

УДК 533.983 : 553.06

*Каарли УРОВ**, *Велло КАДАРПИК**, *Ада СУМБЕРГ**

О ВЫБОРЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ДЛЯ КЛАССИФИКАЦИИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ И ГРАНИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ ПАРАМЕТРОВ (ОПЫТ КЛАСТЕРНОГО АНАЛИЗА)

Не углубляясь в обсуждение принципов и обоснованности существующих классификаций горючих сланцев [1–15], отметим, что границы отдельных классов или групп сланцев в отношении предельных числовых значений принятых за основу классификации признаков установлены в них более или менее произвольно. При этом, выбирая диагностические показатели и их граничные значения, чаще всего исходят из промышленных критериев, а на генетические особенности сланцев обращают внимание реже [2, 7, 13]. Имеющиеся классификации горючих сланцев широкого распространения не получили.

Тем не менее возможно, что горючие сланцы не образуют по своим характерным свойствам в природе непрерывного ряда, а группируются в некоторых дискретных областях, т.е. существует их определенная «естественная» классификация. Для проверки этого предположения был проведен кластерный анализ горючих сланцев и сланцеподобных пород 44 месторождений и проявлений, а также их разновидностей по 13 существенным признакам. Опыт кластерного анализа каменных углей показал, что это позволяет сгруппировать их по характерным свойствам [16, 17].

Массив исходных данных, составленный на основе результатов собственных исследований и литературных данных, приведен в таблице.

Для кластерного анализа использовали алгоритм факторного анализа (по двум факторам, методом главных компонент), находили факторные нагрузки. Двухмерная проекция начального многомерного пространства позволяет установить характерные группировки рассматриваемых объектов, их распределение по кластерам.

Результат подобной обработки данных (рис. 1) свидетельствует о том, что хотя точки, соответствующие отдельным сланцам, образуют единую полосу, в пределах последней они располагаются в виде сравнительно четко ограниченных областей (группы I—VI). Обстоятельство, что небольшая часть точек располагается вне пределов указанных групп, может быть обусловлено неточностью исходных аналитических данных или малотипичным для горючих сланцев составом соответствующих каустобиолитов. Действительно, сюда, например, относятся во многих отношениях необычный доманиковский сланец Волго-Тиманской провинции, содержащий значительное количество терригенного органического материала гумито-сапропелит Будаговского месторождения, южноафриканский торбанит.

* Eesti Teaduste Akadeemia Keemia Instituut (Институт химии Академии наук Эстонии). 200108 Tallinn, Akadeemia tee 15. Estonia.

Исходные аналитические данные по рассматриваемым горючим сланцам

№ п/п	Горючий сланец	Возраст	OM*, %	v _н ^н (CO ₂)	S _t ^d	Kar**	Элементный состав керогена, %			Выход продуктов полукоксования на кероген, %			Элементный состав смолы полукоксования, %		
							C ₀ ⁰	H ₀ ⁰	S ₀ ⁰	T _{ск} ⁰	W _{ск} ⁰	(sK) _c ⁰	С _t	H _t	S _t
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	Кварторп, Швеция	кембрий-силур	20,0	1,0	5,3	0,016	68,7	7,2	4,5	24,2	7,2	50,9	85,0	9,0	1,6
2	Диктиномовый (Маарду), Эстония	н. ордовик	20,6	0,2	2,5	0,003	70,5	7,4	4,2	16,7	13,6	54,3	83,3	9,3	2,6
3	Диктиномовый (Тоолсе), Эстония	н. ордовик	19,4	0,1	5,9	0,002	69,0	7,6	3,2	9,3	13,9	58,8	83,7	9,0	1,8
4	Курекит, Эстония	ср. ордовик	35,5	18,0	1,7	0,972	77,3	9,8	1,7	65,6	5,4	18,3	83,0	9,9	1,1
5	Туровское, БССР	в. девон	17,2	12,7	2,6	0,300	61,5	9,9	2,5	47,3	11,0	29,1	82,4	11,5	0,8
6	Любанское, БССР	в. девон	11,7	17,2	1,2	0,445	79,6	11,5	3,8	52,5	11,7	18,3	83,7	11,4	2,3
7	Ухтинское, Коми АССР	в. девон	10,6	13,0	0,4	0,277	75,1	7,6	1,9	40,6	7,5	49,0	83,1	9,7	2,5
8	Антрим, США	девон	16,7	0,7	3,2	0,011	58,6	7,1	5,2	22,2	10,2	42,5	83,8	10,6	1,8
9	Вествуд, Шотландия	н. карбон	19,0	3,2	0,7	0,055	77,8	8,1	1,2	43,2	11,6	29,5	85,8	12,6	0,5
10	Эрмело, ЮАР	н. карбон	54,2	1,8	1,0	0,055	79,9	8,8	1,0	34,0	5,8	52,9	86,4	11,7	0,8
11	Кендерльское (кендерльская свита, слой «Калын-Кара»), КазССР	в. карбон	48,4	0,0	0,9	0,0	72,0	7,9	1,0	21,6	6,6	38,0	85,9	10,5	0,7
12	Кендерльское (караунгурская свита), КазССР	н. пермь	21,7	1,9	0,7	0,033	75,6	10,7	1,4	45,9	5,8	20,7	84,7	11,9	0,3
13	Усть-Каменогорское, КазССР	карбон-пермь	22,8	3,2	0,5	0,058	77,6	7,5	1,0	35,6	10,2	28,9	85,0	11,3	0,5
14	Глен Дэвис, Австралия	карбон-пермь	48,4	0,0	0,4	0,0	83,0	10,3	1,0	62,2	1,4	27,8	85,4	11,9	0,5
15	Ирати, Бразилия	карбон-пермь	34,0	1,8	2,0	0,037	68,1	10,3	3,7	40,9	9,8	34,1	87,4	10,2	0,5
16	Отэн, Франция	пермь	19,8	6,5	0,8	0,126	72,4	9,8	3,4	41,4	12,1	35,4	84,9	11,5	0,3
17	Сент-Илер, Франция	пермь	25,3	8,4	2,3	0,192	85,6	8,0	1,1	37,5	5,5	44,3	85,2	11,3	0,5
18	Будаговское (сапропелит), Иркутская обл.	юра	89,2	1,0	0,6	0,118	79,5	10,2	0,7	51,1	1,2	16,1	84,4	11,8	0,2
19	Будаговское (гумито-сапропелит), Иркутская обл.	юра	68,6	2,9	0,5	0,149	71,3	5,7	0,8	7,6	15,2	59,2	85,9	8,4	0,3
20	Воронье-Волосковское, Кировская обл.	юра	20,1	4,6	1,7	0,084	63,0	8,0	6,3	27,6	16,0	37,8	80,4	9,8	6,1
21	Сысольское, Коми АССР	юра	21,4	5,9	3,2	0,115	63,8	8,6	5,8	23,2	16,8	31,6	81,8	9,9	5,3
22	Каширское, Куйбышевская обл.	юра	30,5	11,3	5,0	0,328	67,1	8,0	10,2	39,3	15,7	33,8	79,6	8,9	7,8
23	Киммеридж, Великобритания	юра	59,8	2,5	6,6	0,092	72,4	7,9	8,2	42,6	6,0	33,4	80,9	8,6	6,5
24	Мантуровское, Нижегородская обл.	юра	39,2	3,5	4,6	0,084	60,6	7,9	5,6	30,2	12,9	34,4	80,7	8,3	6,1
25	Общий Сырт (пласт Р ₃ А), Куйбышевская обл.	юра	33,8	10,0	4,5	0,293	61,1	7,6	10,4	34,3	12,1	22,2	77,2	9,0	8,1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
26	Чаганское (верхний пласт), Оренбургская обл.	юра	56,7	7,6	8,3	0,372	68,6	8,0	8,3	43,9	11,5	22,4	78,3	8,6	9,3
27	Яренгское, Коми АССР	юра	76,0	1,6	7,9	0,100	70,4	7,9	5,5	37,5	8,4	34,6	76,9	8,4	8,1
28	Неби-Муса, Иордания	мел	23,9	20,0	3,7	0,430	75,4	10,0	7,0	54,7	5,6	21,6	78,6	9,7	8,5
29	Эфье, Израиль	мел	38,0	6,8	5,1	0,831	64,9	8,0	9,1	31,8	11,3	49,4	79,2	10,0	7,0
30	Байсун, УзССР	н. эоцен	18,8	15,1	3,0	0,410	66,2	7,7	5,3	35,5	13,9	29,7	82,0	10,3	3,7
31	Вост. Чандыр, УзССР	н. эоцен	39,8	6,3	6,6	0,175	68,9	7,7	8,2	26,6	18,3	20,2	79,9	10,0	3,7
32	Вост. Уртабулак, УзССР	н. эоцен	29,7	10,2	6,1	0,276	58,2	6,0	4,1	25,6	4,7	45,5	79,2	9,4	3,8
33	Капали, УзССР	н. эоцен	22,8	14,6	3,2	0,422	68,9	6,9	5,0	27,2	13,2	25,4	81,6	9,8	4,3
34	Култук-Зеварды, УзССР	эоцен	34,9	3,6	1,1	0,081	71,8	9,9	1,3	41,5	9,2	35,8	83,6	11,5	1,3
35	Болтышское, УССР	эоцен	20,6	19,1	0,8	0,675	80,2	10,1	1,5	66,5	7,3	20,6	84,4	11,5	0,7
36	Грин Ривер (Колорадо, Райфл), США	эоцен	19,4	19,0	1,1	0,652	78,3	9,9	1,6	59,3	6,2	11,8	84,7	12,0	0,6
37	Грин Ривер (Юта), США	эоцен	34,5	4,6	2,2	0,106	71,1	7,9	3,0	40,3	15,1	21,2	80,3	10,0	0,9
38	Пирин, Болгария	в. эоцен	19,9	0,5	2,1	0,008	65,2	6,5	2,3	10,5	13,5	58,0	81,3	9,7	3,6
39	Менилитовый, УССР	палеоген	10,8	5,9	0,6	0,099	72,1	8,2	3,5	38,9	27,8	23,1	86,8	12,2	0,5
40	Гурково, Болгария	палеоген	21,0	11,0	0,9	0,094	71,2	9,8	2,0	65,6	9,5	15,3	84,4	12,4	0,4
41	Мэсот, Таиланд	неоген	39,5	0,2	0,2	0,004	67,9	10,4	3,7	53,4	10,6	28,4	85,1	12,4	0,4
42	Тремембе-Таубате (листовой сланец), Бразилия	неоген	17,4	0,3	0,3	0,005	53,9	9,0	5,2	23,0	22,4	39,1	85,7	11,5	0,6
43	Тремембе-Таубате (кусковой сланец)	неоген	21,2	3,4	0,5	0,066	73,7	9,9	2,4	36,8	16,0	27,8	85,4	12,2	0,6
44	Фушунь, Китай	неоген													

* Условная органическая масса $[100 - A^d - (CO_2)_M^d]$.

** $Kar = [56/44(CO_2)_M^d] \cdot [A^d - 56/44(CO_2)_M^d]$ и характеризует степень карбонатности минеральной части сланца.

На крайних участках полосы, ограничивающей преобладающую часть рассмотренных сланцев, из горючих сланцев Эстонии располагаются, с одной стороны, кукерсит (группа 1), а с другой — диктионемовый сланец (группа VI). В одной группе с последним находятся также кембрийский сланец Швеции и менилитовый сланец Карпат, т. е. здесь сосредоточены т. н. черные сланцы. В связи с этим следует отметить, что геологический возраст сланца в данном случае заметной роли не играет: во всех группах имеются сланцы самого различного возраста.

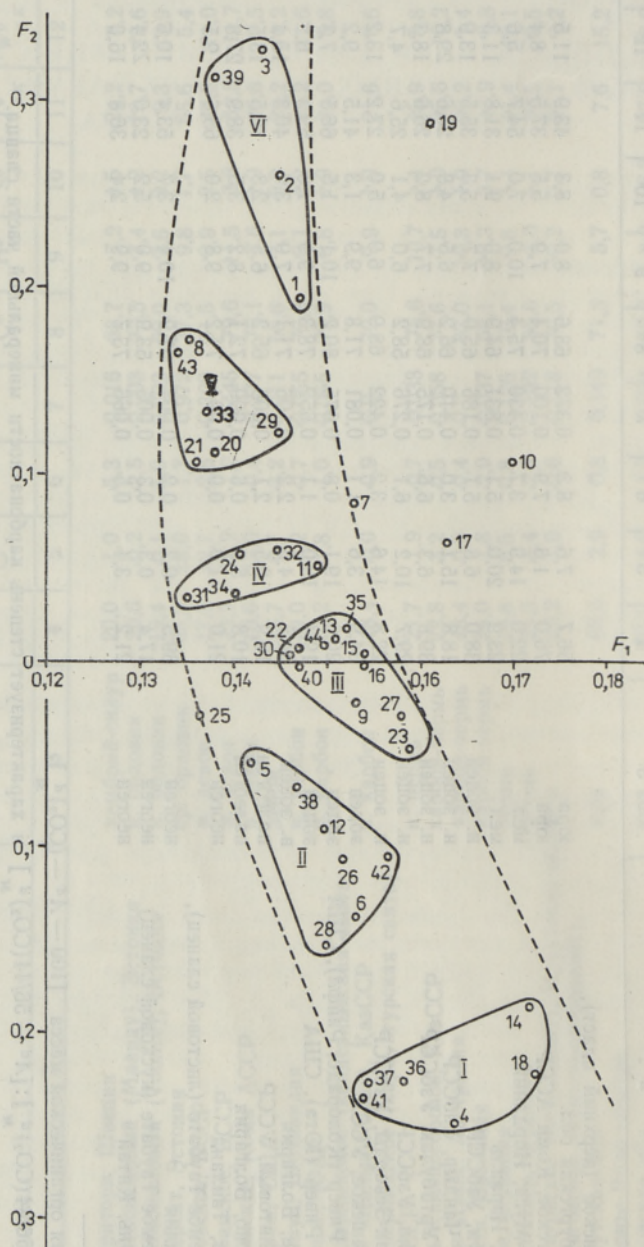


Рис. 1. Проекция данных о рассматривавшихся сланцах на оси, соответствующие двум главным компонентам. F_1 и F_2 — факторные нагрузки. Цифра указывает порядковый номер сланца в таблице.

В целом от группы I к группе VI постепенно снижается выход смолы полукоксования в расчете на кероген (рис. 2); уже Л. Е. Шлаттер [18] отмечал, что в качестве основного классификационного признака горючих сланцев целесообразно принять выход смолы полукоксования. Однако в средней части ряда наблюдается резкий скачок в содержании карбонатов в сланце: если от группы I к группе III оно снижается, то начиная с группы IV этот показатель вновь возрастает и затем опять снижается (рис. 3). Заметный скачок в этой области имеет место также в выходе беззольного вещества полукоккса на кероген (рис. 2), который в первом приближении обратно пропорционален содержанию в сланце углекислоты карбонатов.

Вышеприведенное наводит на мысль о существовании двух различных классов горючих сланцев, один из которых (группы I—III) характеризуется высоким выходом смолы полукоксования на кероген (в среднем около 50%), другой (группы IV—VI) — низким (в среднем 23%); и в том, и в другом классе имеются разновидности как с большим, так и с малым содержанием карбонатов.

Выделенные классы сланцев несколько различаются и по содержанию органического вещества (рис. 3), однако этот признак явно не является определяющим. Более существенно их различие по содержанию серы: если в первом классе ее в среднем 2,1% на сланец, то во втором — 3,7% (рис. 3). Интересно, что наивысший выход пирогенетической воды в расчете на кероген приурочен к средней части ряда сланцев (группа IV), отсюда к концам полосы выход ее монотонно снижается (рис. 2).

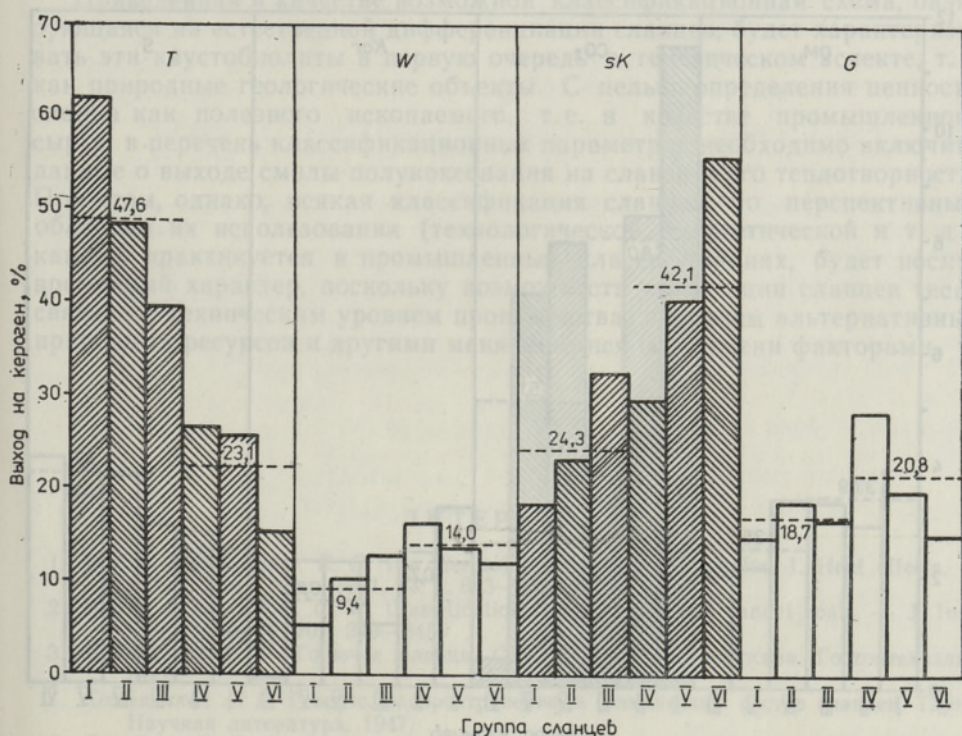


Рис. 2. Средний выход продуктов полукоксования в расчете на кероген по группам сланцев. T — смола, W — пирогенетическая вода, sK — полукоккс, G — газообразные продукты (по разности). Пунктиром и цифрой указаны средние значения для групп I—III и IV—VI (здесь и на рис. 3).

Что касается элементного состава керогена, то по среднему атомному содержанию углерода указанные классы сланцев почти не различаются (37,1 и 37,7 атом. % соответственно для групп I—III и IV—VI), тогда как среднее атомное содержание водорода (для групп I—VI соответственно 58,1; 58,4; 55,2; 51,3; 53,3 и 50,3%), равно как и атомное отношение Н/С (соответственно 1,53; 1,65; 1,46; 1,32; 1,55 и 1,26) наиболее высокие в средних группах каждого класса. Для сланцев первого класса (группы I—III) характерно более высокое весовое содержание углерода и водорода в керогене (в среднем 73,8 и 9,5%), чем для второго (группы IV—VI — соответственно 65,4 и 7,5%), тогда как гетероатомов содержится в керогене последнего значительно больше (серы в среднем 3,3 и 4,8% соответственно для групп I—III и IV—VI, кислорода в сумме с азотом — 13,4 и 22,3%).

Таким образом, при кластерном анализе горючие сланцы действительно распределяются по группам с существенно различными свойствами, что, по-видимому, связано с их генетическими особенностями. Полагаем, что в горючих сланцах первого класса (группы I—III) преобладает относительно малопревращенное органическое вещество преимущественно липидно-липоидного происхождения, аккумуляировавшееся в условиях компенсации прогибания осадконакоплением (назовем их «липокерогеновые сланцы»), а для второго класса (группы IV—VI) характерен глубокопреобразованный кероген, сформировавшийся в результате многоступенчатой биофильтрации первичного органического материала микроорганизмами в условиях некомпенсированного прогиба-

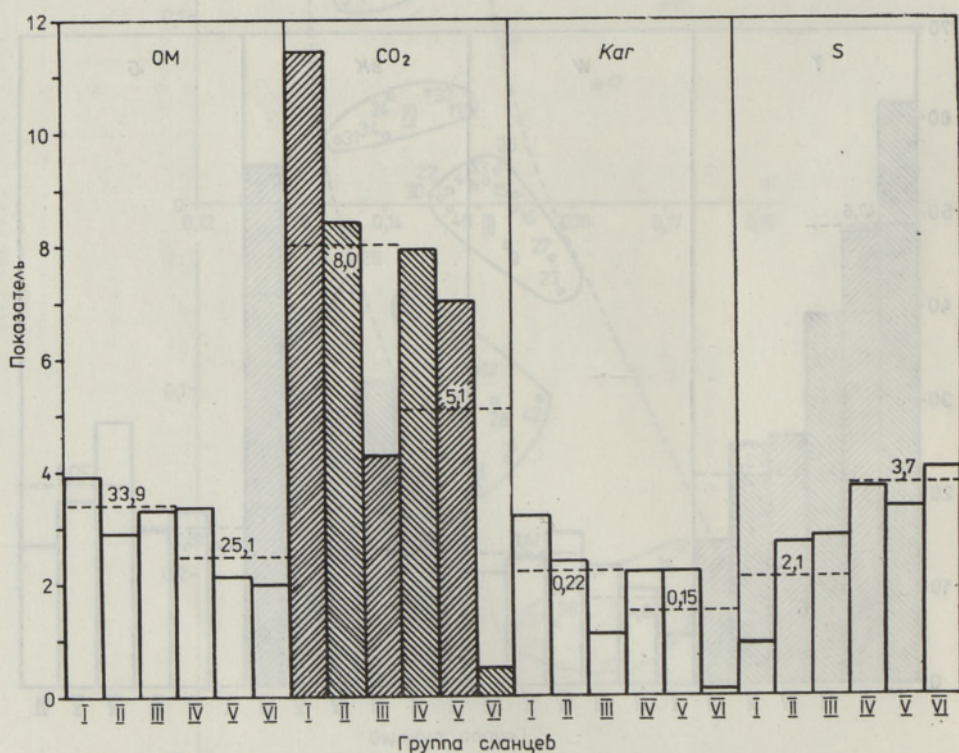


Рис. 3. Средние показатели сланцев по группам (на сухой сланец). OM — условная органическая масса, % × 10; CO₂ — углекислота карбонатов, %; Kar — степень карбонатности минеральной части сланца (см. сноску к табл.), × 10⁻¹; S — содержание общей серы, %.

ния бассейна (их можно именовать, например, гетерокерогеновыми сланцами, подчеркивая этим как обогащенность керогена названных сланцев гетероатомами, так и его сложный, гетерогенный групповой химический состав, свойственный продуктам метаболизма). Очевидно, между этими двумя основными путями керогенообразования имеются и переходные формы; соответствующие сланцы тяготеют к группам III и IV.

Вышеописанное естественное группирование горючих сланцев по их важнейшим свойствам может быть принято также за основу при разработке классификации этого ряда каустобиолитов. Так, поскольку для всех сланцев первого класса (группы I—III) характерен выход смолы полукоксования на кероген выше 35%, а для сланцев второго класса (группы IV—VI) — до 35%, то разумно придерживаться этого граничного значения и в классификационных схемах. Указанные классы сланцев четко разделены между собой по этому показателю (средний выход смолы на кероген со стандартными отклонениями составляет для них соответственно $47,6 \pm 10,1$ и $23,1 \pm 6,5\%$). Выделенные группы сланцев, за исключением IV и V, по этому признаку также хорошо разграничены (средние значения для групп I—VI соответственно $61,7 \pm 5,9$; $48,3 \pm 5,4$; $39,4 \pm 2,7$; $26,4 \pm 3,1$; $25,6 \pm 3,6$ и $15,2 \pm 6,8\%$), но заметно различаются по другим существенным показателям, например по содержанию карбонатных минералов и серы. Дисперсионный анализ показал, что по этим признакам выделенные группы сланцев дифференцированы нечетко и частично перекрываются, т.е. выход смолы на кероген не определяет однозначно других показателей сланцев. Поэтому указанные классы сланцев целесообразно в свою очередь разделить на группы и подгруппы по содержанию карбонатов в сланце и его сернистости.

Приведенная в качестве возможной классификационная схема, базирующаяся на естественной дифференциации сланцев, будет характеризовать эти каустобиолиты в первую очередь в генетическом аспекте, т.е. как природные геологические объекты. С целью определения ценности сланца как полезного ископаемого, т.е. в качестве промышленного сырья, в перечень классификационных параметров необходимо включить данные о выходе смолы полукоксования на сланец и его теплотворности. При этом, однако, всякая классификация сланцев по перспективным областям их использования (технологической, энергетической и т. д.); как это практикуется в промышленных классификациях, будет носить временный характер, поскольку возможность утилизации сланцев тесно связана с техническим уровнем производства, наличием альтернативных природных ресурсов и другими меняющимися во времени факторами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *McKee, R. H., Lyder, E. E.* The thermal decomposition of shales. 1. Heat effects. — *J. Ind. Eng. Chem.*, 1921, **13**, 7, 613—618.
2. *Down, A. L., Hiltus, G. W.* Classification of oil shales and cannel coals. — *J. Inst. Petr.*, 1940, **26**, 201, 329—348.
3. *Добрянский А. Ф.* Горючие сланцы СССР. Ленинград—Москва, Гостоптехиздат, 1947.
4. *Кожевников А. В.* Генезис, распространение и химический состав сланцев. Тарту, Научная литература, 1947.
5. *Гинзбург А. И.* Органическое вещество петрографических типов горючих сланцев (на примере некоторых месторождений СССР). — *Литология и полезные ископаемые*, 1969, **4**, 39—52.
6. *Озеров И. М., Полозов В. Я.* Основы промышленной классификации горючих сланцев. — В кн.: *Разработка и использование запасов горючих сланцев*. Тр. I симп. ООН, Таллинн, 26 авг. — 4 сент. 1968 г. Таллинн, Валгус, 1970, 167—171.

7. Гинзбург А. И., Котлуков В. А. Материалы к генетической классификации горючих сланцев и сланценосных формаций. — В кн.: Формации горючих сланцев (методы изучения и генетическая классификация). Таллинн, Валгус, 1973, 141—153.
8. Полозов В. Я., Озеров И. М. Промышленная классификация горючих сланцев. — Хим. тв. топл., 1974, 5, 81—85.
9. Стумбур Х. О путях использования горючих сланцев в зависимости от качества их органического вещества. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1977, 26, 4, 304—312.
10. Каширский В. Г. Экспериментальные основы комплексного энерготехнологического использования топлив. Саратов, Изд-во Саратов. ун-та, 1981, 18.
11. Зеленин Н. И., Озеров И. М. Справочник по горючим сланцам. Ленинград, Недра, 1983, 214—217.
12. Внуков А. В., Хрусталева Г. К., Виноцкий А. Е. и др. Горючие сланцы европейской части СССР. Москва, ВИЭМС, 1983, 112.
13. Погребнов Н. И., Хрусталева Г. К., Гонцов А. А. Генезис горючих сланцев и их место в ряду каустобиолитов. — В кн.: Угольные бассейны и условия их формирования. Москва, Наука, 1983, 150—157.
14. Хрусталева Г. К. Классификация горючих сланцев. — Изв. Сев.-Кавказ. науч. центра высшей школы. Естеств. науки, 1984, 3, 64—65.
15. Месторождения горючих сланцев мира (ред. В. Ф. Череповский). Москва, Наука, 1988, 112.
16. Yarzab, R. F., Given, P. H., Spackman, W., Davis, A. Dependence of coal liquefaction behaviour on coal characteristics. 4. Cluster analysis for characteristics of 104 coals. — Fuel, 1980, 59, 2, 81—92.
17. Chen Peng, Wang Yanfang, Zhang Xuejun. Предложения для промышленной классификации битуминозных углей. — Мэйтань сюэбан, J. China Coal Soc., 1985, 4, 73—82. Реф. по РЖ «Химия», 1986, 14П155.
18. Шлаттер Л. Е. Определение, образование и классификация горючих сланцев. — В кн.: Разработка и использование запасов горючих сланцев. Тр. I симп. ООН, Таллинн, 26 авг.—4 сент. 1968 г. Таллинн, Валгус, 1970, 161—166.

Представил О. Киррет

Поступила в редакцию
6/III 1991

Kaarli UROV, Vello KADARPIK, Ada SUMBERG

PÕLEVKIVIDE KLASSIFIKATSIOONI NÄITAJATEST JA NENDE PIIRVÄÄRTUSTEST (KLASTERANALÜÜSI TULEMUSTE PÕHJAL)

Põlevkivide olemasolevate klassifikatsioonide aluseks võetud näitajate arvulised piirväärtused üksikute klasside ja rühmade eristamiseks on enamasti määratud suvaliselt. Erinevate põlevkivide (44 leiukohta, ilmingut ja erimit) klasteranalüüsi tulemusel kolmeteistkümne iseloomuliku näitaja järgi jagunevad nad kuude suhteliselt hästi piiritletud rühma, mille määravaks parameetrik on utteõli saagis (arvestatuna kerogeenile) ning mis erinevad samuti karbonaatsete mineraalide ja väävli sisalduse poolest. Saadud andmete alusel on kõik põlevkivid jaotatud kahte geneetilisse klassi: lipokerogeensed (üle 35% utteõli kerogeenile) ja heterokerogeensed (utteõli saagis kuni 35%).

Kaarli UROV, Vello KADARPIK, and Ada SUMBERG

ON THE INDICES OF OIL SHALES CLASSIFICATION AND THEIR NUMERICAL LIMITS (ON THE BASIS OF CLUSTER ANALYSIS)

The numerical limits of the indices on whose basis various classes and groups of shales have been differentiated in the existing classifications are, in most cases, determined arbitrarily. Cluster analysis of oil shales and shale-like rocks from 44 deposits and outcrops according to 13 characteristic indices gave six relatively well-discriminated groups of shales, with the semicoking oil yield on kerogen basis being the determining parameter; these groups also differ in carbonate minerals and sulphur content. On the basis of the results obtained, all oil shales are divided into two classes according to the way of genesis: lipokerogenous (more than 35% of shale oil on kerogen) and heterokerogenous shales (up to 35% of semicoking oil, kerogen basis).