

УДК 552.587.5 : 622.337.2(474.2)

В. А. КАТТАЙ, Х. А. КУНДЕЛЬ

ВКЛЮЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ БИТУМОВ В КУКЕРСИТАХ,  
СОСТАВ И СВОЙСТВА ЭТИХ БИТУМОВ

В Северной Прибалтике случаи обнаружения твердых битумов (ТБ) довольно часто [1—5]. Эти любопытные черные включения встречаются в отложениях различного возраста — от нижнекембрийских до кукурузеских слоев среднего ордовика включительно. Наибольшее число находок ТБ зафиксировано в промышленной залежи Эстонского месторождения. В 30-е гг. ТБ были обнаружены в шахтах «Кукрузе» и «Кютте Иыуд», в 50—60-е гг. — в шахтах № 4, 6, 7 и «Кохтла», а также в одной из шахт Ленинградского месторождения и в 1978—1979 гг. — в шахте «Эстония» (две последние находки).

Скорее всего частота обнаружений ТБ в залежи кукерситов не отражает истинной картины их распространенности в разрезе и по площади, а объясняется значительной (сотни квадратных километров) площадью вскрытия отложений данного уровня в горных выработках шахт. Включения ТБ приурочены в основном к сланцевым слоям (B, C, E), имеют вид слабо выпуклых кверху линз и залегают согласно слоистости породы. Размеры их в поперечном разрезе редко превышают в длину 25—30, в высоту 3—5 см. ТБ резко отличаются цветом от вмещающего кукерсита, границы раздела четкие. Иногда на контакте имеется тонкая (несколько миллиметров) каемка сланца более темного цвета (до шоколадного), в которой отмечаются мелкие черные вкрапления ТБ. На таких участках никаких изменений в строении сланцевой залежи и дислокаций не замечено.

Один из первых исследователей ТБ в кукерситах А. Ф. Добрянский называл их оксиасфальтами — кислородсодержащими асфальтами [1]. Авторы более поздних публикаций относят эти ТБ к классу асфальтитов [2, 3, 5] или асфальтитов, метаморфизованных до антраксолитов [4]. Часть исследователей считают, что возможна генетическая связь кукерсита и включенных в него линз ТБ [1, 3], другие отрицают это, полагая, что битум был привнесен в бассейн извне [2, 4—6, 12].

Цели настоящей работы — диагностика класса ТБ и установление их происхождения. Комплексному лабораторному исследованию был подвергнут образец, отобранный из линзы ТБ в слое Е шахты «Эстония»\*. В аналогичных условиях проведен ряд анализов с концентра-

том керогена кукерсита (содержание органической массы 87,5 %). При сравнении результатов использованы также данные из литературы [2—4, 10].

По внешнему виду ТБ очень сходны с каменным углем (однородная структура). Это хрупкая легко измельчаемая порода с блестящим раковистым изломом, в куске черная блестящая, в порошке черная матовая. Цвет черты черный с легким буроватым оттенком. Твердость по шкале Мооса 2—3, плотность 1,26 г/см<sup>3</sup>. Содержание минеральных компонентов в различных находках ТБ незначительно — 2—7 % [2—4]. По данным спектрального анализа химического состава (табл. 1), в минеральной части ТБ намного больше окислов кремния и меньше окислов кальция, чем в минеральной части прилегающего кукерсита. Зола кукерситов карбонатная, и отношение сумм окислов ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ )/(CaO+MgO) всегда меньше единицы [7]. Для золы ТБ этот модуль равен 2,2, для примыкающего кукерсита (слой Е) — 0,35.

Таблица 1  
Содержание химических элементов, г/т, и их оксидов, %,  
в золе твердых битумов (ТБ) и кукерсита (К)

Элемент	ТБ	К	Элемент или оксид	ТБ	К
Ti	3000	1500	Ce	150	20
V	600	30	Sr	600	300
Cr	80	20	Ba	400	100
Co	250	8	Sc	10	6
Ni	1000	30	P	6000	—
Cu	2000	6	Ag	0,25	0,06
Pb	60	20	U	<3	<1
Zn	300	10	Th	8	9
Sn	10	0,6	Rb	60	30
Mo	8	0,6	SiO <sub>2</sub>	40	10
Zr	250	60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	2,8
Y	100	20	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	2,3
Yb	8	1,5	CaO	15	35
La	100	20	MgO	2	1,5

Рентгенографическими исследованиями установлено, что зола ТБ представлена кварцем и кальцитом. Сопоставление содержаний породообразующих минеральных компонентов по сланцевому слою Е в различных частях Эстонского месторождения [8] показало, что доля глинистых минералов (пересчитанная на 100 %-ное неорганическое вещество) составляет 8—25 %, кварца — 4—11 %, карбонатных минералов — 50—75 %.

Итак, минеральные матрицы ТБ и кукерситов явно различны. Весьма существенна и разница в содержании металлов в кукерситах и ТБ: по сравнению с золой примыкающего кукерсита зола ТБ богаче Cu, Ni, Co, Zn, V и некоторыми другими элементами. ТБ резко отличаются от кукерсита по реакции на действие органических растворителей. Если при экстракции кукерсита выходы экстрактов незначительны (0,2—0,6 % в пересчете на органическую массу), то в случае ТБ они широко варьируют в зависимости от природы растворителя — от 8 до 98 %. Так, из образца ТБ, отобранного в одной из шахт комбината «Сланцы» (сейчас — ПО «Ленинградсланец»), кипящим бензolem извлекается 97,6 % вещества [3], из исследованной нами пробы спиртобензольной смесью — 21,2 и хлороформом — 92,8 %.

Компонентный состав хлороформенных экстрактов ТБ (табл. 2) характеризуется преобладанием асфальтенов (75—76 %) и бензольных смол (19—21 %). Совсем иное соотношение компонентов у

\* Образец был предоставлен геологом шахты Т. Паап. При проведении отдельных анализов автором оказали практическую помощь специалисты Всесоюзного научно-исследовательского института ядерной геофизики и геохимии (г. Москва), Управления геологии ЭССР, Тартуского государственного университета и Института термофизики и электрофизики АН ЭССР.

Таблица 3

Сравнительная характеристика элементного состава различных находок твердых битумов (ТБ) и керогена кукарсита

Показатель	Исследуемый образец				Находки ТБ		Кероген кукарсита		
	Исходный	Спирто-бензо-	Остаток экстра-	Шахта № 4	Шахта	«Слан-	«Кохт-ла»	(дан-	кукарсита
	бензо-	экстра-	«Кохт-ла»	(дан-	«Слан-	(дан-	«Кохт-ла»	ные [2])	ные [3])
<b>Содержание в органическом веществе, %:</b>									
C <sup>daf</sup>	87,80	86,62	87,72	87,30	87,88	84,90	88,21	77,0	
H <sup>daf</sup>	9,01	10,23	8,80	8,84	8,75	8,90	8,44	9,7	
S <sup>daf</sup>	0,55	0,32	0,64	0,84	0,53	0,73	2,16	1,6	
N <sup>daf</sup>	1,15	1,10	1,15	0,96	1,01	1,20	{ 1,19	0,4	
O <sup>daf</sup>	1,49	1,73	1,69	2,06	1,83	4,27			11,3
<b>Массовое соотношение:</b>									
C/H	9,7	8,5	10,0	9,8	10,0	9,5	10,4	7,9	
C/(O+N+S)	27,5	27,5	25,2	22,6	26,0	13,7	26,3	5,9	

Интересные явления наблюдаются при нагревании исследуемого образца ТБ: при температуре около 275 °C он переходит в пластическое состояние, а при застывании приобретает характерный для кокса блеск. При дальнейшем повышении температуры начинается термическая деструкция (в пределах 300—500 °C) с выделением газа и смоляных паров. Так как процессу термодеструкции предшествует образование вязкой жидкокомпактной массы, то выделение летучих продуктов при деструкции вызывает ее вслучивание с последующими выбросами вещества из реторты. Полукоксование ТБ удалось провести лишь в специальной лабораторной реторте (загрузка 1 г) при очень медленной скорости нагрева. В аналогичных условиях проведены опыты с концентратом керогена (таблицы 4 и 5).

битумоида кукарсита: 71 % смол, 29 % масел, тогда как асфальтены практически отсутствуют. В ИК-спектре ТБ выделяются полосы поглощения метильной и метиленовых группировок (1380, 1460 и 2800—3000 см<sup>-1</sup>) и бензольного кольца (1600 см<sup>-1</sup>), которые указывают на преимущественно алифатическую или циклическую структуру исследуемого образца. Основное отличие ИК-спектра ТБ от спектров керогена кукарсита или полученного из него термобитума — слабая интенсивность полос, соответствующих поглощению кислородных функциональных групп (при 1700 и 3200—3600 см<sup>-1</sup>).

Таблица 2

Сравнительная химико-битуминологическая характеристика хлороформенных экстрактов из твердых битумов (ТБ) и кукарсита, %

Компонентный состав	ТБ		Кукарсит	
	Исследуемый образец (данные [10])	Образец из шахты № 2 (данные [4])	(данные [10])	Кукарсит
Масла	2,2	2,4	29,2	
Смолы:				
Петролейноэфирные	2,6	3,1	18,4	
Бензольные	6,8	17,5	25,8	
Спиртобензольные	14,9	1,8	26,6	
Асфальтены	75,5	75,2	Следы	

Наиболее обширен экспериментальный материал по элементному составу различных ТБ (табл. 3). Элементный состав ТБ довольно постоянен, что позволяет сделать вывод об одинаковой химической природе разных находок. Однако в нем, по сравнению с элементным составом керогена кукарсита, имеются резкие расхождения в содержании углерода (разница около 10 %) и кислорода (7—10 %). На классификационной С—Н—О-диаграмме Веселовского для горючих ископаемых [9] органическое вещество кукарсита четко попадает в группу керогенов. ТБ, его спиртобензольный экстракт и остаток экстракции на этой диаграмме располагаются в поле группы твердых битумов (рис. 1), а на генетической классификационной диаграмме каустобиолитов Добрянского [1] — в поле оксиасфальтов (рис. 2).

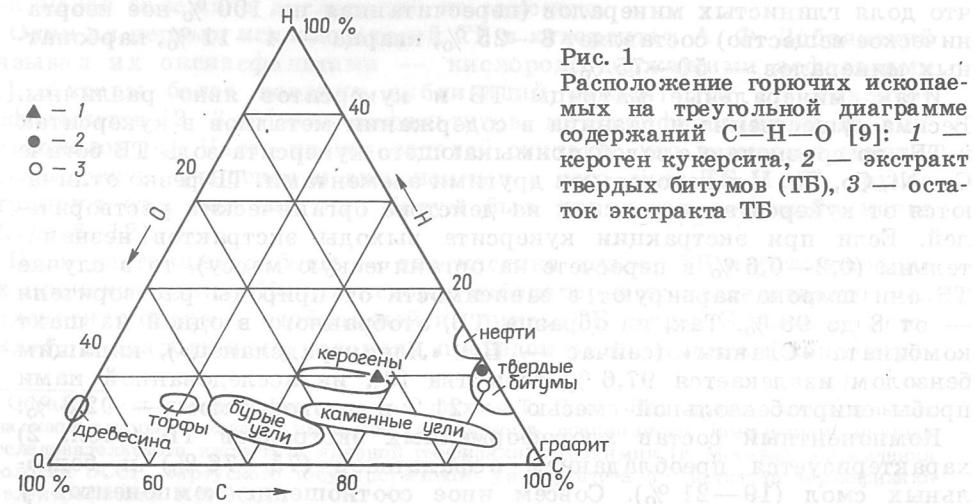


Рис. 1

Расположение горючих ископаемых на треугольной диаграмме содержаний С—Н—О [9]: 1 — кероген кукарсита, 2 — экстракт твердых битумов (ТБ), 3 — остаток экстракта ТБ

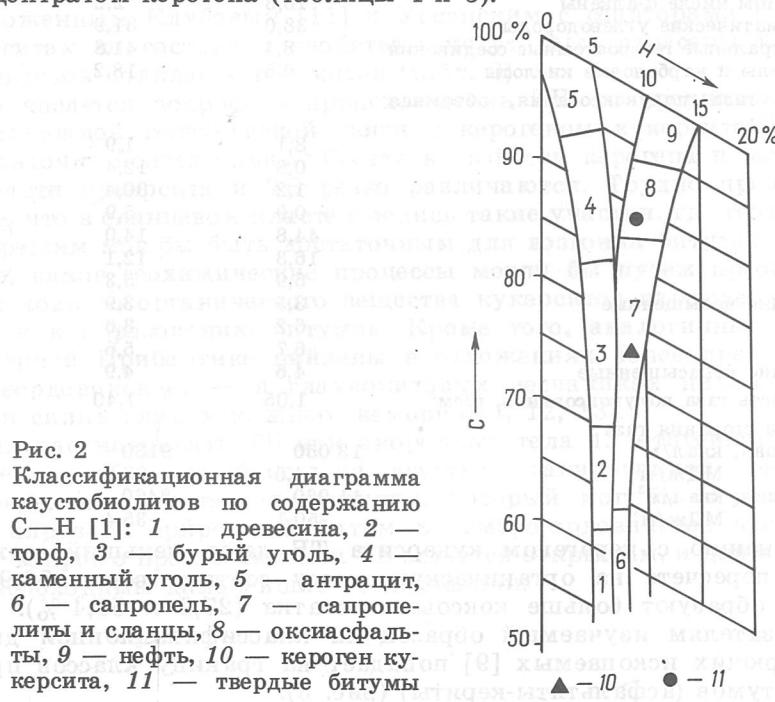


Рис. 2

Классификационная диаграмма каустобиолитов по содержанию С—Н [1]: 1 — древесина, 2 — торф, 3 — бурый уголь, 4 — каменный уголь, 5 — антрацит, 6 — сапропель, 7 — сапропеллиты и сланцы, 8 — оксиасфальты, 9 — нефть, 10 — кероген кукарсита, 11 — твердые битумы

Сравнительная техническая характеристика образцов твердых битумов (ТБ) и концентрата керогена кукерсита

Показатель	ТБ	Концентрат керогена кукерсита
Влажность аналитической пробы $W^a$ , %	0,1	1,0
Содержание, % на сухое вещество:		
Углекислота карбонатов $(CO_2)_M^d$	1,0	1,3
Зола прокаливания $A^d$	5,3	11,2
Условная органическая масса $100 - (CO_2)_M^d - A^d$	93,7	87,5
Теплота сгорания по бомбе $Q_s^d$ , ккал/кг	9100	8300
МДж/кг	38,1	34,8
Плотность $d_r^d$ , г/см <sup>3</sup>	1,26	1,1
Выход продуктов полукоксования в малой лабораторной реторте, %:		
Смола	35,5	58,5
Вода разложения	3,0	
Полукокс	53,4	27,2
Газ и потери	11,1	11,3
Выход смолы в расчете на условную органическую массу, %	37,9	66,9

Таблица 5  
Сравнительная характеристика продуктов полукоксования твердых битумов (ТБ) и концентрата керогена кукерсита

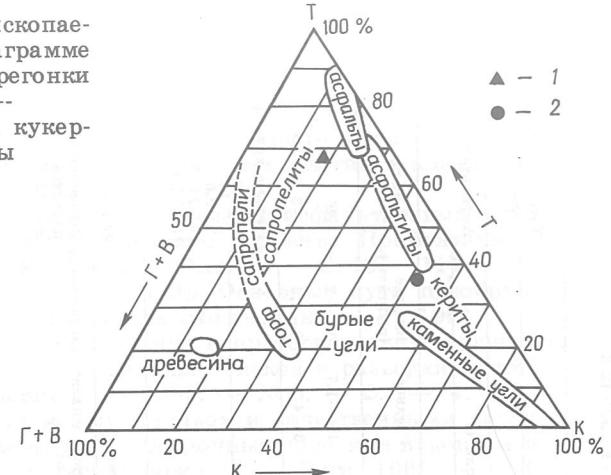
Показатель	ТБ	Концентрат керогена кукерсита
Групповой состав смолы полукоксования, %:		
Алканы и нафтены	28,8	3,7
Алкены	24,3	4,4
В том числе $\alpha$ -алкены	10,3	2,2
Ароматические углеводороды	38,0	31,9
Нейтральные гетероатомные соединения	8,4	41,8
Фенолы и карбоновые кислоты	0,5	18,2
Состав газа полукоксования, объемная доля, %:		
$H_2$	8,1	1,9
CO	0,8	12,4
$CO_2$	1,2	30,4
$H_2S$	0,9	5,9
$CH_4$	44,8	14,0
$C_2H_6$	16,3	12,1
$C_3H_8$	6,9	5,3
Прочие насыщенные	3,5	3,9
$C_2H_2$	6,2	3,6
$C_3H_6$	6,7	5,6
Прочие ненасыщенные	4,6	4,9
Плотность газа полукоксования, г/см <sup>3</sup>	1,05	1,40
Теплота сгорания газа:		
Высшая, ккал/м <sup>3</sup>	13 050	9130
МДж/м <sup>3</sup>	54,6	38,2
Низшая, ккал/м <sup>3</sup>	11 960	8460
МДж/м <sup>3</sup>	50,1	35,4

По сравнению с керогеном кукерсита ТБ дают меньший выход смолы (в пересчете на органическую массу соответственно 66,9 и 37,9 %) и образуют больше коксового остатка (27,2 и 53,4 %). По этим показателям изучаемый образец на классификационной диаграмме горючих ископаемых [9] попадает на границу классов природных битумов (асфальтиты-кериты) (рис. 3).

Таблица 4

Рис. 3

Расположение горючих ископаемых на треугольной диаграмме продуктов сухой перегонки смолы (T)—кохса (K)—(газ + вода) ( $T + B$ ): 1 — кероген кукерсита, 2 — твердые битумы



Значительны различия в групповом составе смол полукоксования. Если для смолы кукерсита характерно высокое содержание кислородных соединений (60 %), то смола ТБ на 91 % состоит из углеводородов. Особенно заметна разница в содержании фенолов — 18,2 и 0,5 % соответственно. Принципиально различны и распределения алифатических углеводородов по длине боковой цепи в рассмотренных смолах. Если в случае кукерсита концентрации  $n$ -алканов и  $\alpha$ -алкенов резко снижаются начиная с  $C_{17}$ , то для смолы ТБ характерно монотонное уменьшение концентрации алифатических соединений по мере роста длины цепи. Резкие различия имеются также в составе, плотности и теплоте сгорания газов полукоксования (табл. 5).

Приведенные результаты исследований однозначно указывают на совершенно различные химические структуры ТБ и керогена кукерсита. Согласно классификационным схемам природных битумов, предложенными Клубовым [11] и Успенским с соавторами [5], ТБ в кукерситах по составу и свойствам могут быть отнесены к классу асфальтитов подклассу грэемитов (табл. 6).

Что касается вопроса о происхождении ТБ, то предположения о их возможной генетической связи с керогеном кукерсита, видимо, недостаточно основательны. Состав и свойства керогена и минеральной части кукерсита и ТБ резко различаются. Трудно представить также, что в сланцевом пласте имелись такие участки, где геотермический режим мог бы быть достаточным для возгонки битумов. Несколько также, какие геохимические процессы могли бы путем преобразования исходного органического вещества кукерситов параллельно привести и к образованию битумов. Кроме того, аналогичные битумы в Северной Прибалтике найдены в отложениях более древних, чем среднеордовикские, — в глауконитовых песчаниках нижнего ордовика и синих глинах нижнего кембрия [4, 12, 13].

Если рассматривать ТБ как иноядные тела аллотигенного происхождения, образовавшиеся из сгустков закирированной нефти, то неопределенным остается источник, который мог бы периодически продуцировать природный битум в кемброп-ордовикское время. Поэтому вопрос о происхождении ТБ остается открытым, и для его решения необходимы дальнейшие исследования.

Показатель	Вещественная классификационная схема природных битумов*									
	Классы	Мальты	Асфальты	Асфальтины	Кориты	Антраксолиты	Гильсониты	Гремиты	Высшие (пухниты)	Асфальтины
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,75—0,96	0,95—1,05	1,0—1,12	1,05—1,15	1,15—1,2	1,05—1,1	1,1—1,3	1,3—1,4	1,4—1,7	1,7—2
Твёрдость по Моосу	—	—	0—1	—	1—2,5	—	2—3	—	3—4	3—4,5
Консистенция	Жидкие	—	—	—	—	—	—	—	—	2—3
Групповой состав, %:	Масла	65—100	45—65	25—45	5—25	1—20	—	—	—	2—2,5
	Смолы	0—30	30—40	30—50	5—50	5—20	—	—	—	19—24
	Асфальтины	0—5	5—15	15—40	0—10	1—50	—	—	—	75—75,5
	Карбонаты	0	0	0	0	10—95	95—100	—	—	7,2
Расторимость в СНСl <sub>3</sub>	Полная	—	—	—	—	—	—	—	—	92,8 %
Поведение при нагревании, — температура размягчения, °C <sup>0</sup>	Не выше 35—40	Размягчается без разложения,	Высокоплавкие	Высокоплавкие	Без разложения	Не плавятся, жидких дистиллятов высокоплавкие, не образуют	Частичная	Отсутствует	Не плавятся, жидких дистиллятов высокоплавкие, не образуются при температуре до 275 °C со вскрытием	—
Химический состав:	Коксовое число: C, %	0—5	5—15	10—20	10—30	30—35	25—50	50—85	80—100	53,7
	H, %	84—86	80—87	76,6—86,0	79—86	75—86	75—90	76—91	73—94	87—88
	O+N+S(O)	12,5—14,5	6,10—12,87	6,6—12,0	8—11	6—88	7—9	5—7	3—5	8—9
	C/H	0,5—4	3—7	5—10	5—10	—	—	—	—	3—6
	C/(O+N+S)	6—7,2	7,2—7,7	7,1—9,3	8,9—12,0	8—12	10—17	13—8	12—35	9,5—10,5

\* По данным работ [5, 11].

## ЛИТЕРАТУРА

- Добрянский А. Ф. Горючие сланцы СССР. — Л., 1947.
- Аарна А. Я. Об образовании горючих сланцев Эстонского месторождения // Генезис твердых горючих ископаемых. — М., 1959. С. 57—68.
- Семенов С. С., Глушенко Е. В., Докшина Н. Д. Исследование состава и некоторых свойств асфальтина, обнаруженного в слое сланца одной из шахт комбината «Сланцы» // Химия и технология топлива и продуктов его переработки. — М., 1961. С. 23—28.
- Люткевич Е. М., Курбатская А. П. О генезисе асфальтиловых «лепешек» и «галек» нижнего кембрия и среднего ордовика Прибалтики // Геохимический сборник. — М., 1964. — Вып. 9. — С. 101—111.
- Успенский В. А., Радченко О. А. и др. Основные пути преобразования битумов в природе и вопросы их классификации. — Л., 1961.
- Прокофьева Л. М. Условия образования и преобразования горючих сланцев СССР // ЭИ ВИЭМС. Геол., методы поисков и разведки месторождений тверд. горюч. ископаемых. — 1983. — № 6. — С. 1—14.
- Каттай В. А. Зависимости между составом и качественными показателями горючих сланцев-кукерситов // Осадочные полезные ископаемые Прибалтики и их рациональное использование. — Рига, 1985. — С. 66—74.
- Вингисаар П., Каттай В., Утсал К. Состав кукерсита Прибалтийского сланцевого бассейна // Изв. АН ЭССР. Геол. — 1984. — Т. 33. — № 2. — С. 55—62.
- Веселовский В. С. Химическая природа горючих ископаемых. — М., 1955.
- Барташевич О. В., Жмур С. И., Емец Т. П. Нефтематеринский потенциал горючих сланцев платформенного палеозоя СССР // Сов. геология. — 1982. — № 8. — С. 9—14.
- Клубов Б. А. Природные битумы Севера. — М., 1983.
- Мийурисепп К. Ühest uest asfaltiidileiust Eestis // Eesti Loodus. — 1962. — N 5. — Lk. 286—289.
- Люткевич Е. М. Нефтеносность Прибалтики // Геология и нефтеносность палеозоя Южной Прибалтики. — Вильнюс, 1965. — С. 107—127.

Представил Д. Л. Кальо

Поступила в редакцию  
19.06.1986

Институт геологии

Академии наук ЭССР

г. Таллин

Научно-исследовательский

институт сланцев

г. Кохтла-Ярве

V. A. KATTAI, H. A. KUNDEL

## HARD BITUMEN IN KUKERSITE, ITS COMPOSITION AND PROPERTIES

In the commercial layer of Estonian kukersite hard bitumen lenses have been established. On the basis of spectral, X-ray fluorescence, chemical-bituminological, proximate and elemental analyses of the bitumen sample from the 'Estonia' oil shale mine, it may belong to asphaltites of a greemite subclass. Analysis showed that asphaltite is not genetically related to kukersite kerogen. The origin of hard bitumen needs further study.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,  
Institute of Geology  
Tallinn

Oil Shale Research Institute  
Kohtla-Järve