. – Кейла, 1977.
39. Веселовский В. С., Виноградова Л. П., Орлеанская Г. Л. и др. Методическое руководство по прогнозу и профилактике самовозгорания угля – М., : ИГД им. А. А. Скочинского, 1971.

40. *Веселовский В. С., Виноградова Л. П. и др.* Физические основы самовозгорания угля и руд. – М.: Наука, 1971.
41. *Пихлак А. А.* Методы исследования диктионемового сланца, сланца-кукерсита и горных пород на определение их склонности к самовозгоранию / НТО Управления геологии ЭССР. – Таллинн, 1979.
42. *Пихлак А. А.* О самовозгорании углей, горючих сланцев, торфа и сульфидных руд. Статьи 1, 2 // Изв. высших учебных заведений. Геология и разведка. 1986. № 7, с. 58–68; № 9, с. 65–69.
43. *Васильев В. И., Ильчук Н. Г., Пихлак А. А.* Расчеты изменения содержания кислорода в воздухе закрытых трюмов // Труды ЦНИИМФА. Экономика и эксплуатация морского флота. Вып. 154. Л.: Транспорт, 1972. С. 44–57.
44. *Пихлак А. А., Ильчук Н. Г.* Научные основы профилактики эндогенных пожаров и ухудшения атмосферных условий при добыче и транспортировке сульфидных медно-никелевых руд // Проблемы современной рудничной аэрологии. К 100-летию со дня рождения акад. А. А. Скочинского. М.: Наука, 1974. С. 225–230.
45. *Гендлер С. Г., Пихлак А. А., Смирнов Ю. М., Кулинич С. С.* Исследование тепловыделения от окислительных процессов // Изв. высших учебных заведений. Горный журнал. 1976. № 10. С. 46–48.
46. *Пихлак А. А.* Опыт ориентировочного расчета изменения во времени температуры очагов самонагревания в скоплениях диктионемового сланца на основании данных лабораторных исследований его химической активности по методике ИГД им. А. А. Скочинского / НТО Управления геологии СМ Эстонской ССР Таллинской геологической партии. – Таллинн, 1978.
47. *Андреев С. Е., Товаров В. В., Перов В. А.* Закономерности измельчения и исчисления гранулометрического состава. – М.: Metallurgizdat, 1959.
48. Code of Safe Practice for Bulk Cargoes. Spontaneous Heating and Oxidation and the Related Hazard of the Reduction of Oxygen. Environmental Hazard Resulting from Decrease of the Oxygen Concentration of Atmosphere in a Closed Hold Loadet with Bulc Cargoe. Criteria and method of evaluation / IMCO Subcommittee on Containers and Cargos. 15th Session. DCXV/4©. 10. December 1973. London.
49. *Ильчук Н. Г.* Изучение изменения состава рудничной атмосферы при разработке месторождений сульфидных руд Норильского района : Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – М : ИФЗ им. О. Ю. Шмидта АН СССР, 1973.
50. *Пихлак А. А.* Исследование процессов окисления сульфидных медно-никелевых руд Талнахского рудного узла. Дисс. ... канд. техн. наук. – М. : ИГД им. А. А. Скочинского, 1974.
51. *Исмайылов Р. Т.* Исследования пожароопасности колчеданно-полиметаллических месторождений белоканского рудного поля Азербайджанской ССР. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – М. : ИФЗ им. О. Ю. Шмидта АН СССР, 1977.

52. Веселовский В. С., Виноградова Л. П., Орлеанская Г. Л., Терпагосова Е. А., Одинокова Л. В., Сухова Л. Ф. Прогноз и профилактика эндогенных пожаров. – М.: Наука, 1975.
53. Шашмурин Ю. А. Фильтрационные утечки рудничного воздуха. – Л.: Наука, 1970.
54. Pukkonen E., Rammo M. Distribution of molybdenum and uranium in the Termadoc graptolitic argillite (*Dictyonema* shale) of North-Western Estonia // Bull. of the Geol. Survey of Estonia. 1992. No. 2/1. P. 3–15.
55. Erdmann E. Die Selbstentzündung der Kohle unter besonderer Berücksichtigung der Braunkohle // Brennstoff-Chemie. 1922. N. 17, S. 258-272; N. 18, S. 278-283; N. 19, S. 293-299.
56. Поповкина Л. А., Окунев В. И. Экспериментальное изучение некоторых реакций в твердых фазах, возможных при окислении сульфидов // Труды института Унипромедь. Вып. 3. Свердловск, 1955.
57. Окунев А. И., Поповкина Л. А. Экспериментальное изучение процесса окисления сульфидов термовесовым методом // Цветные металлы. 1959. № 5.
58. Пензимонж И. И. Воспламенение сульфидов тяжелых металлов. – Алма-Ата. : Изд. АН Каз. ССР, 1959.
59. Пихлак А. А. К вопросу выделения сернистого газа при разработке сульфидных медно-никелевых руд // Научные сообщения. Информ. вып. № 74 ИГД им. А. А. Скочинского. М., 1970. С. 118–124.
60. Стадников Г. Л. Самовозгорающиеся угли и породы, их геохимическая характеристика и методы опознавания. – М.: Углетехиздат, 1956.
61. Лидин Г. Д., Пихлак А. А. Ильчук Н. Г., Матвиенко Н. Г. Процессы изменения состава воздуха при добыче, хранении и перевозке сульфидных руд. – М.: АН СССР ИФЗ им. О. Ю. Шмидта, 1972.
62. Яхонтова Л. К., Грудев А. П. Минералогия окисленных руд. Справочное пособие. – М.: Недра, 1987.
63. Pihlak A. Maardu karjääri puistangute ja nende lähiümbruse mõningate objektide praegusest ökoloogilisest seisundist (Aruanne). - Tallinn.: Eesti TA KBFI, 1990 [на эстонском языке].

Presented by Ü. Rudi

Received March 16, 1999