

## О СОСТАВЕ И СВОЙСТВАХ ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА МЕСТОРОЖДЕНИЯ МААРДУ ЭССР

О. Г. КИРРЕТ, Н. К. ПОЛИКАРПОВ, Н. Л. ЛУЦКОВСКАЯ, Р. Г. ВАЛДЕК,  
кандидаты технических наук  
Ю. И. ЭЙЗЕН

Диктионемовый сланец получил свое название от содержащихся в нем остатков колоний гидроидного полипа *Dictyonema flabelliforme*. По своему возрасту указанный сланец относится к верхнему кембрию и образовался он в условиях морского бассейна, залегая под глауконитовым и над оболовым песчаниками. Мощность горизонта диктионемового сланца очень неравномерна.

Первое подробное исследование эстонского диктионемового сланца было произведено академиком Гельмерсеном [1] в 1838 г., хотя еще в 1789 г. Энгельгардт сообщил об открытии глинистых сланцев в Эстонии. На способность диктионемовых сланцев гореть указал в 1807 г. академик Севергин, наблюдавший самовозгорание залежей этих сланцев в районе Сурупа (Суурупи) около Таллина.

В чистом виде диктионемовый сланец представляет собой глинистую породу бурого, коричневого или темно-серого цвета с хорошо выраженной очень тонкой горизонтальной слоистостью. Темный цвет сланца обусловлен тем, что в его состав входит от 15 до 18% органической части, остальные 82—85% приходится на минеральную часть, состоящую из мелкозернистого обломочного материала, который состоит в основном из калиевого полевого шпата, кварца и глинистых минералов; характерными включениями являются также гипс, пирит и марказит.

Подробный анализ диктионемового сланца был впервые произведен Купфером [2] в 70-х годах прошлого столетия, исследовавшем этот сланец в районе Таллина, Онтика и Пальдиски (ЭССР).

После классических работ Купфера наступил долголетний перерыв. В 1947 г. появилась подробная работа о термическом разложении диктионемового сланца месторождения Маарду около Таллина, проведенная в Институте промышленных проблем Академии наук Эстонской ССР О. Кирретом, Н. Герасимовым и А. Тикком [3].

В 20-х и 30-х годах в РСФСР проводились исследовательские работы по диктионемовому сланцу (работы Н. Потуловой [4], Н. Орлова и Л. Курбатова [5], А. Добрянского [6] и В. Успенского [7]).

В Эстонской ССР запасы диктионемового сланца превосходят запасы сланца-кукерсита, но диктионемовый сланец не использован до сих пор в производстве. Причина этого явления заключается в том, что он содержит меньше органического вещества, чем горючий сланец. Однако некоторые вещества, входящие в его состав, например, пирит и калийные силикаты, могут представить интерес для промышленности. Условия добычи этого сланца легче, так как он залегает сплошным слоем и не содержит прослоек известняка.

Если в Эстонской ССР диктионемовый сланец с высшей теплотворной способностью 1150—1250 ккал/кг не смог до сих пор найти применения при наличии горючего сланца с высшей теплотворной способностью 2500—3500 ккал/кг, то в Швеции, где отсутствуют природное жидкое топливо и горючий сланец, диктионемовый сланец (skiffer) добывается в значительных размерах открытыми разработками. Большие количества его подвергаются также подземной переработке, в результате чего получают горючий газ, бензин, дизельное и котельное топлива, сернокислый аммоний, сера и аммиак [8].

Настоятельной необходимостью, заставившей Институт энергетики Академии наук Эстонской ССР приступить к исследованию возможностей комплексного использования

диктионемового сланца, являлось то обстоятельство, что при организации открытых разработок фосфоритного месторождения Маарду приходится удалять мощную вскрышу известняка, глауконитового песчаника и диктионемового сланца.

Необходимо выяснить химические, физические и энергетические свойства диктионемового сланца, чтобы на основании этих данных найти пути его рационального комплексного использования.

Для проведения исследований по химическому составу и физическим свойствам диктионемового сланца были взяты пробы из различных мест и

Таблица 1

Сводная таблица химического состава (в %) и физико-химических свойств диктионемового сланца месторождения Маарду Эстонской ССР

№ скважины и горизонт	150		26		39		57		43	54	125	Среднее из 11 проб
	верхн.	нижн.	верхн.	нижн.	верхн.	нижн.	верхн.	нижн.	средн.	средн.	средн.	
SiO <sub>2</sub>	52,27	50,73	51,00	51,78	52,20	51,01	50,07	50,05	50,00	49,87	51,20	50,92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,98	12,29	12,36	12,54	11,26	12,40	12,01	13,70	12,64	12,27	12,20	12,33
FeO	2,34	2,59	2,13	2,23	1,93	2,22	2,45	2,37	2,48	2,70	2,52	2,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,07	1,30	0,77	0,74	1,71	0,45	1,13	2,26	0,27	0,69	0,43	0,98
FeS <sub>2</sub>	4,48	3,86	4,22	4,09	4,00	3,28	5,59	2,74	3,67	3,32	3,67	3,89
K <sub>2</sub> O	6,60	6,58	6,55	6,75	6,92	7,09	6,72	7,47	7,16	7,78	6,32	6,90
Na <sub>2</sub> O	1,82	2,00	1,02	1,26	1,22	1,00	1,23	0,64	0,84	1,85	1,45	1,30
CaO	0,62	0,53	0,68	0,57	0,83	0,70	1,03	1,23	0,61	0,72	0,63	0,74
MgO	1,10	1,27	1,15	1,52	0,87	0,85	1,42	1,15	1,13	1,41	1,22	1,19
SO <sub>3</sub>	0,67	0,72	0,65	0,72	0,95	1,12	0,70	0,67	1,20	0,86	0,92	0,83
TiO <sub>2</sub>	0,78	0,62	0,64	0,68	0,82	0,71	—	—	0,61	0,71	1,09	0,74
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	—	—	0,02	0,02	0,02	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,21	0,30	0,15	0,33	0,57	0,21	0,35	0,20	0,27	0,17	0,25	0,28
H <sub>2</sub> O конст.	0,88	1,00	0,98	0,96	0,96	1,00	0,97	0,90	1,02	1,00	1,09	0,98
CO <sub>2</sub> минер.	0,10	0,19	0,49	0,19	0,21	0,18	0,08	0,34	0,27	0,19	0,42	0,24
S общая	3,13	2,64	2,94	2,69	3,09	2,53	3,81	2,26	3,04	2,48	2,63	2,84
S пирит.	2,39	2,06	2,25	2,18	2,13	1,75	2,98	1,46	1,96	1,77	1,96	2,08
S сульф.	0,27	0,29	0,26	0,29	0,38	0,45	0,28	0,27	0,48	0,35	0,37	0,33
S орган.	0,47	0,29	0,43	0,22	0,58	0,33	0,55	0,53	0,60	0,36	0,30	0,43
N	0,46	0,53	0,52	0,70	0,58	0,65	0,58	0,48	0,80	0,50	0,82	0,60
C	10,23	12,06	11,21	11,53	10,67	11,19	10,86	11,28	11,36	12,00	11,07	11,22
H	1,19	1,41	1,38	1,39	1,30	1,29	1,38	1,39	1,37	1,47	1,38	1,36
O	2,71	1,71	3,65	1,78	2,40	4,30	2,06	1,78	3,68	2,21	3,00	2,70
Потеря при прокаливании	17,20	19,88	18,80	19,05	18,37	18,90	18,87	18,73	19,85	19,96	19,16	18,98
Зола	82,80	80,12	81,20	80,95	81,63	81,10	81,13	81,27	80,15	80,04	80,84	81,02
Легучие	11,41	12,06	11,10	11,63	10,56	12,26	11,89	12,22	12,04	12,43	11,75	11,76
Высшая теплотворная способность, ккал/кг	1063	1294	1135	1222	1120	1229	1105	1180	1164	1225	1130	1170
Удельный вес	2,26	2,23	2,19	2,26	2,27	2,25	2,30	2,26	2,26	2,18	2,22	2,24
Объемный вес	1,78	1,82	1,78	1,77	1,83	1,84	1,76	1,82	1,86	1,83	1,84	1,81
Пористость, %	20,20	18,40	18,70	20,80	19,40	18,30	23,50	19,50	18,00	16,40	17,10	19,12
Коэффициент теплопроводности, ккал/м час °С	0,17	0,18	0,17	0,18	0,19	0,19	0,17	0,18	0,18	0,19	0,19	0,18
Теплоемкость абсолютно сухого вещества, ккал/кг °С	0,213	0,216	0,216	0,216	0,214	0,218	0,214	0,215	0,218	0,217	0,216	0,216

с различных глубин залегания из скважин, пробуренных в районе Маарду в 1953—1954 гг. Ленинградской поисково-разведочной экспедицией Министерства химической промышленности СССР.

Пробы из скважин № 43, 54 и 125 брались непосредственно на анализ, а пробы из скважин № 26, 39, 57 и 150 подразделялись на верхнюю и нижнюю часть для выявления зависимости состава от глубины залегания. Данные по химическому составу и физическим свойствам диктионемового сланца месторождения Маарду представлены в табл. 1.

Исследование химического состава диктионемового сланца проводилось по несколько видоизмененному классическому методу анализа силикатов: при осаждении полуторных окислов аммиак заменялся пиридином, а содержание закиси железа определялось фтористым аммонием с последующим окислением бихроматом.

Определение углерода и водорода производилось сжиганием в струе кислорода по ГОСТ 2408—49. Определение азота проводилось по Кьельдалю; содержание общей серы — по Эшка; содержание сульфатной серы — кипячением со слабой соляной кислотой; содержание пиритной серы — по способу ВТИ<sup>[9]</sup>; содержание органической серы — по ГОСТ 6380—52. Содержания калия и натрия определялись по методу Лоуренс-Смита с последующим разделением их платинохлористоводородной кислотой. Определение конституционной воды проводилось по содержанию  $Al_2O_3$  в растворимых силикатах, имевших форму бейделлита —  $Al_2[Si_4O_{10}][(OH)_2]$ . Определение  $TiO_2$  и  $MnO_2$  было проведено колориметрически, определение  $P_2O_5$  — путем осаждения молибдатом аммония.

Химический состав неорганической части диктионемового сланца месторождения Маарду приведен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав неорганической части диктионемового сланца месторождения Маарду (в молях на 1 кг минеральной части)

Показатели № скважины и горизонт										
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$FeO + Fe_2O_3$ в пересчете на $Fe_2O_3$	$K_2O$	$Na_2O$	$TiO_2$	$MgO$	$CaO$	$FeS_2$	$SO_3$
150 верхн.	10,25	1,381	0,275	0,824	0,345	0,114	0,323	0,130	0,439	0,100
150 нижн.	10,01	1,432	0,280	0,830	0,383	0,092	0,377	0,112	0,383	0,107
26 верхн.	10,25	1,461	0,260	0,800	0,200	0,096	0,345	0,146	0,424	0,098
26 нижн.	10,21	1,455	0,288	0,849	0,240	0,100	0,450	0,120	0,394	0,107
39 верхн.	10,29	1,306	0,286	0,870	0,233	0,121	0,257	0,175	0,394	0,125
39 нижн.	10,33	1,471	0,222	0,914	0,196	0,108	0,258	0,152	0,332	0,170
57 верхн.	9,87	1,392	0,287	0,849	0,237	0,105	0,419	0,218	0,550	0,103
57 нижн.	9,87	1,550	0,357	0,938	0,122	0,105	0,340	0,260	0,270	0,100
43 средн.	10,13	1,506	0,243	0,937	0,200	0,091	0,343	0,132	0,372	0,180
54 средн.	9,91	1,439	0,280	0,988	0,357	0,106	0,404	0,154	0,320	0,129
125 средн.	10,21	1,431	0,240	0,803	0,280	0,162	0,365	0,135	0,364	0,137
Среднее из 11 проб	10,13	1,438	0,274	0,873	0,254	0,109	0,353	0,160	0,387	0,123

В табл. 3 приведены сравнительные анализы диктионемового сланца, проведенные рядом авторов.

Органическая часть диктионемового сланца была установлена тремя нижеследующими способами.

1. По видоизмененной формуле Крыма<sup>[10]</sup>, согласно которой органическая масса вычисляется по разности:

Орган. масса = 100 — % золы + 0,125% FeO — % H<sub>2</sub>O конст. — 0,625% S пирит. — % CO<sub>2</sub> минер.

Таблица 3

Место, автор и год проведения анализов	Онтика, Купфер <sup>[2]</sup> 1875	Таллин, Купфер <sup>[2]</sup> 1875	Мяэюла, Ряго <sup>[3]</sup> 1927	Маарду, Тикк <sup>[3]</sup> 1947 (средняя проба)	Маарду, Луцковская и Поликарпов 1955 (среднее из 11 проб)
Показатели					
SiO <sub>2</sub>	52,30	52,65	54,32	51,61	50,92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,27	14,18	12,91	14,39	12,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	0,11	0,22	1,95	0,98
FeO	2,65	1,81	1,61	2,30	2,36
FeS <sub>2</sub>	3,25	3,88	4,49	3,73	3,89
FeS	—	—	—	0,20	—
CaO	0,09	0,06	0,61	0,61	0,74
MgO	0,53	0,95	1,08	1,37	1,19
K <sub>2</sub> O	6,94	7,84	7,66	6,39	6,90
Na <sub>2</sub> O	0,25	0,23	—	—	1,30
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	0,07	0,73
SO <sub>3</sub>	—	—	0,15	0,71	0,83
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	0,14	0,13	0,28
MnO	—	—	—	—	0,02
H <sub>2</sub> O конст.	1,39	0,98	1,36	1,20	0,98
S орган.	—	—	0,34	0,70	0,43
CO <sub>2</sub> минер.	—	—	—	—	0,24
C	12,25	12,61	9,41	9,84	11,22
H	1,12	1,31	1,10	1,17	1,36
N	0,42	0,47	0,65	0,34	0,60
O	7,23	3,88	3,82	3,29	2,70
	99,84	100,46	99,87	100,0	100,0

Подставляя в указанную формулу данные табл. 1, получаем табл. 4.

Принимая среднее содержание углерода в 11 пробах диктионемового сланца за 11,22% (табл. 1) и вычитая из этого количества углерод, входящий в минеральную CO<sub>2</sub>, равный в среднем 0,06%, получим действительное среднее содержание органического углерода в общей массе диктионемового сланца, равное 11,16%.

Таблица 4

№ скважины и горизонт	150		26		39		57		43	54	125	Среднее содержание органической массы в 11 пробах диктионемового сланца — 16,76 %
	верхн.	нижн.	верхн.	нижн.	верхн.	нижн.	верхн.	нижн.	средн.	средн.	средн.	
Показатели												
Зола, %	82,80	80,12	81,20	80,95	81,63	81,10	81,13	81,27	80,15	80,04	80,84	
0,125% FeO	0,29	0,32	0,27	0,28	0,24	0,28	0,31	0,30	0,31	0,34	0,31	
% H <sub>2</sub> O конст.	0,88	1,00	0,98	0,96	0,96	1,00	0,97	0,90	1,02	1,00	1,09	
0,625% S пирит.	1,49	1,28	1,40	1,36	1,33	1,09	1,86	0,91	1,22	1,10	1,21	
% CO <sub>2</sub> минер.	0,10	0,19	0,49	0,19	0,21	0,18	0,08	0,34	0,27	0,19	0,42	
Органическая масса	15,02	17,73	16,20	16,82	16,11	16,91	16,27	16,88	17,65	18,01	16,75	

Принимая среднее содержание водорода в 11 пробах диктионемового сланца за 1,36% (табл. 1) и вычитая отсюда водород, входящий в состав конституционной воды и равный в среднем 0,11%, получаем действитель-

ное среднее содержание органического водорода в общей массе диктионемового сланца — 1,25%. Общее содержание азота принимаем равным 0,6% и серы органической — 0,43%. Исходя из этого, вычисляем среднее содержание отдельных компонентов в органической массе диктионемового сланца:

66,58% С; 7,46% Н; 19,81% О; 3,58% N и 2,57% S.

2. По данным химического анализа. Вычитая из 100 сумму минеральных компонентов, входящих в состав диктионемового сланца, а также количество С, Н, N и  $S_{\text{орг}}$ , полученных экспериментально (табл. 1), определяем содержание кислорода и таким образом получаем возможность вычислить содержание органических компонентов в диктионемовом сланце (табл. 5).

Таблица 5

№ скважины и горизонт	150		26		39		57		43	54	125
	верхн.	нижн.	верхн.	нижн.	верхн.	нижн.	верхн.	нижн.	средн.	средн.	средн.
Показатели											
С	10,23	12,06	11,21	11,53	10,67	11,19	10,86	11,28	11,36	12,00	11,07
Н	1,19	1,41	1,38	1,39	1,30	1,29	1,38	1,39	1,37	1,47	1,38
О	2,63	1,59	3,50	1,69	2,33	4,22	2,06	1,78	3,61	2,13	2,89
N	0,46	0,53	0,52	0,70	0,58	0,65	0,58	0,48	0,80	0,50	0,82
S	0,47	0,29	0,43	0,22	0,58	0,33	0,55	0,53	0,60	0,36	0,30
Органическая масса	14,98	15,88	17,04	15,53	15,46	17,68	15,43	15,46	17,74	16,46	16,46

Содержание органической массы в 11 пробах диктионемового сланца составляет в среднем 16,2%; соответственно этому среднее содержание отдельных компонентов в органической массе диктионемового сланца следующее:

68,88% С; 7,72% Н; 17,05% О; 3,69% N и 2,66% S.

3. Путем непосредственного определения органической массы по видоизмененному методу Караваева [11], предложенному им для каменного угля. Изменение было внесено, учитывая высокое по сравнению с каменным углем содержание минеральных компонентов в диктионемовом сланце. Такой видоизмененный метод применялся следующим образом: 1 г вещества обрабатывался в платиновой чашке 70 мл 10%-го раствора соляной кислоты на водяной бане в течение часа, затем добавлялось 60 мл 10%-го раствора плавиковой кислоты и выпаривалось на водяной бане досуха, потом прибавлялось еще 60 мл 10%-й соляной кислоты и нагревалось еще 30 минут. Содержимое чашки разбавлялось водой, нерастворимый осадок отфильтровывался через заранее взвешенный фильтр, промывался сначала 2%-м раствором соляной кислоты, затем водой. Остаток содержал все органическое вещество и нерастворимые минералы — пирит, кварц и т. д. Фильтр с осадком высушивался, взвешивался, озолялся и прокаливался в заранее взвешенном тигле. Результат вычислялся по формуле: % органического вещества = % нераств. — %  $A_{\text{нераств}}$  — 0,625%  $S_{\text{пирит}}$ , где % нераств. — нерастворимый в кислотах остаток в % от навески, а %  $A_{\text{нераств}}$  — зольность нерастворимого в кислотах остатка в % от навески.

Полученные данные приведены в табл. 6.

Таблица 6

№ скважины и горизонт	150		26		39		57		43	54	125
	верхн.	нижн.	верхн.	нижн.	верхн.	нижн.	верхн.	нижн.	средн.	средн.	средн.
Показатели											
Нерастворим.	21,37	20,00	22,49	21,18	21,28	23,00	20,32	20,36	21,22	21,91	21,51
$A_{\text{нераств}}$	3,18	3,01	4,11	4,00	3,95	4,12	3,09	2,38	3,00	3,26	3,42
0,625% $S_{\text{пирит}}$	1,49	1,28	1,40	1,36	1,33	1,09	1,86	0,91	1,22	1,10	1,21
Органическая масса	15,70	15,71	15,98	15,82	16,00	17,79	15,37	17,07	17,00	17,55	16,88

Содержание органической массы в 11 пробах диктионемового сланца равнялось в среднем 16,53%, а среднее содержание отдельных компонентов в органической массе сланца составило:

67,51% С; 7,56% Н; 18,73% О; 3,60% N и 2,60% S.

Сравнивая состав органической массы диктионемового сланца, полученный по трем различным способам, получаем следующий средний состав органической массы:

67,65% С; 7,58% Н; 18,53% О; 3,63% N и 2,61% S.

Для выявления ориентировочного минералогического состава диктионемового сланца было проведено: а) исследование микроструктуры диктионемового сланца \*, б) рациональный или групповой анализ, в) установление избирательной растворимости.

а) В шлифе пробы диктионемового сланца из скважины № 52 наблюдается пелитная структура с преобладанием частиц меньше 0,01 мм. Главную массу образуют глинистые материалы; за ними следует органическое вещество, которое встречается либо в виде желтовато-коричневой очень мелкозернистой массы, сцементированной глинистым веществом (органическая грязь), либо в виде отдельных темно-коричневых фрагментов из водорослей и граптолитов. Из аксессуарных материалов надо прежде всего назвать пирит в виде зерен или мельчайших кристаллов, затем осадочный альбит с прозрачными правильными ромбоэдрами и с более низким показателем преломления, чем у бальзама; тонко-дисперсный алеврит в виде плохо округленных зерен, а также гранат и рутил; кроме того, встречаются ярко-желтые слюдообразные листочки с более высоким показателем преломления, чем у бальзама.

б) Для проведения рационального анализа проба обрабатывалась сначала смесью азотной и серной кислот до полного окисления керогена, после чего выдерживалась 2 часа при температуре кипения серной кислоты, причем кварц и полевой шпат не подвергаются воздействию серной кислоты и остаются без изменения, а глинистое вещество разрушается; дальнейшая обработка проводилась по методу Зегера [12]. Результаты, полученные по такому рациональному анализу с 6 пробами из различных скважин и дополненные некоторыми данными из сводной табл. 1, приведены в табл. 7.

в) Избирательная растворимость позволяет расчленить диктионемовый сланец на его составляющие и выяснить состав основного силикатного скелета по нерастворимости его в смеси азотной и соляной кислот (3:1); те же составляющие, которые растворимы в этой смеси, дол-

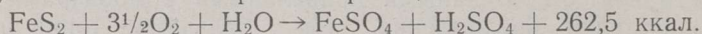
\* Исследование проводилось научным сотрудником Института геологии АН ЭССР Е. Юргенсон.

жны рассматриваться как сопровождающие (аксессуарные), образовавшиеся в виде продуктов осаждения и выделения на основном силикатном скелете.

Таблица 7

№ скважины и горизонт	150		26		125	43	Среднее из 6 проб
	верхн.	нижн.	верхн.	нижн.	средн.	средн.	
Показатели							
Компоненты, нерастворимые в серной кислоте (в %)							
Полевой шпат	43,62	40,10	38,02	41,76	36,75	35,40	39,27
Кварц	11,50	11,70	13,80	13,40	14,30	15,77	13,41
	55,12	51,80	51,82	55,16	51,05	51,17	52,68
Компоненты, растворимые в серной кислоте (в %)							
Глинистое вещество	13,80	17,30	20,00	15,80	18,30	20,70	17,65
Окислы железа	3,41	3,89	2,90	2,97	2,95	2,75	3,14
Пирит	4,48	3,86	4,22	4,09	3,67	3,67	4,00
Кремнезем	3,50	2,70	—	1,40	3,60	—	1,87
Сульфаты							
Са + Mg	2,70	3,10	3,10	3,12	3,22	2,89	3,02
Минеральн. CO <sub>2</sub>	0,10	0,19	0,49	0,19	0,42	0,27	0,27
TiO <sub>2</sub>	0,78	0,62	0,64	0,68	1,09	0,61	0,73
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,21	0,30	0,15	0,33	0,25	0,27	0,25
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	29,00	31,98	31,52	28,60	33,52	31,18	30,95
Итого минеральных компонентов	84,12	83,78	83,34	83,76	84,57	82,35	83,63
Кероген (по разности)	15,88	16,22	16,66	16,24	15,43	17,65	16,37
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

К растворимым в горячей воде примесям, количество которых составляет в среднем 1,5%, следует отнести сернокислые соли железа, а также алюминия, магния и отчасти кальция. Эти соли следует рассматривать как продукты окисления пирита по реакции



Образующаяся при этом серная кислота тотчас связывается в сульфаты кальция, магния, железа и алюминия.

Сверх вышеуказанных, к растворимым в горячей 10%-й соляной кислоте следует отнести окислы железа, алюминия, кальция и магния и их гидраты. К растворимым в смеси азотной и соляной кислот — сверх всех вышеуказанных — следует отнести продукты окисления пирита.

Данные, полученные по избирательной растворимости для проб из 6 скважин, приведены в табл. 8.

В результате исследований минеральной части диктионемового сланца было выявлено, что кремнезем входит в его состав главным образом в виде полевого шпата и кварца (около 80%), а остальная часть входит в глинистое вещество. Глинозем распределяется между полевым шпатом (около 54%) и глинистым веществом (46%).

Соотношение кремнезема к глинозему в молях (табл. 2) у большинства проб диктионемового сланца близко к семи, так же как и у горючего сланца [13]. Железо распределяется между пиритом (около 56,0%) и окислами железа (около 43,4%), а около 0,6% железа входит (по всей вероятности в виде биотита) в состав силикатов, нерастворимых в кисло-

тах. Кальций и магний находятся в виде сернокислых солей, окислов и гидратов и в крайне малом количестве в виде углекислых солей. В состав силикатов, неразлагаемых в кислотах, входят в малых количествах магний и кальций — последний, по-видимому, в виде анортита. Калий и натрий связаны с кремнеземом и глиноземом и входят в состав неразлагаемых силикатов.

Таблица 8

Избирательная растворимость диктионемового сланца

Показатели	№ скважины и горизонт		26		125	43	Среднее из 6 проб
	верхн.	нижн.	верхн.	нижн.	средн.	средн.	
Растворимость в горячей воде (в %)							
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	0,54	0,29	0,07	0,26	0,52	0,35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,02	0,10	0,31	0,06	0,02	0,09
SO <sub>3</sub>	0,68	0,70	0,70	0,78	0,83	0,39	0,68
CaO	0,43	0,17	0,39	0,34	0,24	0,30	0,31
MgO	0,01	0,20	0,06	0,05	0,03	0,09	0,07
	1,54	1,63	1,54	1,55	1,42	1,32	1,50
Растворимость в горячей 10% соляной кислоте (в %)							
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,12	2,29	1,88	2,21	1,90	2,57	2,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	1,00	2,58	2,84	2,32	2,66	1,94
SO <sub>3</sub>	2,33	1,22	1,11	1,28	1,32	1,46	1,46
CaO	0,47	0,50	0,39	0,51	0,46	0,44	0,46
MgO	0,96	1,20	0,50	0,09	0,47	0,35	0,59
	6,13	6,21	6,46	6,93	6,47	7,48	6,61
Растворимость в смеси азотной и соляной кислот (в %)							
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,21	6,00	5,61	5,50	4,60	5,30	5,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	1,20	3,43	2,94	2,36	2,69	2,14
SO <sub>3</sub>	6,20	7,00	7,53	6,47	7,50	7,60	7,05
CaO	0,51	0,50	0,58	0,37	0,56	0,50	0,50
MgO	0,97	1,23	1,03	1,40	1,12	1,00	1,12
SiO <sub>2</sub>	0,30	0,30	0,25	0,80	1,00	0,50	0,52
	14,44	16,23	18,43	17,48	17,14	17,59	16,88
Нерастворимые в смеси азотной и соляной кислот (в %)							
SiO <sub>2</sub>	51,90	50,40	50,75	50,90	50,20	49,50	50,61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44	0,46	0,33	0,49	1,26	1,15	0,69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,75	11,10	9,00	9,60	9,84	9,95	10,21
CaO	0,11	0,03	0,10	0,20	0,06	0,11	0,10
MgO	0,13	0,04	0,12	0,12	0,10	0,13	0,11
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	8,40	8,58	7,52	8,00	7,70	8,00	8,03
	72,73	70,61	67,82	69,31	69,16	68,84	69,75

Лабораторное полукоксование диктионемового сланца было проведено в стандартной алюминиевой реторте согласно ГОСТ 3168—53 с отбором и анализом выделившегося газа (табл. 9 и 10).

Газ, полученный при полукоксовании пробы из верхнего горизонта скважины № 150, показал при анализе следующий состав (в объемн. %):

CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> и выше
20,1	2,4	3,1	1,7	2,7	1,0	1,0	5,0	19,1	12,9	5,0	23,9	2,1

Примечание. Анализ проведен сотрудником Института химии АН ЭССР канд. техн. наук И. И. Степановым в аппарате ЦИАТИМ-51.



Таблица 9

Выход продуктов полукоксования диктионемового сланца  
в пересчете на абсолютно сухое вещество (в %)

Показатели № сква- жины и горизонт	Полукок	Состав полукоккса		Сера в полу- коксе по Эшка	Смола и под- смольная вода	Газы	Выход газа при нормальных условиях, мл/г
		органиче- ская часть	мине- ральная часть				
39 верхн.	92,7	11,93	88,07	1,83	4,7	2,6	26,2
39 нижн.	91,1	12,23	87,77	1,68	5,8	3,1	24,8
43 средн.	91,8	13,06	86,94	2,14	5,4	2,8	28,2
54 средн.	91,2	13,26	86,74	1,86	5,3	3,0	26,0
125 средн.	92,0	12,31	87,69	1,72	5,7	2,3	26,0
150 верхн.	92,1	11,22	88,78	1,87	5,6	2,3	25,1
150 нижн.	91,5	13,06	86,94	1,80	5,6	2,9	28,6
57 верхн.	91,9	11,97	88,03	1,80	5,4	2,7	24,9
57 нижн.	91,6	12,73	87,27	1,80	5,2	3,2	26,1
26 верхн.	92,0	11,93	88,07	1,84	4,9	3,0	27,3
26 нижн.	92,3	12,37	87,63	1,82	4,6	3,1	25,0
Среднее из 11 проб	91,8	12,29	87,71	1,83	5,3	2,8	26,1

Термическое разложение диктионемового сланца, проведенное в 1947 г. Н. М. Герасимовым [3] с большими количествами диктионемового сланца, при различных скоростях нагрева и различных конечных температурах, позволило выявить количество выделившихся продуктов, состав и кинетику выделения летучих, а также состав и свойства жидких и газообразных

Таблица 10

## Состав газов, полученных при полукоксовании диктионемового сланца (в %)

Показатели № сква- жины и горизонт	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
39 нижн.*	15,8	16,6	7,1	7,1	17,2	36,2
43 средн.*	14,5	17,7	6,3	5,2	14,9	41,4
54 средн.	16,4	14,3	6,8	3,2	19,6	40,2
125 средн.	21,0	9,6	7,3	4,1	20,9	37,1
150 верхн.*	17,3	16,3	6,4	4,7	18,8	36,5
150 нижн.*	17,1	15,0	7,2	5,9	20,3	34,5
57 верхн.	16,2	15,9	6,5	5,2	16,7	39,5
57 нижн.	17,0	12,0	7,2	7,6	17,4	38,0
26 верхн.	20,3	10,4	6,7	2,6	12,7	47,3
26 нижн.*	17,9	11,7	7,0	4,4	13,3	45,7
Среднее из 11 проб	17,2	14,3	7,5	5,5	17,2	38,3

Примечание. Анализы отмеченных звездочками проб были проведены после 4-часового стояния; анализы остальных проб были проведены непосредственно после полукоксования.

продуктов. Проводя свои опыты во вращающейся горизонтальной реторте с внешним обогревом (емкостью около 2 литров), он пришел к выводу, что температура играет решающую роль в отношении состава и выхода продуктов перегонки. При 400—420° скорость образования газов и дистил-

ляция смолы достигает максимума; увеличение продолжительности перегонки почти не влияет на общий выход продуктов перегонки, если перегонка заканчивается при той же температуре.

Результаты этих опытов показывают, что в начале перегонки происходит обильное выделение углекислоты, в дальнейшем содержание ее быстро уменьшается, достигая минимума при  $500^{\circ}$ , и затем снова слегка повышается. Количество водорода и насыщенных углеводородов растет равномерно до  $500^{\circ}$ , после чего количество последних показывает беспрерывное увеличение до конца перегонки ( $600^{\circ}$ ). Происходит это, по-видимому, за счет ненасыщенных углеводородов, содержание которых начиная с  $500^{\circ}$  уменьшается. Интенсивное выделение сероводорода начинается с самого момента начала перегонки и сохраняет свою интенсивность до  $550^{\circ}$ , когда оно начинает быстро падать, что обуславливается удалением пирита и сульфатов при перегонке. Довольно неожиданное выделение окиси углерода непосредственно после начала перегонки вызвано, очевидно, как и выделение углекислоты, разложением органической части диктионемового сланца; это выделение заметно уменьшается при  $550^{\circ}$ , а затем, при  $600^{\circ}$ , вновь увеличивается. Азот, найденный в газовых пробах при  $300-350^{\circ}$ , относится к азоту воздуха, находившегося в аппаратуре; азот же, появившийся в анализах при  $500-600^{\circ}$ , образовался вследствие пиролиза азотистых соединений.

Средний состав газов перегонки оказался следующим: 16,4%  $H_2S$ , 10,4%  $CO_2$ , 3,5%  $CO$ , 5,3%  $C_nH_m$ , 27,9%  $H_2$ , 35,0%  $C_nH_{2n+2}$  и 1,0%  $N_2$ .

Выделение жидких продуктов перегонки (в пересчете на абсолютно сухое вещество) в зависимости от температуры приведено в табл. 11.

Таблица 11

Фракция Продукт выделения	До $350^{\circ}$	$350-400^{\circ}$	$400-450^{\circ}$	$450-500^{\circ}$	$500-550^{\circ}$	$550-600^{\circ}$	$600-650^{\circ}$
	Смола, %	0,12	0,99	1,31	0,22	0,06	0,02
Вода, %	0,26	0,47	0,41	0,17	0,18	0,27	0,12

Кроме того, в туманоуловителе было собрано еще 0,4% смолы; отсюда общее содержание смолы — 3,15% и воды — 1,88%.

Суммарная сырая смола — темно-коричневая жидкость со специфическим запахом. Ее важнейшие константы: удельный вес ( $15/15^{\circ}$ ) — 0,9522; вязкость по Энглеру при  $20^{\circ}$  — 1,88; общее содержание серы — 2,44%; общее содержание азота — 0,92%; высшая теплотворная способность — 9810 ккал/кг.

Сырая смола подвергалась разгонке в аппарате Энглер-Уббеллоде. Выше  $280^{\circ}$  при обычном давлении начиналось разложение и выделялись следующие фракции:

1. Фракция до  $200^{\circ}$ : первоначально бесцветная, выше  $150^{\circ}$  — светло-желтая жидкость; удельный вес ( $15/15^{\circ}$ ) — 0,9029; содержание серы — 2,46%; теплотворность — 10420 ккал/кг.
2. Фракция  $200-250^{\circ}$ : слабофлуоресцирующая прозрачная желтая жидкость; удельный вес ( $15/15^{\circ}$ ) — 0,9462; содержание серы — 2,24%; теплотворность — 9891 ккал/кг.
3. Фракция  $250-280^{\circ}$ : темно-коричневая флуоресцирующая жидкость, при стоянии флуоресценция исчезает; удельный вес ( $15/15^{\circ}$ ) — 0,9469, содержание серы — 2,35%; теплотворность — 9846 ккал/кг.

4. Остаток: при обыкновенной температуре — черная твердая масса; выше 280° — разлагается.

Подсмольная вода: удельный вес (15/15°) — 1,098; содержание серы — 0,49%; содержание азота в пересчете на аммиак — 0,74%.

Количество продуктов перегонки и содержание в них серы и азота приведены в табл. 12.

Таблица 12

Количество продуктов перегонки и содержание серы и азота в отдельных продуктах перегонки

	Количество продуктов в пересчете на абсолютно сухое вещество, %	Содержание азота (вес.%) в пересчете на		Содержание серы (вес.%) в пересчете на	
		продукт	абсолютно сухой диктионемовый сланец	продукт	абсолютно сухой диктионемовый сланец
Смола:					
в приемнике	3,52	0,92	0,032	2,44	0,086
в каплеуловителе	0,04	—	—	—	—
в газ-бензине	0,10	—	—	0,86	0,001
Подсмольная вода	2,07	1,49	0,031	1,20	0,025
Газ	3,41	—	0,277	—	1,878
Полукокс	90,86	—	—	1,86	1,690
Общее содержание азота	—	—	0,340	—	—
Общее содержание серы	—	—	—	—	3,680

Термографическое исследование диктионемового сланца было проведено на пробах, взятых из 11 вышеупомянутых скважин месторождения Маарду. Опыты производились на самопишущем пирометре Н. С. Курнакова по методу, описанному Л. Г. Бергом и Г. Г. Цуриновым<sup>[14]</sup>. Горячие спаи платина-платинородиевые термомпар помещались в кварцевые чехлы.

Полученные дифференциальные кривые нагревания имеют одинаковый характер и отличаются в основном только по температурам экстремумов тепловых эффектов, а также по площадям, занимаемым этими эффектами, и наличием или отсутствием небольших эффектов.

Термограммы образцов обогащенного диктионемового сланца с высшей теплотворной способностью 3400 ккал/кг и золы диктионемового сланца, полученной продолжительным выжиганием при 350°, дали недостаточно материала для объяснения термограммы диктионемового сланца.

Исходя из имеющихся в нашем распоряжении данных, можно только ориентировочно объяснить некоторые эффекты, зафиксированные на дифференциальных кривых нагревания диктионемового сланца.

Для примера рассмотрим термограмму верхней пробы из скважины № 39 (рис. 1). Здесь первый эндотермический эффект (температура экстремума 130°) обусловлен в основном удалением гигроскопической воды. Третий эндотермический эффект (температура экстремума 441°) обусловлен изменениями органического вещества сланца (в основном разложением). Четвертый эндотермический эффект (температура экстремума 513°) обусловлен удалением конституционной воды из глинистых материалов (вероятнее всего бейделлита), содержащихся в сланце; небольшой эндотермический эффект при 572° вызван превращением кварца.

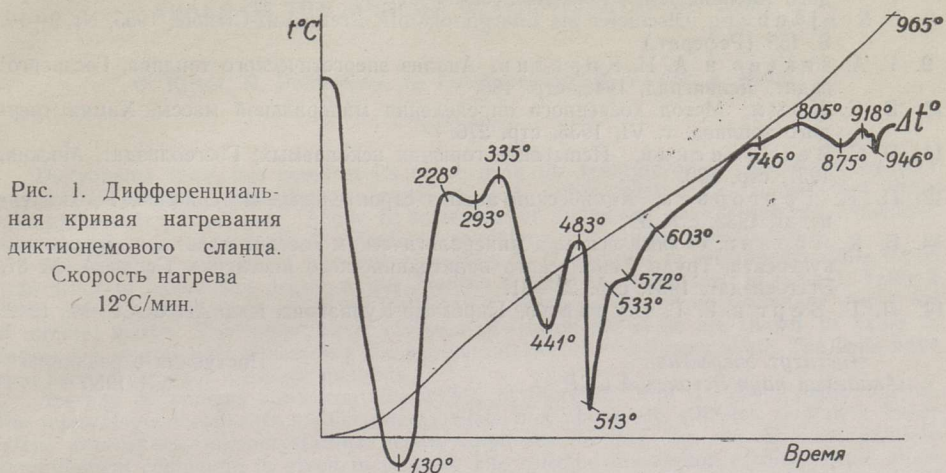


Рис. 1. Дифференциальная кривая нагревания диктионемового сланца.  
Скорость нагрева  
12°C/мин.

### Выводы

1. На основании подробного химического анализа 11 проб, взятых из различных глубин и с различных мест залегания в районе Маарду, были установлены ряд физических свойств и химический состав диктионемового сланца этого месторождения, причем существенной разницы между пробами, взятыми из выше- и нижележащих слоев одной и той же скважины, не оказалось.

2. Установлен состав органической массы диктионемового сланца и, на основе рационального анализа, его ориентировочный минералогический состав.

3. Избирательная растворимость позволила расчлнить диктионемовый сланец на основную часть (силикатный скелет) и аксессуарную часть.

4. Исследование процесса полукоксования диктионемового сланца позволило установить выход и состав газов и жидких продуктов перегонки, а также кинетику выделения летучих.

5. Термографическое исследование диктионемового сланца позволило установить соответствующие дифференциальные кривые нагревания.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Гельмерсен, О месторождении смолистого сланца и вновь открытом горючем материале в переходной формации Эстляндской губернии, Горный журнал, т. III, 1839, стр. 149—157.
2. A. Kuppfer, Über Dictyonemaschiefer, Archiv für Naturkunde des Livlands, Estlands und Kurlands, Bd. I, Serie 1—5, Dorpat, 1870, S. 69—194.
3. O. Kirret, N. Gerassimov ja A. Tikk, Diktüoneema kiltkivi termilisest lagundamisest, Teaduslik-tehniline kogumik, nr. 10, Tallinn, 1948, lk. 47—59.
4. Н. Потулова, Оболочные песчаники и диктионемовый сланец Ленинградской области, Изд. Геологического комитета, Ленинград, 1927.
5. Н. А. Орлов и Л. М. Курбатов, К вопросу о радиоактивности горючих сланцев, Химия твердого топлива, т. V, 1934, июль—август; т. VII, 1936, февраль.
6. А. Ф. Добрянский, Горючие сланцы СССР, М.—Л., Гостоптехиздат, 1947, стр. 17—19.

7. В. А. Успенский и А. И. Горская, О диктионемовом сланце, Химия твердого топлива, т. IX, 1940, № 1, стр. 7—17.
8. E. Schjånberg, Ölschiefer als Energierohstoff, Brennstoff-Chemie, 1955, Nr. 9—10, S. 155 (Реферат.)
9. Г. А. Зикеев и А. И. Корелин, Анализ энергетического топлива, Госэнергоиздат, Ленинград, 1948, стр. 138.
10. В. С. Крым, Метод косвенного определения минеральной массы, Химия твердого топлива, т. VI, 1935, стр. 276.
11. В. С. Веселовский, Испытание горючих ископаемых, Госгеолгиздат, Москва, 1951, стр. 120.
12. П. Н. Григорьев, Химический анализ строительных материалов, Госхимтехиздат, 1932, стр. 69.
13. Б. К. Торпан, О химическом и минералогическом составе пластов и пропластов кукурсыта, Труды Таллинского политехнического института, Серия А, № 87, Эстгосиздат, 1954, стр. 22—31.
14. Л. Г. Берг и Г. Г. Цуринов, Пирометр Курнакова, Изд. АН СССР, М., 1942.

Институт энергетики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
12 XII 1956

## MAARDU LEIUKONA DIKTÜONEEMA KILTKIVI KOOSTISEST, OMADUSTEST JA TERMILISEST LAGUNEMISEST

O. Kիրրет, N. Polikarpov, N. Lutskovskaja, R. Valdek,  
tehniliste teaduste kandidaadid

J. Eisen

Resümee

Diktüoneema kiltkivi on saanud oma nimetuse hüdroiidse polüübi *dictionema flabelliforme* kolooniatest, mis leiduvad selles settekivimis. Diktüoneema kiltkivi kuulub ülemisse kambriumi, tema peal lasuvad lubjakivi ja glaukonitliivakivi ja tema all — obulusliivakivi.

Diktüoneema kiltkivi mitmesugustest puuraukudest võetud puursüdamide proovide (kokku 11 proovi) keemiline koostis ja füüsikalised omadused nähtuvad tabelist 1. Tabelis 2 on toodud andmed diktüoneema kiltkivi anorgaanilise aine koostise komponentide kohta, mis on väljendatud moolides 1 kg mineraalosa kohta. Diktüoneema kiltkivi võrdlev analüüs on esitatud tabelis 3. Tabelites 4, 5 ja 6 on andmeid diktüoneema kiltkivi orgaanilise aine kohta, mis saadi kolmel erineval meetodil.

Diktüoneema kiltkivi sisaldab keskmiselt 83,5% anorgaanilist ja 16,5% orgaanilist ainet. Diktüoneema kiltkivi anorgaaniline osa koosneb peamiselt silikaatidest, vähemal määral on temas rauaoksüüde, mikrokristalliinset püriiti, kaltsium- ja magneesiumsulfaate jt. Tabelis 8 tuuakse andmeid diktüoneema kiltkivi anorgaanilise osa selektiivse lahustuvuse kohta vees ja happe lahustes. Analüüsi tulemused võimaldavad järeldada, et 80% SiO<sub>2</sub> üldhulgast on põldpaos ja kvartsis, kuna ainult 20% SiO<sub>2</sub> esineb savis. Alumiiniumoksüüdist on 54% põldpaos ja 46% savis. Rauda sisaldub 56% püriidis ja 44% raudoksüüdis. K<sub>2</sub>O ja Na<sub>2</sub>O on seotud SiO<sub>2</sub> ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ning nad moodustavad peamiselt ortoklaasi ja vähemas albiidi.

Diktüoneema kiltkivi termilise lagundamise katseid teostati standardses alumiiniumretordis. Tulemused on esitatud tabelis 9 ja 10. Andmed saadud vedelate produktide kohta on esitatud tabelis 11. Väevli ja lämmastiku sisalduse kohta üksikutes destillatsiooniproduktides on toodud andmeid tabelis 12.

Diferentsiaalne termiline analüüs teostati Kurnakovi püromeetriga; joonis 1 kujutab diferentsiaalkuumutuskõverat, mis on karakterne diktüoneema kiltkivi proovile. Esimene endotermiline efekt kujutab hügrokoopse vee eraldumist, kolmas orgaanilise aine destruktsiooni ja neljas konstitutsioonivee eraldumist.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Energeetika Instituut

Saabus toimetusse  
12. XII 1956

COMPOUND, PROPERTIES AND THERMAL DECOMPOSITION OF DICTYONEMA SHALE OF THE MAARDU DEPOSIT (ESTONIAN SSR)

O. Kirret, N. Polikarpov, N. Lutskovskaya, R. Valdek, J. Eisen

Summary

Dictyonema shale has received its name from the remainders of colonies of hydroid polypes *dictyonema flabelliforme*, found in that sedimentary rock. Dictyonema shale belongs to upper cambrium. Above it lie layers of limestone and glauconite-sandstone (greensand); and underneath is ordovician sandstone, containing phosphorite.

The chemical analysis of physical properties of 11 samples of dictyonema shale taken from different places and depths of the Maardu deposit are to be seen in table 1. Table 2 shows the components, in moles, of inorganic substances of dictyonema shale, per 1 kg of mineral matter. The comparative analyses of dictyonema shale are shown in table 3. Tables 4, 5, 6 give data concerning the organic matter of dictyonema shale. The tests have been carried out in 3 different methods.

Average dictyonema shale contains 83,5% of inorganic and 16,5% organic matter. The mineralogical elements of dictyonema shale are, above all, silicates, and in a lesser extent iron-oxides, microcrystalline pyrite, sulphates Ca and Mg, etc. The approximate mineralogical compound is given in table 8. The selected dissolution of dictyonema shale permits to dismember the silicate basis from its by-products. The results obtained permit to draw the conclusion that 80% of  $\text{SiO}_2$  are detectable in feldspar and quartz, and only 20% of  $\text{SiO}_2$  in the clay-substance of dictyonema shale. 54% of alumina- $\text{Al}_2\text{O}_3$  is contained in feldspar, and 46% in the clay-substance. 56% of iron is contained in pyrite, and 44% in iron oxides.  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{O}$  are bound with  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and they mostly form orthoclase and to a lesser extent albite.

The thermal decomposition of dictyonema shale was effected in a standard aluminium retort by raising the temperature up to 500°. The results of the test are shown in tables 9 and 10. The results of tests on liquid products are shown in table 11. The contents of sulphur and nitrogen in different distillation products are shown in table 12.

The differential thermal analysis was effected with the Kurnakoff pyrometer; Fig. 1 shows the differential heating curve which is characteristic for samples of dictyonema shale. The first endothermic effect shows the detachment of hygroscopic water, the third — the decomposition of the organic substance, and the fourth — the detachment of constitutional water.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,  
Institute of Energetics

Received  
Dec. 12, 1956