

Ep. 5.12

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA
АКАДЕМИЯ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

GEOLOGIA INSTITUUDI
UURIMUSED

ТРУДЫ
ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ
VI

2186.92

TALLINN 1961

СЕРА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ЭСТОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

С. С. БАУКОВ

В последнее время уделяется много внимания изучению серы в различных породах с целью выяснения геохимических условий осадконакопления, диагенеза осадков и решения некоторых практических вопросов, в частности по изысканию методов эффективного обессеривания ископаемых углей (Страхов, 1953, 1956; Страхов и Залманзон, 1955; Теодорович, 1955, 1956; Рухин, 1956; Гуляева, 1953, 1954, 1955; Юровский, 1953). Горючие сланцы Эстонского месторождения представляют особый интерес для изучения в них серы, поскольку они являются типичным представителем пород морского происхождения с большим содержанием органического вещества, для которых пока остаются неизученными взаимосвязи отдельных форм серы. Кроме того, содержание в сланцах общей серы в количестве до 4%, которая в значительной своей части переходит при сжигании сланцев в сернистый газ, отравляющий атмосферу и разрушающий поверхности нагрева котельных установок, а при термической переработке их на газ и жидкие продукты — в сероводород и другие вторичные сернистые соединения, требует изыскания путей эффективного обессеривания сланцев.

В опубликованных ранее работах М. Витлиха и С. Вишнякова (Wittlich, Weschnjakov, 1922), А. Эпика (Örik, 1927, 1928), Б. К. Торпана (1954), Х. Т. Раудсеппа, А. С. Фоминой и др. (1954), Н. Л. Дилакторского и Е. А. Галибиной (1955), а также в геологических отчетах о результатах детальной разведки сланцевого месторождения приводятся данные о содержании серы в горючих сланцах, но в них остаются незатронутыми вопросы распределения серы по пласту и взаимосвязи ее отдельных форм. В настоящем кратком сообщении делается попытка несколько заполнить этот пробел.

Как видно из нижеследующей таблицы, в которой приведены результаты анализов ответственных исполнителей Л. Н. Тамм из Института строительства и строительных материалов АН ЭССР (пробы № 1—5), Б. К. Торпана (пробы № 6—9) и Х. К. Норман (пробы № 10—36) из Таллинского политехнического института, общая сера горючих сланцев Эстонского месторождения состоит из трех составных компонентов: серы сульфатной, сульфидной (колчеданной) и органической.

Содержание сульфатной серы в сланце более или менее постоянное, обычно меньше 0,1%. Ясно выраженной закономерности распределения ее по разрезу пласта и взаимосвязи с другими формами серы не устанавливается. Находится она в сланце, вероятнее всего, в виде сульфата кальция и сульфата железа.

Содержание серы в горючих сланцах Эстонского месторождения

№ пробы	Наименование шахты, где взяты пробы	Наименование проб*	Слой сланца, вошедшие в пробу	Содержание в сланцах (в %)					
				органического вещества (керогена)	общей серы	в том числе			органической серы в пересчете на кероген сланца
						сульфатной	сульфидной	органической	
1	Шахта № 10	ш	A ¹	28,6	1,67	0,05	1,26	0,36	1,26
2		ш	C	27,9	1,32	0,08	0,87	0,37	1,33
3		ш	F	50,2	1,56	0,07	0,88	0,61	1,21
4		ш	B	31,5	3,68	0,09	2,93	0,66	2,10
5		ш	B	61,0	2,27	0,05	1,34	0,88	1,44
6	Шахта „Кютте-Йюд“	пд	G	36,5	1,17	0,07	0,63	0,47	1,29
7		пд	D	27,5	0,86	0,08	0,45	0,33	1,20
8		пд	H	36,4	1,07	0,07	0,55	0,45	1,24
9		пп	A—E	37,0	1,68	0,11	1,04	0,53	1,43
10		пп	A—E	34,1	1,85		1,28	0,52	1,52
11		пп	B—F	31,2	1,92		1,39	0,48	1,54
12		пп	A—E	34,2	1,99		1,38	0,56	1,64
13		пп	A—E	33,7	1,78		1,28	0,45	1,33
14		пп удельн. вес 1,6	A—E	44,8	2,14		1,43	0,66	1,47
15		пп „ „ 1,7	A—E	38,8	1,85		1,24	0,56	1,42
16		пп „ „ 1,8	A—E	34,0	1,84		1,33	0,46	1,35
17		пп „ „ 1,6	B—F	44,8	2,43		1,74	0,64	1,45
18		пп „ „ 1,8	B—F	31,5	1,89		1,41	0,43	1,37
19		пп „ „ 1,6	B—F	45,6	1,94		1,24	0,65	1,43
20		пп „ „ 1,7	B—F	41,7	1,62		1,01	0,56	1,32
21	пп „ „ 1,8	B—F	33,1	1,74		1,25	0,44	1,35	
22	Шахта „Кохтла“	пп „ „ 1,7	A—F	34,4	1,78		1,26	0,47	1,37
23		пп „ „ 1,8	A—F	33,3	1,86		1,34	0,47	1,37
24		пп „ „ 1,9	A—F	28,4	2,01		1,54	0,52	1,48
25		рс +125 мм	A—F	47,1	2,05		1,34	0,66	1,40
26		рс 125—100 мм	A—F	39,0	1,78		1,20	0,53	1,36
27	Шахта „Убья“	пп	D—F	32,3	1,98		1,43	0,52	1,55
28		пп	D—F	46,1	2,20		1,43	0,72	1,57
29		пп	D—F	42,8	1,91		1,24	0,62	1,45
30	Шахта „Киви-ыли“	рс 38—10 мм	B—F	26,8	2,08		1,62	0,41	1,53
31		рс —10 мм	B—F	34,7	2,16		1,56	0,55	1,59
32		рс +38 мм	B—F	36,1	1,75		1,19	0,51	1,41
33		рс 38—10 мм	B—F	30,2	1,96		1,50	0,41	1,35
34		рс —10 мм	B—F	32,1	2,15		1,59	0,51	1,59
35		рс 100—60 мм	B—F	45,7	1,60		1,03	0,52	1,14
36	рс 38—15 мм	B—F	29,8	1,70		1,22	0,43	1,44	

Для всех проб принято 0,05

* ш — штуфная, пд — пластово-дифференциальная, пп — пластово-промышленная, рс — рядовой сланец.

Содержание сульфидной серы в сланце менее постоянно и изменяется в пределах от 0,4 до 3%; в большинстве случаев содержание ее по пластово-дифференциальным пробам равно 1—2%. В сланце она полностью связана с железом в виде дисульфида железа (без разделения на кристаллографические модификации — пирит, марказит), который имеет следующие формы включения: дисперсное распределение единичных мелких кристаллов или их групп, как правило, в тесном контакте с органогенными остатками; хорошо различимые на глаз скопления мелких и более крупных кристаллов, приуроченные к местам массового захоронения фауны; скопления в виде поясков ниже поверхностей межпластовых размывов и, наконец, в виде заполнения различных по происхождению пустот и трещин. Указанные формы дисульфида железа, кроме заполнения трещин, образовались в период осадконакопления и в раннюю стадию диагенеза осадка. Так как количество дисульфида железа в трещинах относительно небольшое и так как его более поздний генезис, вероятно, связан с внутрислоевым перераспределением железа, то можно не принимать в расчет отдельные формы нахождения дисульфида железа в сланце при установлении зависимости между содержанием сульфидной серы и органического вещества. Сколько-нибудь ясно выраженной зависимости между содержанием сульфидной серы и содержанием органического вещества в сланце, по которой можно было бы судить об изменениях окислительно-восстановительной обстановки среды при накоплении органического вещества сланца на дне водного бассейна, не наблюдается (рис. 1).

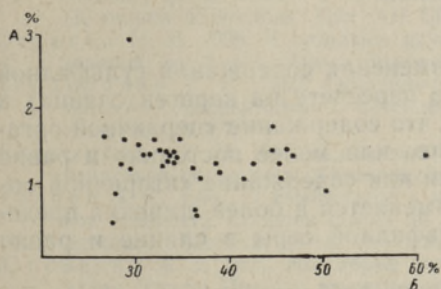


Рис. 1. Соотношение содержания сульфидной серы (А) и органического вещества (В) в горючем сланце. Составлено по данным табл. 1.

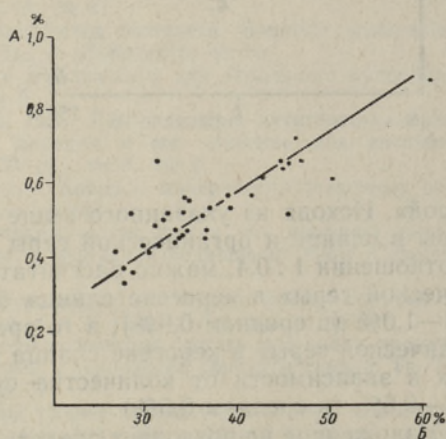
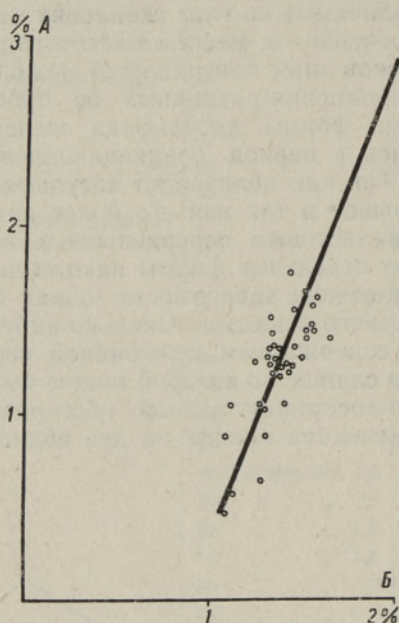


Рис. 2. Взаимосвязь между содержанием органической серы (А) и органического вещества (В) в горючем сланце. Составлено по данным табл. 1.

Под содержанием органической серы в горючих сланцах понимается в какой-то мере условная величина, так как она определяется как разность между общей серой и суммой сульфатной и сульфидной серы, содержание которых устанавливается аналитически. Содержание органической серы в сланце колеблется от 0,3 до 0,9% и находится в прямой связи с органическим веществом, что может служить указанием на происхождение ее за счет органических серосодержащих компонентов исходного материнского вещества керогена сланца (рис. 2). При этом

следует, однако, указать, что содержание органической серы в пересчете на кероген сланца колеблется в довольно больших пределах, а именно от 1,2 до 2,1%. Такое же значительное изменение в содержании органической серы в керогене можно объяснить взаимосвязью ее с сульфидной серой, параллелизмом их содержания: с увеличением сульфидной серы в сланце возрастает содержание органической серы в керогене примерно в соотношении 1 : 0,4 (рис. 3). Это обстоятельство дает основание пред-



полагать, что часть органической серы сланца образовалась за счет элементарной серы, выделяемой в определенном количестве при образовании дисульфида железа (пирита, марказита), от взаимодействия сульфата железа с сероводородом. Возможно, что в сланце имеется какая-то часть серы в виде элементарной. Органическую серу, образовавшуюся за счет исходного материнского вещества керогена сланца, условно назовем «первичной органической серой», а образовавшуюся за счет других источников — «вторичной органической

Рис. 3. Взаимосвязь между содержанием органической серы в пересчете на кероген сланца (Б) и содержанием сульфидной серы в горючем сланце (А). Составлено по данным табл. 1.

серой». Исходя из указанного выше изменения содержания сульфидной серы в сланце и органической серы (в пересчете на кероген сланца) в соотношении 1 : 0,4, можно рассчитать, что содержание «первичной органической серы» в керогене сланца более или менее постоянно и равно 0,8—1,0% (в среднем 0,9%), в то время как содержание «вторичной органической серы» в керогене сланца изменяется в более широких пределах в зависимости от количества сульфидной серы в сланце и равно 0,2—0,6% (в среднем 0,5%).

Изложенное не позволяет сделать какие-либо окончательные выводы, но все же дает основание поставить на разрешение вопрос о том, что исходное материнское вещество керогена сланца не являлось главным фактором, определяющим окислительно-восстановительную обстановку сланценакопления; его активность как реагента-восстановителя к моменту накопления в осадке на дне морского бассейна, по-видимому, была в значительной мере утрачена, о чем свидетельствуют, кроме указанного выше отсутствия прямой зависимости содержания сульфидной серы и органического вещества сланца, нахождение в сланцах растворимого в 3% HCl железа (до 50% от общего железа в породе), кося слоистость, следы размыва и переотложения осадков, а также наличие в сланцах богатой по количеству особей и разнообразию форм донной фауны. Есть основания для предположения, что исходное материнское вещество керогена сланца было в значительной степени преобразовано до устойчивой к дальнейшему разложению стадии еще до момента от-

ложения его на дне бассейна и что распределение его в осадке контролировалось гидродинамическим фактором, как и распределение терригенного материала, с которым органическое вещество горючих сланцев очень тесно связано.

Вопрос обессеривания горючих сланцев связан главным образом с удалением сульфидной серы, образующей в них большую часть общей серы.

*Институт геологии
Академии наук Эстонской ССР*

ЛИТЕРАТУРА

- Гуляева Л. А. 1953. Осадки сероводородных бассейнов геологического прошлого. ДАН СССР, т. ХСII, № 5.
- Гуляева Л. А. 1954. Геохимические показатели окислительно-восстановительных обстановок осадкообразования морских терригенных отложений. ДАН СССР, новая сер., т. ХCVIII, № 6.
- Гуляева Л. А. 1955. Геохимические фации, окислительно-восстановительные обстановки и органическое вещество осадочных пород. Советская геология, сб. № 47.
- Дилакторский Н. Л. и Галибина Е. А. 1955. К вопросу о процессах минералообразования, протекающих при нагревании сланцевой золы и твердении гидратированных продуктов обжига. Сланцевольные материалы в строительстве. Труды второго совещания по расширению использования в строительстве неорганической части сланца-кукерсита. Изд. АН ЭССР.
- Раудсепп Х. Т., Фомина А. С., Торпан Б. К. и Норман Х. К. 1954. Техно-химическая характеристика кукерского сланца западного крыла Эстонского сланцевого бассейна. Сборник статей по химии и технологии горючего сланца. Тр. Таллинского политех. ин-та, сер. А, № 57.
- Рухин Л. Б. 1956. О некоторых закономерностях эпигенеза. Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3 и 4. Изд-во Львовского ун-та.
- Страхов Н. М. 1953. Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования. Изв. АН СССР, сер. геол., № 5.
- Страхов Н. М. и Залманзон Э. С. 1955. Распределение аутигенно-минералогических форм железа в осадочных породах и его значение для литологии. (К теории диагенеза). Изв. АН СССР, сер. геол., № 1.
- Страхов Н. М. 1956. К познанию диагенеза. Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3 и 4. Изд-во Львовского ун-та.
- Теодорович Г. И. 1955. Осадочные геохимические фации по профилю окислительно-восстановительного потенциала и нефтепроизводящие их типы. Советская геология, сб. 47.
- Теодорович Г. И. 1956. Осадочные минералого-геохимические фации. Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3 и 4. Изд-во Львовского ун-та.
- Торпан Б. К. 1954. О химическом и минералогическом составе пластов и пропластков кукерсита. Сборник статей по химии и технологии горючего сланца. Тр. Таллинского политех. ин-та, серия А, № 57.
- Юровский А. З. 1953. Некоторые основы теории происхождения серы в каменных углях. Труды Первого всесоюзного совещания 1950 г. Химия и генезис твердых горючих ископаемых. Изд-во АН СССР.
- Wittlich, M., Weschnjakov, S. 1922. Beitrag zur Kenntnis des estländischen Ölschiefers, genannt Kukkersit. Acta Univ. Tartu., A. III.
- Õpik, A. 1927. Beiträge zur Kenntnis der Kukruse-(C₂)-Stufe in Eesti. II. Acta Univ. Tartu., A. XII.
- Õpik, A. 1928. Beiträge zur Kenntnis der Kukruse-(C₂)-Stufe in Eesti. III. Acta Univ. Tartu., A. XIII.

VÄÄVEL EESTI PÕLEVKIVIS

S. BAUKOV

Resümee

Eesti põlevkivi (kukersiit) sisaldab kuni 4% üldväävlit, mis koosneb kolmest komponendist: sulfaatne (kuni 0,1%), sulfiidne (0,4—3%) ja orgaaniline väävel (0,3—1%).

Otsese seose puudumine sulfiidse väävli ja orgaanilise aine sisalduse vahel põlevkivis, aga samuti viide 3%-lises soolhappes lahustuva raua, vee iikumise jälgede ja suure hulga mitmesuguste põhjafauna kivististe leidumisele lubavad oletada, et põlevkivi kerogeeni lähteaine kaotas tunduval määral oma taandavad omadused juba enne kogunemist merepõhja settesse.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Geoloogia Instituut*

DER SCHWEFEL IM ESTNISCHEN BRENNSCHIEFER

S. BAUKOV

Zusammenfassung

Der estnische Brennschiefer (Kukersit) enthält bis 4% Allgemainschwefel, der aus drei Komponenten besteht: Sulfatschwefel (bis 0,1%), Sulfidschwefel (0,4—3%) und organischer Schwefel (0,3—1%).

Das Vorkommen von Sulfatschwefel hängt mit den anderen Schwefelformen nicht zusammen; sein grösserer Gehalt ist bedingt durch die Vergrösserung der Menge der terrigenen Bestandteile.

Der Sulfidschwefel-Gehalt hängt nicht von der Menge des organischen Stoffes im Brennschiefer ab (Abb. 1).

Der Gehalt an organischem Schwefel im Brennschiefer ist direkt abhängig von der Menge der organischen Substanz, worin 1,2 bis 2,2% Schwefel enthalten ist (Abb. 2).

Es wird die Korrelation zwischen dem Sulfidschwefelgehalt des Brennschiefers und der Menge des organischen Schwefels in der organischen Substanz festgestellt; annähernd stellt sie sich im Verhältnis von 1 : 0,4 dar (Abb. 3). Auf Grund dessen wird angenommen, dass sich ein Teil des organischen Schwefels auf Kosten des Elementarschwefels bildet, der in bestimmter Menge bei der Entstehung von Schwefelkies (als Folge der Behandlung von Ferrosulfat mit Schwefelwasserstoff) ausgeschieden wird. Es ist möglich, dass ein Teil des Schwefels im Brennschiefer in Gestalt des Elementarschwefels enthalten ist.

Das Fehlen des obengenannten direkten Zusammenhanges zwischen dem Gehalt an Sulfidschwefel und an organischer Substanz im Brennschiefer, sowie der Hinweis darauf, dass der Brennschiefer Spuren der Bewegung von Wasser aufweist bzw. in 3-prozentiger Salzsäure lösliches Eisen und eine grosse Menge verschiedener Versteinerungen der Bodenfauna enthält, lassen schliessen, dass die Ausgangssubstanz des Kerogens im Brennschiefer ihre reduzierenden Eigenschaften schon vor der Sedimentation am Meeresboden in beträchtlichem Masse eingebüsst hat.

*Institut für Geologie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR*