А. Ф. ДОБРЯНСКИЙ

ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ СССР



RNUATOHHA

В первой части книги содержится описание месторождении горючих сланцев СССР с краткой геологической и технической характеристикой.

Вторая часть книги посвящена генезису и химии сланцев. На основе обширного материала химических анализов и технических испытаний автор делает подробный обзор химических и физических свойств горючих сланцев и дает классификацию сланцев по свойствам керогена.

Книга может служить справочником для геолога и пособием для студентов ВТУЗов и инженерно-технических работников, занятых в промышленности по переработке сланцев.

Редактор В. С. Моисеенко

Техн. редактор С. Д. Водолагин

M05619. Сдано в набор 31/VIII-1946 г. Подп. к печ. 12/IX-1947 г. Тираж 2350 экз Формат бумаги 60к 921/16 Уч.-авт. пист. 16,90. Печ. лист. 141/2 Кол. зн. в п. л. 45600:

Заказ № 1161. Цена. 15 р. 50 к.

Количество ископаемого органического вещества, рассеянного в осадочных породах, вероятно, в сотни раз превышает запасы его, известные в виде углей, нефтей и асфальтов. Органическое вещество рассеяно повсеместно: не существует глин, известняков и т. п. пород, в которых не содержалось бы некоторого количества органического вещества. В некоторых случаях концентрация этого органического вещества повышается до таких пределов, что становится возможным его промышленное использование. В настоящее время еще нельзя указать границы концентраций органического вещества, пригодные для промышленной эксплоатации. Эти границы весьма расплывчаты и зависят от уровня технической культуры страны или эпохи. Кроме того, они зависят от ряда экономических или политических факторов.

Во всяком случае, если рассеянное органическое вещество и в настоящее время является объектом технической эксплоатации, то не будет большой ошибки, если это рассеянное вещество органического происхождения мы назовем топливом будущего. Это вынуждает к тщательному изучению и регистрации всех видов рассеянного и низкосортного топлива.

Особенное внимание, уделяемое сланцам и низкосортному топливу в СССР, есть прямое следствие дальновидности экономической политики в условиях социалистического планового хозяйства. Капиталистическое общество, при котором природное богатство подчинено интересам отдельных лиц, не создает благоприятной почвы для развития промышленности в плановом порядке. Только отсутствие иных топливных ресурсов вынуждает капитализм прибегать к переработке сланцев.

Учет и практическая оценка местного и низкосортного топлива в СССР сейчас стоят в порядке дня.

Пятилетний план предусматривает создание крупной промышленности жидкого топлива в райомах Восточной Сибири, Северного Кавказа и в Ленинградской области. Запланированная выработка газа из угля и сланцев составляет 1,9 млрд. м³. Только для снабжения Ленинграда газом должно быть добыто и переработано 9,4 млн. т сланца. Одновременно должна быть получена смола, являющаяся сырьем для переработки на бензин, дизельное топливо и мазут, что в значительной мере сократит необходимость в дальнепривозном жидком топливе.

За последние 10—15 лет в ряде научно-исследовательских институтов проведено и закончено большое количество исследовательских работ по изучению горючих сланцев. В печати появилось довольно много работ, освещающих проблемы использования сланцев путем перегонки, сжигания, химической переработки и т. д. Проведено много работ по выяснению запасов, рационализации добычи и по геологии сланцев. Часть из них опубликована. Все эти работы разбросаны по отдельным журналам, часто мало доступным.

Автор использовал часть этих материалов, особенно сводный материал по сланцевым месторождениям СССР, составленный канд.

хим. наук А. С. Фоминой.

В настоящее время не представляется возможным собрать весь этот материал в виде монографии, которая бы включила отчеты по проделанной работе. Однако, возможно, и по нашему мнению совершенно необходимо, составить монографию по горючим сланцам СССР, в которой в четкой форме, не перегруженной геологическими или технологическими деталями, была бы изложена сумма всего того, что нам известно о наших горючих сланцах.

Создать подобную монографию было бы значительно проще, есля бы существовала какая-либо стандартная методика исследования и оценки горючих сланцев. Это условие не соблюдалось отдельными авторами; имеющиеся данные часто несравнимы. Основная причина этого лежит в том, что исследовательская работа, продолжавшаяся в течение 15 лет, не могла быть насильственно втиснута в рамки, которые бы явились своего рода тормозом для научного прогресса. Поэтому автору в тех или иных выводах пришлось опираться на более или менее унифицированные методы исследования.

В настоящей монографии, посвященной описанию технических свойств сланцев, речь идет только о горючих сланцах.

В книге не затрагивается вопрос о различных гипотезах возникновения сланцев в природе — едва ли это нужно в свете современных представлений на этот счет. Только сапропелевая гипотеза дает ответ на все вопросы, которые могут встретиться при изучении происхождения сланцев. Но нельзя думать, что сапропелевая гипотеза универсальна: существуют сланцы, групповой состав которых и даже отношение углерода к водороду носят особые признаки, заставляющие в подобных случаях предполагать развитие местных условий, не обычных в других случаях. Такие случаи не имеют массового характера и ни в чем не умаляют значения сапропелевой гипотезы.

При современном состоянии науки еще невозможно создать гипотезу, разработанную во всех деталях; остается еще очень много участков, требующих дополнительных исследований.

І. ПОНЯТИЕ О СЛАНЦАХ

С научной точки зрения кероген не перестает быть таковым независимо от того, будет ли он содержать 5 или 75% минерального
вещества, потому что минеральная примесь носит случайный характер и попадает в исходный органический материал в результате местных условий, определяющих меру процесса засорения
органического вещества минеральным, подавляющая масса которого не была связана с организмами. Поэтому было бы правильно
объединять многозольные сланцы с сравнительно малозольными
богхедами, торбанитами и т. п. В этом случае ограничивающим моментом целесообразно было бы признавать только сапропелевую
природу каустобиолита. В настоящее время возможно уже по содержанию водорода приблизительно судить о примеси к сапропелевому веществу гумусового, так что можно ограничить круг
рассматриваемых объектов только такими каустобиолитами, в которых сапропелевое вещество составляет основную массу.

Разновидности, менее богатые сапропелевым веществом, рассматриваются как смешанные формы, переходные к гумусовым каустобиолитам.

Значительно труднее решить вопрос о том, какое содержание минеральных примесей достаточно для отнесения ископаемого в группу сланцев или богхедов. Здесь можно исходить из различных точек зрения. Можно, например, считать, что малозольные богхеды должны рассматриваться как угли, удобные для сжигания в соответствующих топках и такое их использование, конечно, проще сложных операций по перегонке и т. п. Наоборот, сланцы, как матернал многозольный, могут иметь лишь относительное значение как непосредственное топливо и то с учетом местных условий. Поэтому для них рациональна перегонка с использованием смолы. Если смола из богхедов и сланцев часто оказывается не тождественной при тождестве элементарного состава органического материала, то причины этого надо искать в различиях группового состава и в условиях перегонки в присутствии большого количества минерального балласта, вероятно, имеющего определенное каталитическое значение. Во всяком случае, отождествляя или сближая кероген сланцев с органической массой богхедов и сапропелитовых углей, мы уже не можем исключить из круга рассмотрения сланцев богхеды. Вместе с тем, общая технологическая характеристика

деловия на оправования в природе исе же несколько различны, хотя и недостаточны для резкого разделения их. Поэтому в настоящую монографию включены также месторождения сапропелитовых углей, в которых сапропелитовая часть является резко преобладающей. К этому нас вынуждала и сама обстановка нахождения подобных образований в природе. В Восточной Сибири и в районе Красноярска настоящие сланцы часто перемежаются с богхедовыми углями и между ними имеются переходные стадии, так что часто трудно определить на основании существующих диагностических приемов, где кончаются угли и где начинаются сланцы. Сапропелевые угли с небольшой примесью минеральных частей можно и должно рассматривать как объекты достаточно определенные в своих свойствах и по своему значению в народном хозяйстве и по специфике использования смолы и полукокса. Здесь, впрочем, также отсутствуют точные мотивы для классификации и разграничения сланцевых образований, потому что во многих случаях сланцы, перемежающиеся с углями, имеют континентальное происхождение, выражающееся часто в относительно повышенной роли гумусового материала, содержании остатков растительного детрита и т. п. Поэтому в нашей монографии подобные каустобиолиты описываются с меньшей детальностью, притом в тех лишь случаях, когда подобные малозольные богхеды сопровождаются тем, что можно называть сланцами в общем смысле

К изучению горючих сланцев можно подходить с различных точек зрения. Наиболее распространенной является та, которая соответствует понятию о сланце как о промышленном объекте переработки. Сланец может быть использован как топливо, как материал для перегонки или битуминизации и т. п. Поэтому он и оценивается по тому количеству калорий или смолы, которое из него можно извлечь. При этом, в виде правила, совершенно игнорируется количество собственно органического вещества, и все данные относятся к валовой пробе сланца. В книгах Мак-Ки, Стюарта и других авторы ограничиваются приведением выхода смолы в галлонах на тонну сланца или количества калорий, вычисляемых при сжигании сланца. Если и дается анализ сланца на золу, то чаще всего это некоторая уступка научной интерпретации вопроса, не имеющая самодовлеющего значения. Мы не можем ограничиться только этими сведениями. Чтобы понять, что такое сланец, необходимо детально познакомиться с его историей, превращениями в природе; нужно рассматривать сланец в связи со всем комплексом условий накопления исходного вещества. Необходимо, далее, на каждом шагу сопоставлять свойства всего класса сапропелитовых ископаемых, находить те или иные закономерности и подчеркивать свойства, имеющие общее значение как функция состава. Все это удобнее всего сделать, ориентируясь на элементарный состав сланца и на его кероген, т. е. чистое, беззольное органическое вещество, потому что только оно определяет сумму технологических свойств. Наука о сланцах не может похвалиться значительными успехами именно потому, что с самого начала сланцевой промышенности во всех странах преобладала узко утилитарная точка зрения на этот вид ископаемого горючего. В заграничной литературе элементарные анализы сланцев встречаются в виде исключения, и подавляющее
большинство сланцев не позволяет сравнения между собой с научной точки зрения. Чрезвычайное разнообразие применяемых методов исследования и часто субъективная оценка полученных при
анализе данных делает в научном отношении бесполезным подавляющую часть полученного материала.

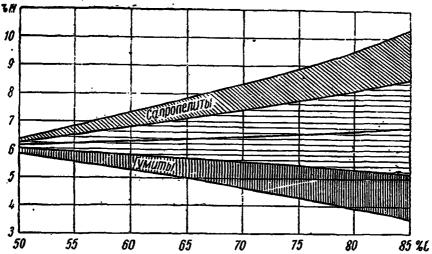
Создание той или иной рабочей гипотезы всегда полезно для понимания и связи между собой отдельных аналитических данных. В настоящей книге такой гипотезой является сапропелевая, так как сейчас нет другой гипотезы, которая лучше бы разъясняла генезис и свойства сланцев. Природу невозможно втиснуть в какиелибо рамки и совершенно достаточно, если эксплоатируемая рабочая гипотеза охватывает большинство случаев и предусматривает известные исключения. Сланец надо рассматривать не как изолированный объект, а как одно звено в общей цепи превращения исходного материала — сапропеля и потому необходимо остановиться не только на химии и генезисе сапропеля, но и на тех продуктах, в которые сланец превращается, т. е. на нефтеобразных битумах вроде мальт, некоторых асфальтах и т. п. Граница между сапропелем и сланцами совершенно условна и никто не может ее указать. Часто эти понятия неразделимы, если, конечно, оторваться от утилитарных точек эрения, всегда тормозивших науку. От этих точек зрения следует отказаться совершенно, считая, что технология сланцев имеет право на самостоятельное освещение.

Сланцами вообще называются однородные породы с тонкослоистой структурой и хорошо заметной сланцеватостью, происходящей в силу явлений динамометаморфизма. Горючий сланец отличается еще тем, что содержит большее или меньшее количество органического вещества. Поэтому горючим сланцем можно назвать осадочную породу иногда сланцеватого строения и содержащую горючий материал различного происхождения.

Если общее морфологическое определение сланца не составляет затруднений, то определение горючего сланца по составу представляет уже более трудную задачу, потому что органическая примесь может иметь в отдельных случаях совершенно различную природу. Она может иметь сапропелевое, гумусовое и смещанное происхождение. Если определять тип горючего сланца по органической части, то можно, вообще говоря, выделять типы буро- и каменноугольных сланцев, сапропелитовых и другие. Для подобной диагностики надо, конечно, знать природу органической части, для определения которой элементарный анализ открывает значительные возможности.

Гумусовые горючие ископаемые отличаются от сапропелитовых более низким содержанием водорода. Если нанести на прямоугольные координаты содержание водорода, отнесенное к содержанию углерода, то получаются две расходящиеся кривые (фиг. 1), из которых верхняя показывает содержание водорода в сапропелитовых горючих ископаемых, а нижняя — в гумусовых. Обе кривые построе-

пы как средние из очень большого (свыше 650) числа анализов и представляют собою крайние значения для чистого вещества того или иного типа. Между этими кривыми располагаются точки, соответствующие различным промежуточным формам. В связи с составом керогена или органической части сланца возникает вопрос, где лежит граница в содержании гумусового вещества в органической части, за которой уже нет сапропелевого вещества, достаточно чистого, чтобы сланец можно было отнести к сапропелевым



Фиг. І. Классификация горючих ископаемых по содержанию Н и С

или промежуточным. Принимая во внимание, что гумусовые сланцы при перегонке не дают смолы или дают ее очень мало и то, что эта смола по свойствам далека от смолы сапропелитовых сланцев, очевидно, собственно горючими сланцами могут считаться только те, в которых сапропелевое вещество явно преобладает, т. е. в которых содержится не более 25% примеси гумусового вещества, рассчитанного по водороду. Для определения намечаемых границ расстояние между обеими кривыми на фиг. 1 делится на четыре части. Площадь, прилегающая к кривой для сапропелевого вещества и является площадью, на которой располагаются точки для настоящих сапропелитовых сланцев. Подобным же образом, площадь, ограниченная кривой для чисто гумусового вещества, соответствует области чисто гумусовых ископаемых или таких, в которых гумусовое вещество явно преобладает. Средняя площадь соответствует смешанным или промежуточным формам. образом, в настоящей книге рассматриваются только такне сланцы, в которых содержание водорода укладывается в определенные границы в зависимости от содержания углерода. Границы эти следующие (в %):

II. РАСПРОСТРАНЕНИЕ СЛАНЦЕВ

Сланцевые месторождения распространены по всей территорин СССР, образуя в большинстве случаев значительные региональные области, соответствующие тем или иным геологическим возрастам. Состав и технические свойства сланцев этих областей отличаются значительным постоянством, свидетельствующим об однотипности процессов накопления и превращения исходного материала сланцев. Не все геологические возрасты одинаково представлены сланцами СССР, так как это зависит от наличия или отсутствия необходимых условий накопления исходного материала, распределения суши и моря, глубины последнего и, по всей вероятности, климатических особенностей. Очень большие площади развития тех. или иных отложений, особенно в Сибири, еще недостаточно изучены в отношении сланцев, и дальнейшая геологическая работа, возможно, внесет изменения в существующие представления, но уже и теперь очевидно, что наибольшим развитием пользуются на территории СССР юрские сланцы.

В кембрийский период на территории СССР море покрывало незначительный участок в западной окраине Ленинградской области, в Эстонской и Латвийской ССР; кроме того, известны локализованные участки кембрийского моря в незначительных орогенах Южного Урала, Польши и других районов. Морем покрывалась также громадная область Средней Сибири, бассейны Енисея и Лены (с западной стороны). Поэтому распространение кембрийских сланцев ничтожно в европейской части СССР.

В силурийский период морские осадки в орогенических зонах СССР известны на северном острове Новой Земли, на Урале, в Юго-Западной Сибири, осадки на платформах — в Прибалтике и в Сибири между Енисеем и Леной. Сланцы найдены пока только в Прибалтике, но, вероятно, они будут найдены и в Сибири по окраинам значительной площади, занятой силурийскими отложениями. Здесь, в Ленско-Вилюйской впадине, по рекам Синей и Лене, в кембрии и силуре найдены еще совершенно неизученные битуминозные известняки с прослоями черных горючих сланцев. Подобные же находки сделаны в Таймырском районе по р. Хатанге. Наиболее важное значение имеют силурийские сланцы Ленинградской области и Эстонской ССР.

Все керогены этих сланцев весьма сходны: содержание углерода в них достигает наиболее высоких величин, порядка 72—76%, воророда — от 8,2 до 9% при невысоком содержании серы (1—2%). Выход смолы при перегонке составляет 50—60%, считая на кероген.

В конце верхнего силура Русская платформа испытывала поднятие; поэтому к началу девонского периода в ней почти не имелось благоприятных условий для отложения осадков нижнего девона. В среднем девоне восточная половина платформы начала заливаться морем, и еще большего развития этот процесс достиг в верхнем девоне, когда море покрывало всю территорию европейской части СССР, за исключением Украины. Наконец, в фаменский век (вторая половина верхнего девона) на юге СССР образовалась

чуша (Лзонско-Подольский щит). Одновременно в восточной части девонское море начало мелеть и значительная часть моря превращалась в лагуны. Все эти обстоятельства создавали уже благоприятные условия для развития керогенных осадков в средне- и
верхнедевонское время, однако, настоящие горючие сланцы этого
возраста известны только в северных окраинах Русской платформы — на Тимане и Печоре. На территории Сибири девонские
осадки ничем не выражены, так как здесь была суша, за исключением самых южных окраин Западной Сибири.

Девонские сланцы встречены по западному склону Урала и на Северном Урале, где залежи их, вероятно, значительнее, чем это известно на основе зарегистрированных в настоящее время месторождений. Характер девонских сланцев отличается от сланцев силура прежде всего меньшим содержанием углерода — от 70 до 75%, при содержании водорода порядка 7,1—7,5%. Девонские сланцы разбросаны на большой территории и в связи с этим их свойства являются менее выдержанными.

Каменноугольное море покрывало почти всю территорию европейской части СССР, примерно, по меридиану волжского и северодвинского бассейна и простиралось на восток до Урала. С севера границей его является Новая Земля, а с юга — северный берег Каспийского моря. В Сибири были развиты преимущественно осадки нижнекаменноугольного периода (турнейский век), на площади урало-сибирской орогенической зоны (Казахстан). Сланцы, в соответствии с намеченными границами моря, найдены в карбоновых отложениях Урала, в бассейнах Юрезани и Ижи, частично в Казахстане (Кендерлык).

На территории СССР, по крайней мере в ее европейской части. отложения перми во многом совпадают с отложениями верхнего карбона, так что не всегда можно провести резкую границу между ними. В общем, отложения занимают бассейн верхней Волги, Северной Двины и р. Урала. К концу перми бывшее море сменяется рядом изолированных бассейнов и лагун, занимающих громадную площадь. Высокая концентрация солей в этих бассейнах сокращает количество организмов, населяющих их. Повидимому, условия для аккумулирования керогенового материала были не везде благоприятны, чем и объясняется довольно слабое развитие пермских сланцев. В Сибири пермские отложения развиты преимущественно в тунгусском бассейне, где известны многочисленные осадки угленосных свит и углистых сланцев. Пермо-карбоновые сланцы находятся в области развития карбоновых осадков на территории европейской части СССР, где они развиты слабо и не имеют промышленного характера, за исключением карбоновых отложений западного склона Урала в бассейне Юрезани и Ижи. Главные пермо-карбоновые сланцевые месторождения находятся в юго-восточных районах Казахстана (Кендерлык).

Таким образом, разбросанность пермо-карбоновых сланцев значительна, и средний состав их показывает колебания, но все же среднее содержание углерода нигде не достигает величин, характерных для силурийских сланцев; оно колеблется для углерода

в пределах 63—75%, для водорода 6—8,0%, хотя попадаются отдельные слои и более богатые водородом (до 8,5%). Количество смолы не превышает 40—45%.

Триасовые отложения на территории СССР в европейской части не пользовались большим распространением. Они занимали примерно ту же площадь, что и осадки верхней перми. Осадки выражены преимущественно песками, что не создавало благоприятных условий для отложений керогенного материала. Собственно триасовые сланцы неизвестны на территории СССР, а имеются лишь незначительные месторождения возраста переходного между триасом и юрой.

В юрский период триасовое море значительно уменьшилось, главным образом, за счет поднятия суши в бассейне Камы и Северной Двины. Таким образом, осадки юрского периода занимали в нижневолжский век область, захватывающую весь бассейн Волги, кроме верхнего течения Оки и бассейна Камы. На севере юрское море занимало бассейн Мезени, среднее и нижнее течения Печоры и среднее течение Вычегды; на юге — весь бассейн р. Урала, исключая его верховья. Кроме того, море занимало участок на водоразделе крайних верховьев рек Камы и Вятки. В Сибири известны, главным образом, континентальные осадки юрского периода, где они расположены в верховьях всех главных рек. Именно в этом обширном районе — мощные месторождения сапропелитовых углей, частично переслаивающихся сапропелитовыми сланцами. Если ограничиться рассмотрением собственно морских юрских отложений, давших начало множеству отдельных сланцевых месторождений, то можно думать, что сланцы возникали в весьма однородной обстановке, вследствие чего характер сланцев выдержан в довольно узких пределах свойств по всей территории. Это видно, например, из того, что сланцы везде сернистые (3-6% серы). Далее, можно отметить, что содержание углерода колеблется в узких пределах от 60 до 65%, водорода — от 6,5 до 7,5%. Часта примесь гумусового материала, совершенно разложенного или во всяком случае обезличенного в более древних сландах. Выход смолы при перегонке не превышает 35-40% (как максимум). Менее удовлетворительные технические свойства юрских сланцев компенсируются их проким распространением и часто небольшой глубиной залегания. Во многих местах отложения юрских сланцев разрушены позднейшими процессами и, несмотря на ясную региональность их развития, эти сланцы редко образуют сплошные области по простиранию, чаще приобретая островной характер. Юрские сланцы сопровождаются серыми битуминозными глинами и фосфоритами.

Меловое море на территории европейской части СССР занимало примерно то же районы, что и в портландский век юры. В аптский век море оставляет подмосковный район, поэтому сланцы здесь уже в последние века юры не достигают большой мощности и часто должны быть отнесены к мелу (район Костромы и Унжи). В альбский век море занимало уже значительную часть Русской платформы в ее юго-восточных частях, распространяясь на запад до Полесья. Наконец, в сенонский век южная часть платформы представляла

собою, по Архангольскому, настоящее глубокое море. В районах Поволжья это море испытывало заметные изменения и по глубине и по очертаниям. В настоящее время невозможно судить о причинах совсем незначительного отложения керогенного материала. Меловые сланцы не играют никакой роли в истории сланцеобразования в СССР. Все немногочисленные месторождения меловых сланцев заставляют приближать период их образования к юре.

В палеоцене третичной системы и вплоть до олигоцена включительно третичное море занимало всю южную часть Русской платформы, а также прикавказские и прикаспийские области. Только в плиоцене, в акчагыльский век море распространилось в районе Волги до р. Камы и ее притоков. В апшеронское время море снова уменьшается, занимая в прикаспийской части платформы западное и северо-западное побережье Каспийского моря примерно до Сталинграда.

Третичные сланцы расположены в СССР преимущественно по западному берегу Каспийского моря (они плохо изучены). Сланцы этого же возраста найдены в Каменец-Подольской области, в Дагестане и Армянской ССР и, наконец, в Средней Азии. Все эти сланцы характеризуются невысоким содержанием углерода, часто падающим до 50%. Некоторые сланцы приближаются по свойствам к сапропелям. Промышленный характер имеют только сланцы Азербайджана и средне-азиатских республик.

Четвертичные сланцы известны в Калининской области; по своим свойствам они чрезвычайно близки к сапропелям и должны рассматриваться как его ископаемые формы. Сюда же надо отнести очень многочисленные месторождения сапропеля в современных отложениях озер. Они - континентального образования, со всеми особенностями их характеризующими (высокое содержание гумусовых веществ, растительного детрита и т. п.).

Ниже приводится распределение сланцевых месторождений по административному делению.

Ленинградская обла:ть

Архангельская область

Месторождения диктионемовых сланиев.

Больше-Земельское. Яренгское.

Веймариское и Алексеевское, Гдовское,

Московская область

Лужско-Волосовское, Чудовское.

Подмосковные.

Эстонская ССР

Ивановская область

Кохтла-Ярве и др.

Кинешма-Юрьевец, Месторождения по р.Унже.

Калининская область

Горьковская область

Бол. Кощь, Корчевское. Мантуровское, Семенихинское, Сур-Майданское, Бажулинское.

KOMU ACCP

Сулинское, Ужтинские и Печорские, Вымыское, Сысолыское.

Кировская область

Синегорское, Воронье-Волосковское.

Чувашская АССР

Шигалинское, Первомайское, Ибресинское, Буинское, Вурнарское.

Мордовская АССР

Инсарское, Месторождение Трофимовщина, Хухоревское и смежные.

Куйбышевская область

Шумовское, Ульяновское, Ундорское, Захарьевское, Кашпирское, Сендюковское, Месторождения Самарской Луки, Богатовское, Общесыртовское.

Татарская АССР

Бессонковское, Қадышевское, Лево-Свияжское, Черемшанское, Оски-Текерменьское, Чершилинское, Шешминское.

Саратовская область

Савельевское, Дергуновское, Орловское, Озинковское, Общесыртовское.

Свердловская область

Богословское.

Чкаловская область

Общесыртовское, Торпано-Гришкинское, Иртекско-Ембулатовское, Ташлинское, Ак-Булакское. Удмуртская АССР Голюшурминское.

Воронежская область

Кантемировское, Шуриновское.

Украинская ССР Каменеи-Подольское.

Пагестанская АССР

Курклинское, Карадагское или Гунибское, Мусселимское.

Грозненская область Ардживахинское.

Кабардинская АССР

Зильгитарское, Мехтыгенское, Суук-Ауз-Кайское.

Грузинская ССР

Тквибульское, Цона.

ADMRHERAR CCP

Мигри-Чай.

Башкирская АССР

Лемезинское, Ашинское, Зилимское, Юрезанское, Охлебининское, Атасевское.

Азербайджанская ССР 1

Казахская ССР

Алимбетское; Кендерлыкское, Монракское, Макатское, Кой-Каринское, Кара-Тюбинское, Индерское, Черно-Затонское, Ново-Семеновское, Байхожанское.

¹ В этой республике имеются сланцы в Бинагадах, Хурдалане, Масазыре, Яшме; кроме того, в Исмайлинском районе, в Кубинском районе, Кабристанское и Корак-Чайское месторождения.

Киргизская ССР

Сулюктинское, Маракайское.

Таджикская ССР

Раватское, Гиссарское, Терегли-Таусское.

Узбекская ССР

Байсунское, Каратагское, Караутинское, Суқайтинское. Красноярский край

Установское, Соболевское, Балахтинское, Крутоголовское, Колбысовское.

Иркутская область

Уральское, Черемховское, Касьяновское, Хахарейское.

Читинская область

Южно-Харанорское, Тургинское, Емурченское.

ІІІ. ЗАПАСЫ СЛАНЦЕВ

Установить точные запасы сланцев невозможно, так как степень разведочных работ и степень изучения уже открытых месторождений еще недостаточно высока. Данные о запасах сланцев поэтому подвержены большим колебаниям. Некоторые месторождения были в свое время несомненно переоценены, в других запасы, казалось бы рассчитанные достаточно точно, оказались сильно преуменьшенными.

Что касается мировых запасов сланцев, то, к сожалению, в литературе приводятся настолько противоречивые цифры, что вывести из них сколько-нибудь точные нет возможности: так например, по одним данным в США запасы составляют 400 млрд. τ , а по данным американской статистики — не свыше 250 млрд. τ . В Англии и Швеции предполагается запас по 9 млрд. τ , в Манчжурии — до 6 млрд. τ .

Самая высокая добыча в Англии — там сланцевая промышленность имеет столетнюю давность. В 1929 г. запасы исчислялись в 3 221 000 000 τ , но уже в 1934 г. они были равны 11 148 000 000 τ .

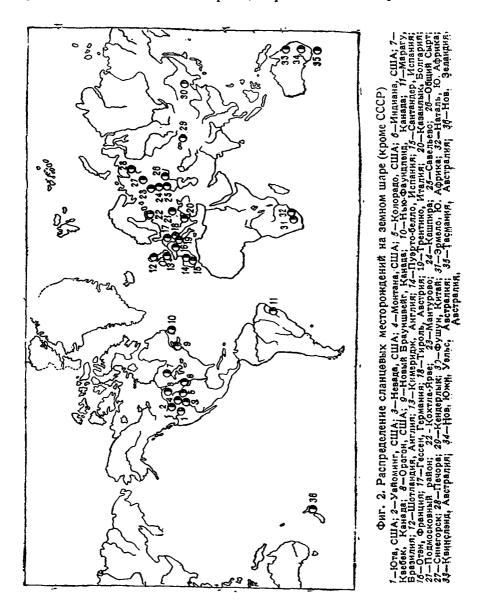
В зарубежных странах сланцевая промышенность падает непрерывно и быстро; поиски новых сланцев почти не ведутся — разрабатываются лишь давно открытые месторождения.

Поэтому наши современные представления о сланцевых месторождениях вне СССР едва ли достаточно полно отражают действительное распределение их. Карта (фиг. 2) показывает главные месторождения сланцев мира.

IV. ОПИСАНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЛАНЦЕВ месторождения силурийских сланцев

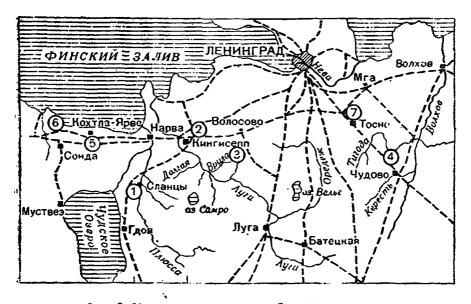
Сланцы Ленинградской обл. и Эстонской ССР. Вдоль южного берега Финского залива, начиная на западе с Раквере и до р. Наровы на востоке, на протяжении более 70 км

гляется ряд сланцевых месторождении, на которых основана: крупная сланцевая промышленность. Известны месторождения горючего сланца западнее Наровы, в районе ст. Веймарн, хотя в



не столь крупного характера. К югу от верхнего течения Наровы и к северо-западу от Чудского озера также имеются промышленные месторождения горючих сланцев. В 1936 г. открыты месторождения в Чудовском районе (фиг. 3).

Все эти месторождения относятся к одному и тому же теслого ческому возрасту и расположены почти в широтном направлении, более или менее широкой полосой, северной границей которой в Эстонской ССР является глинт. Здесь сланцы во многих местах выходят на открытую поверхность. Южная и, вероятно, восточная



Фиг. 3. Карта месторождений прибалтийских сланцев
1 — Гдовское; 2 — Веймариское; 3 — Лужско-Волосовское; 4 — Чудовское; 5 — КохтлаЯрве; 6 — Ракверское; 7 — Павловское

траница нижнесилурийских слоев, включающих пачки сланцев, скрываются под девонскими осадками и, во всяком случае, в южных участках рассматриваемой полосы горючие сланцы залегают уже не на поверхности, а уходят на глубину до 50 м в пределах Алексеевского рудника, в Веймарнском районе, и еще глубже на Гдовском участке. На северо-западных участках района, например в Веймарнском районе, наблюдается, кроме того, выклинивание сланцевых слоев в северном направлении.

При изучении керогена сланцев района было замечено большое сходство свойств во всех месторождениях. Главным различием является содержание золы. Незначительные различия в элементарном составе керогена скорее всего должны быть отнесены за счет большего или меньшего развития факторов превращения исходного вещества сланцев. И с химической и с геологической точки эрения мы имеем в данном случае однородную единицу, и должны допустить тождественные условия образования всех месторождений этого большого района, расположенного по северному берегу существовавшего здесь в силуре моря, простиравшегося к западу, а на востоке, в районе Урала, ограниченного сушей. По мнению Карпинского, силурийское море имело более ограниченные размеры,

чем по мнению Архангельского или Бубнова, но во всяком случае все мнения сходятся на том, что район нынешнего распространения сланцев существовал некогда в прибрежной полосе моря, и мы можем, таким образом, допустить для них тот же процесс аккумулирования исходного вещества, какой наблюдаем и в современных отложениях сапропеля. Силурийское море было соленоводным, а по мнению Страхова, возможно также и теплым. Последнее обстоятельство имеет большое значение для понимания процессов образования исходных масс органического вещества. Обсуждение этой темы, имеющей геохимический характер, не входит в задачу настоящей монографии.

Выходы сланцев на поверхность зарегистрированы во многих местах в Эстонии, где они составляют предмет промышленной эксплоатации. Это наиболее важный промышленный район всего комплекса сланцевых месторождений. Вторым является Веймарнский. Третий район Гдовский, четвертый, слабо исследованный, — Лужско-Волосовский и пятый — Чудовский.

Кроме сланцев кукерситового типа, в Прибалтике и Ленинградской области широко распространены геологически более древние отложения диктионемового сланца, представляющего собой сланец

совершенно иного типа.

В геологическом отношении диктионемовые сланцы относятся к нижним горизонтам нижнего силура и располагаются между глау-конитовыми известняками и песчаниками сверху и оболовыми или унгулитовыми песчаниками снизу. Еще ниже залегает синяя кембрийская глина. Кукерситовые сланцы залегают в верхах нижнего силура над эхиносферитовыми известняками и относятся к итферскому и кукерскому подъярусам невского и везенбергского ярусов.

Диктионе мовые сланцы. Эти сланцы Ленинградской области и Эстонии имеют вид темносерой или черной массы, иногда с листоватым или слоистым строением, мягки и в своей минеральной части состоят в основном из глинистого материала. Эти сланцы относятся к нижнесилурийской системе и расположены в низах ее отложений между песчаником и глауконитовым песком. Кукерситовые сланцы залегают выше и отделены от диктионемовых значительной толщей известняков. Таким образом, в геологическом смысле диктионемовые сланцы значительно древнее кукерситовых.

Диктионемовые сланцы отмечены во многих местах глинта, которым обрывается по берегу Финского залива и его восточным окраинам площадь, занятая силурийскими отложениями. Сланцы этого типа имеют региональный характер, занимают громадную площадь, залегают спокойно, с небольшим падением к югу. Мощность весьма различна: на Волхове около 0,40 м, в Поповке у Павловска до 1,2 м, возле Копорья, а также Петродворца уже 6,39 м и далее на восток мощность падает, так что в районе Таллина и Палтиски (Балтийский Порт) не превыщает 4.2 м. На запад сланцы простираются до Швеции.

¹ От гидроидного полипа Dictyonema jlabelliformis.

² Горючие сланим. Зак. 1161

Содержание органического материала, как показывает табл. 1, удивительно однообразно, что говорит об однородности и продолжительности периода аккумулирования исходного материала. В среднем сланцы содержат около 20% органического вещества, считая на сланец, высушенный при 100°. Очень часты конкреции пирита и поэтому содержание серы в сланце доходит до 3,5%. Считая среднее содержание органического вещества в 20% и принимая выход смолистого дистиллата при перегонке — в 2,58—3,5%, выход смолы на органическое вещество нельзя считать выше 12—18% при теплотворной способности на сланец (сухой) 1200—1600 ккал и на органическое вещество в среднем около 7000 ккал.

Таблица 1

Элементарный состав органического вещества диктионемовых сланцев (в %)

Месторождения	Содержание органического вещества	С	н	0	N	
Онтики, ЭССР	. 22,41	58,28	5 ,3 2	34,40	2,00	
Балтийский Порт	.i –	59,20	6,49	31,50	2,81	
Поповка .	., –	63,62	5,17	18,48	2, 7 3	
Таллин	. 19,25	69,02	7,17	21,23	2,57	
Балтийский Порт	19,22	72,78	7,44	17,16	2,62	

Для сланца из Балтийского Порта имеются следующие, правда старые, данные по перегонке (в %:):

Влажность	1,94	Углерод		12,63
Зола	78,89	Водород		1,50
Л етучие, б ез Н₂О	11,1	Теплотворная	способ-	
•	•	ность, <i>ккал</i>		1278

Диктионемовые сланцы содержат водорода меньше, чем типичные сапропелевые каустобиолиты с тем же содержанием углерода и отличаются, кроме того, очень высоким содержанием азота,
как геохимические молодые сапропели, но по содержанию водорода выше, чем в случае гумусовых ископаемых. Поэтому диктионемовые сланцы по характеру органической части стоят ближе
к сапропелевым, нежели к гумусовым веществам. Архангельский
считает, что исходное вещество этих сланцев имеет животный характер. Происхождение керогена сланцев этого типа остается все
же неясным. Колонии гидрондного полипа, именем которого называется сланец, располагаются по плоскостям напластования, но
едва ли с ними можно связывать происхождение самого керогена.
Значительное содержание глинистого материала в сланцах говорит

о совместном отложении его с органическим и с детритовым матерналом смешанного происхождения, но нельзя забывать, что наземная растительность силура едва ли была значительно развита.

Интересно, что, несмотря на более глубокий возраст диктионемовых сланцев сравнительно с кукерситовыми, в первых содержится больше кислорода. Это позволяет утверждать о несостоятельности гипотезы подземного окисления органического вещества.

Хотя диктионемовые сланцы по своим запасам во много раз нревосходят запасы всех месторождений кукерситовых сланцев и хотя мощности во многих местах более чем достаточны для эксплоатации, тем не менее промышленного значения они не имеют, так как выход смолы, свойства которой совершенно не изучены, недостаточен. Высокое содержание азота представляет некоторый интерес, детальная исследовательская работа со сланцами рассматриваемой каивдолэт была бы желательна.

Эстонское Гдовское идеальный разрез Веймарнское батум глино *മാമോമാവന* Фиг. 4. Разрез Веймарнского, Гдовского и Эстонского месторождений¹ Интерес представляет также и содержание ва-

налия в золе.

В Белоруссии, в местечке Раваничи по р. Угле, притоку Березины, известно незначительное месторождение сланцев диктионемового типа силурийского возраста. Вероятно, это месторождение является отторжением прибалтийских месторождений, занесенным сюда ледниками.

² На всех подобных фигурах условные обозначения такие же.

Веймариское и Алексеевское месторождения (Ленинградская область)

Месторождение расположено к северо-востоку от Чудского озера и к востоку от верхнего течения Наровы, вблизи ст. Веймарн Кингисепиского района.

К северо-востоку мощность сланцев убывает и возрастает глубина их залегания. К западу и юго-западу силурийские отложения смыты позднейшими трансгрессиями.

Сланцы относятся к везенбергскому ярусу силура и залегают местами близко к дневной поверхности, а местами уходят вглубь на 50 м. Оба рудника — Веймарнский и Алексеевский — расположены на расстоянии всего 7 км и поэтому для такого регионального явления, как сланцевые месторождения всей Прибалтийской области, такое расстояние не может иметь решающего значения в смысле состава и свойств сланца. В Веймарнском руднике первый слой, мощностью 0,30—0,40 м, как указано, местами выходит на поверхность. Под ним расположен слой пустой породы, содержащей в нижних горизонтах крупные конкреции известняка («кулак»).

Технические свойства сланиев

		Смесь	BCex	пласто	8	Пласты				
	a	б	8	r	д	і верх	HN3	11	III	i
_										
Влажность	7,0	j –	9,3	9,8	11,8	0,9	1,3	4,2	4,5	10,4
Зола с СО2	56,1	54,40	51,08	49,95	56,8 8	74,3	77,5	55,4	52,3	52,92
Зола	43,8	43,76	39,56	39,39	43,33	54,8	50,7	46,1	42,0	40,83
СО2 минер.	12,3	10,64	11,52	10,56	13,55	29,5	26,8	9,3	10,3	12,09
Сера общая	_	0,78	1,03	0,80	1,49	1,90	0,92	0,92	1,16	0,91
Смола	19,3	_	_	_	_	8,8	14,9		25,8	29,5
Подсм. вода	8,9	-	_	· —	_	1,9	3,0	_	8,08	_
Полукокс	62,2	-	_	_	_	86,3	78.4	_	60,07	_
Газ, потери	10,1	_	_	_	_	2,8	3,6	_	6,03	_
c	33,2	33,47	30,43	30,89	24,16		_	_	_	28,13
H	3,8	3,67	3,75	3,66	2,9 3	_	_	_	_	3,39
0	. –	8,34	1		3,54	_	_	_	_	4,24
И	, –	0,12	4,69	4,70	0,08	_	_		_	_
Теплотворная способность, ккал	3525	_	3085	3128	2570	1269	2118	_	4030	_

Мощность этого слоя 0,10 м, далее следует плитняк, мощностью 0,20 м, под которым расположен второй сланцевый слой, мощностью около 0,13 м. Под этим слоем пустая порода занимает 0,16 м и глубже залегает третий и последний слой сланца мощностью около 0,15 м. Четвертый слой, прослеженный в гдовских рудниках, здесь отсутствует. Общая мощность сланцевых слоев в веймарнском руднике порядка 0,60—0,75 м, которые при небольших глубинах залегания могут быть разработаны (фиг. 4).

Два обстоятельства имеют практически важное значение при оценке качества сланцев: их зольность или, лучше сказать, содержание минеральной массы в свежем сланце и выход смолистых веществ при перегонке. Содержание «летучих» едва ли может иметь решающее значение при оценке потому, что в технике эта величина не используется. Выход смолы при перегонке сланцев есть функция элементарного состава в первую очередь, поэтому не излишне привести главные опубликованные анализы сланцев за исключением явно неправдоподобных. Эти данные приведены для технического анализа в табл. 2, 3, а для ориентировки в составе сланцевого керогена — в табл. 4, 5.

Веймариского месторождения (в %)

Таблица 2

			n	í.	л	a	С	T	ы			
11+111	Отсев	I;	II	III	Пром. пачка	I	II	I	II	Ш	IV	Смесь I—IV
10,4	9,0	2,04	-	-	_	_	_	-	_	_	_	_
51,90	66,05	76 ,6 2	56,71	50,53	65,3	75,3	48,0	66, 6 5	59,33	54 ,38	66,32	65,46
40,89	53,18	51,98	47,23	41,78	_	58,7	39,5	47,38	47,52	41,49	52,75	47,40
11,01	12,87	24,57	9,71	10,17	17,4	1 6, 6	8,5	19,27	11,81	12,89	13,57	18,06
_	0,30	1,15	1,12	1,33	1,2	0,3	1,06	2,02	1,73	1,04	1,81	1,91
28,8	_	13,30			1	_	-	21,6	27,27	31,65	32,08	24,1
-	_	2,16	5,8	5,0	3,7	-	-	_		- '	_	-
-	_	80,42	64,7	67,0	71,4	_	-	-	-	~· `	-	-
-		3,26	7,2	7,0	6,9	_	_	_	_	-	,	-
29,0	17,33		_	_	}	-	_	_	-		<u>-</u>	-
3,40	2,11		_	_	-		_	_		-	_	-
-	5,11	_	_	—	-	_	_	-	1	_ ·	-	-
5, 8 8	80,0	_	_	_	_	-	_	_		-		-
=		250 0	2360	3700	2900	1550	3980	2973	3598	4320	3356	3254

A Company of the Comp		4-й карьер						
	I пласт, верхняя пачка	I пласт, нижняя пачка	средняя, обе пач- ки	II пласт	пласт	средняя из II и III пластов	средняя из II и III пластов	
Влажность	1,32	0,53	3,9	3,5	2,61	3,61	3 41	
Зола	3 7,12	51,62	54,75	50,91	45,88	48.48	45,26	
СО₂ минер.	23,78	25,00	26,1	15,60	11,80	12,00	10,80	
Сера общая	0,62	1,77	1,68	1,56	0,94	1,60	0,85	
Смола .	8,21	_	12,55	_	22,60	_	20,85	
Подсмольная вода.	2,59	_	3,41	-	5,59	_	9,39	
Полукокс	86,43	_	80, 50	_	65,74	_	64,23	
Газ	2,76	-	3,54	_	6,06	_	6,08	
Теплотворная способ- ность, ккал	1449	1916	1983	2819	3414	3155	3373	

Таблица 4 Состав и свойства Веймариских сланцев и их церогена (в %)

Transia.	С	Н	Органиче-	Смол	ты					
Пробы			ство	на сланец	на кероген					
I пласт, верхняя пачка	_	-	15,67	8,81	56,1					
» нижня пачка	72,18	8,86	22,49	14,93	66,3					
Средняя проба, обе пачки	_	_	22,65	13,35	59,6					
II пласт		-	44,52	_	_					
III пласт	-	_	47,63	25,81	54,2					
II и III средняя проба	_	_	44,84	22,32	49,9					
I пласт, верхняя пачка	-	_	16,20	10,00	61,6					
в в в в в в в в в в в в в в в в в в в	71,3	8,8	28,99	17,10	58,9					
Средняя, обе пачки	_	-	25,98	13,81	53,1					
II пласт	_	_	38,80	21,26	54,7					
III пласт	-	-	43,19	-	_					
Средние из II и III пла- стов	_	-	41,02	21,82	53,2					
пласт	71,7	8,8	- 21,9	13,0	59,2					
Средняя II пласта.	·	_	38,8	21,2	54,7					
II пласт	_		45,4	25,8	54,5					

	1		Органиче-	Смол	าผ
Пробы	С	Н	ское веще-	на сланец	на кероген
I пласт, верхняя пачка	_	_	19,10	8,21	42,9
» нижняя пачка	72,77	8 ,8 9	23,38	_	_
Средняя проба, обе пачки	-	-	20,15	12,55	62,2
II пласт	-	—	33,49	<u> </u>	-
III пласт	_	_	42,32	22,60	53,4
Средняя из II и III пла- стов.	74,00	8 ,9 0	39,52	19,41	49,1
I пласт, верхняя пачка	71,11	8,79	19,52	_	-
» нижняя пачка	73,63	9,02	33,89	18,61	54,9
II пласт	—		36,79	18,90	51,4
III пласт	73,55	8,97	44,87	22,53	50,3
Средняя і пласта	70,67	8,42	33,08	11,76	35,5
Средняя Ii—III пластов	-		43,94	20,85	47,5
I пласт	72,1	8,8	24,8	12,8	48,8
Средняя II пласта.	73,7	8,9	35,1	18,9	51,4
III пласт	_		43,5	22,5	51,8
	i	\			

Средние данные по свойствам сланца показывают, что между веймарнскими и алексеевскими сланцами не имеется существенной разницы. В обоих сучаях первый пласт в верхней пачке содержит меньше углерода в керогене, дает несколько меньше смолы в расчете на органическое вещество и, кроме того, отличается повышенной зольностью. Нижние пачки слоев из первого пласта по своим свойствам приближаются к сланцу из ІІ и ІІІ пластов, представляющих больший интерес с промышленной точки зрения. Средний выход смолы на сланец для первого пласта 12—13%, а на кероген — до 50%. Примесь сланца из нижних пачек первого пласта может повысить эту цифру, но все говорит за то, что нижние пачки сланца первого пласта следует отождествлять со сланцем из ІІ и ІІІ пластов. Зольность сланцев первого пласта не падает ниже 75%, но иногда повышается до 78%, обнаруживая малые колебания.

Второй пласт богаче первого: по обоим рудникам зольность второго пласта 61—65%, при содержании керогена от 35 до 39%

на сланец, выход смолы от 19 до 21%, т. е. на 50% больше, чем для первого пласта. Сам кероген, повидимому, одинаков во всех пластах, потому что выход смолы на кероген для II и III пластов около 52—54%, т. е. лишь незначительно ниже, чем для сланца первого пласта.

Элементарный состав керогенов I и II пластов показывает, что в первом — углерода в среднем от 71,7 до 72,1%, водорода — 8,8%. Керогены второго и третьего пластов содержат углерода 73,7% и водорода до 8,9%, чем и объясняется незначительное повышение выхода смолы при перегонке нижних слоев сланцев. Во всяком случае ясно, что не выход смолы имеет решающее значение при переработке сланцев из разных пластов, точнее из их керогенов, а общее содержание органической массы. Литературные данные не дают оснований предполагать, что керогены указанных рудников имеют какие-либо преимущества, хотя такое мнение распространено.

Зола веймариских и алексеевских сланцев изучена довольно подробно. Из нескольких опубликованных анализов, анализы, описанные Стадниковым, наиболее интересны, потому что относятся к различным пластам и к их контрольным (средним) пробам. Эти данные приведены в извлечении в табл. 6. Обсуждая свои данные, Стадников полагает, что увеличение содержания глинозема в золе как-то связано с повышением содержания кислорода в керогене. Эта связь рисуется Стадникову в виде приноса наземной гуминовой массы в те места отложения исходного материала, которые впоследствии и образовали сланцы, загрязненные принесенным одновременно глинистым материалом. Так как первый пласт сланцев образовался позже второго и третьего. Стадников полагает, что в этот период сменились условия береговой линии бывшего водоема. Здесь чувствуется некоторое влияние теории Бубнова и других геологов относительно передвижения восточных силурийского моря, но мы не можем входить в детали этих взглядов. Самое важное то, что цифры, на которые опирается Стадников, в отношении глинозема говорят обратное. Если уже говорить о влиянии состава минеральной массы на кероген, то прежде всего стоит отметить резкое преобладание кремнекислоты в золе сланцев нижних пластов. Если вести расчет на чистое каолиновое вещество глины, то в золе сланцев первого пласта избыток кремнезема против каолинового вещества всего 10% и здесь мы, вероятно, имеем глину, в которой часть кремнезема связана с железом, так что никакого избытка кремнезема не получается. Зато в третьем и втором пласте, даже с учетом евязи кремнезема с глиноземом и железом, получается избыток кремнезема примерно в 20%. Так как расчет на кальпит показывает, что зола с 55—58% окиси кальция уже соответствует известняку, ясно, что часть кальция связана с кремнекислотой, фосфорной кислотой и серной кислотой. Возможно, что повышенное содержание извести в сланцах первого пласта связано со свойствами керогена, избежавшего тех процессов носледующего превращения, которые характерны для нижних пластов. Если мы не можем еще охарактеризовать этот процесс с количественной стороны, то с качественной можно усмотреть здесь ряд аналогий с превращениями асфальтов и нефтей под влиянием кремнезема в тех или иных формах.

Таблица 6
Англиз сланцевой золы Веймарнского и Алексеевского руднеков (в %)

Пробы	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₃ O ₅	CaO	MgO	SO ₃
Веймарнский рудник							
I пласт, 3-я лава.	17,47	6,13	6,61	0,39	59,80	1,25	5,60
I пласт, 13-я лава	19,54	6,02	4,42	0,47	58,51	1,57	5,98
11—111 пласт, 3-я лава.	41,51	4,48	10,21	0,28	33,28	2,09	3,76
II—III пласт. 13-я лава .	41,69	5,31	11,63	0,44	31,24	2, 35	4,37
Алексеевский рудник							
I пласт, 4-й карьер.	22,78	7,99	3,86	0,37	55,61	2,72	4,33
! пласт, 2-я штольня	22,65	6,13	6,32	0,17	58,27	2,47	4,03
II—III пласт, 4-й карьер	38,71	5,79	11,53	0,14	35 ,73	2,18	2,45
II—III пласт, 2-я штольня	41,9	4,52	11,11	0,28	36, 80	2,53	2,88
! пла с т	26,2—34	24,3—6,8	6,7 —10, 0 0	0,1-0,5	41,1—58,2	1,0-3,2	2,1 -4,9
II—III пласт .	35,8—39	33,9-7,1	10,3—12,3	0,9	31,7—40,1	2,0—2,7	2,2-3,9

Содержание серы в сландах рассматриваемой группы составляет в среднем около 1%. Оно повышается иногда до 1,6%, но, повидимому, здесь не имеется никаких закономерностей. При перегонке сланцев часть серы остается в полукоксе, а часть распределяется по дистиллатам, так что содержание серы более или менее правильно растет с температурой кипения фракции. Стадников видит в содержании известняка в сланцах известное преимущество, потому что эта известь будто бы способна связывать часть серы в период образования смолы. Известны патенты, предусматривающие введение щелочи в перегоняемый сланец и до некоторой степени можно было ожидать, что и известь будет вести себя аналогично щелочи, удерживая серу. Однако, опытная проверка в лаборатории института по переработке сланцев (ВНИИПС) не показала ожидаемого эффекта и, пожалуй, присутствие известняка в сланце даже невыгодно, так как ведст к разбавлению полученного газа углекислотой и удлиняет период углекислотного режима перегонки.

Гдовское месторождение

(Ленинградская область)

Месторождение открыто в 1926 г., расположено к северу от Гдова на водоразделе рек Плюссы и Луги. В нем выделены участки: Рудненский, Осьминский и Кингисеппский.

Отложения пород, заключающих сланцы, представляют собой мощные известняки, принимающие значительное участие и в строении свиты слоев. На нижнесилурийские сланценосные слои налегают отложения среднедевонского возраста, представленные мергелями и песчаником. Сверху вся толща прикрыта четвертичными отложениями.

Сланцы залегают на глубине от 50 до 160 м, что делает единственно возможной только шахтную добычу. Добыча более глубоко залегающих сланцев осложняется значительной обводненностью практически всех пластов, особенно мергелей девонского возраста и четвертичных отложений. Кроме того, распространены карстовые явления, открывающие доступ поверхностным водам. Все это создает специфические условия разработки Гдовского месторождения, неизвестные в Веймарнском районе. Другой особенностью является наличие четырех пластов сланца. Таким обра-

Технические свойства сланцев

]						Π	Л	а	С
		Пер	вый ана	ализ			Вто	рой ан	ализ	
	і верх	I низ	11	111	IV	I	11	Ш	IV	смесь
Влажность	2,3	1,0	2,64	4,0	3,7	3,73	1,42	3,05	2,52	2,34
Зола с CO ₂ .	74,48	61,34	63,19	51,00	60,63	66,65	59,33	54,38	66,32	65,46
Зола	53,33	44,01	50,54	41,43	49,77	47,38	47,52	41,49	52,75	47, <u>4</u> 0
СО2 минер.	21,15	17,33	12,65	9,57	10,86	19,27	11,81	12,89	13,89	13,57
Сера общая	1,68	2,50	2,32	1,67	1,86	2,02	1,73	1,04	1,51	1,91
Смола	16,90	26,0	23,48	34,07	23,12	21,61	27,27	31,65	22,08	24,14
Подсм. вода	3,80	3,4	5,39	4,90	5,68	1,67	1,50	2,77	1,95	1,26
Полукокс	74,70	65,6	64,7	57,18	66,21	72,45	66,01	59,82	_	69,50
Газ, потери 👡	4,60	5,0	5,44	4,85	4,98	4,27	5,22	5,82	4,97	5,10
Теплотворная способность, ккал	2501	3713	3430	4750	3585	2973	3598	4320	3356	3254

зом, Гдовское месторождение занимает промежуточное положение между Эстонскими и Веймарнскими. Первый пласт, мощностью от 0,49 до 0,60 м, содержит уже знакомые по Веймарну известковые конкреции. За ним расположен слой плитняка такой же примерно мощности или даже более заметной, потом второй слой сланца (0,32 м). Еще ниже залегает слой с известковыми конкрециями (0,14 м) и затем третий слой (0,38 м). Последний, четвертый слой сланца отделен плитняком в 0,20 м, а мощность четвертого слоя около 0,14 м (фиг. 4, стр. 19).

Общая мощность всех сланцевых слоев колеблется в зависимости от расположения места шурфа: на западных участках она достигает 1,35—1,50 м. на восточных — от 0,60 до 0,55 м.

Веймариские сланцы при меньшей мощности показывают, что утоньшение слоев отмечается не только в восточном, но и в сяверном направлении.

В Гдовском месторождении первый пласт, аналогично Веймарнскому, позволяет выделить, правда не особенно резко, две пачки: верхнюю и нижнюю.

Свойства гдовских сланцев в техническом отношении (табл. 7) выше веймариских: для них средняя теплотворная способность около 3200 ккал для первого пласта, обладающего вообще пониженными показателями, для второго около 5500 и для третьего от 4500 до

Гдовского месторождения (в %)

Таблица 7

- 70291	T	ы	,	<u> </u>			Анали	зы сред	них про	6
	Трети	й анали	3	Четве	ертый а	нализ		по пла		
1	П	Ш	IV	I	II	Ш	I	II	ш	IV
0,63	1,08	0,83	0,67	3,9	3,4	3,1	3,9	1,7	2,7	3,1
62,48	58,16	40,40	73,05	50,12	40,72	51,55	62,9	60,2	51,7	63,2
50,09	48,24	30,73	51,65	37,39	32,39	39,60	46,4	48,7	40,7	51,3
12,39	9,92	9,67	11,40	12,73	8,33	11,95	16,5	11,5	11,0	11,9
1,72	2,44	1,89	1,33	1,60	1,30	1,90	1,9	2,2	1,6	1,6
23,74	27,10	36,10	26,84	27,94	36,87	29,58	23,4	25,9	32,8	22,3
5,60	6,52	• 6,78	6,82	4,62	6,64	5,38	3,8	4,4	4,9	6,2
68,46	63,20	53,74	69,28	61,79	47,42	58,31	60,9	64,6	57,2	67,7
2,10	2,98	3,38	2,06	5,65	9,02	6,77	4,3	4,5	5,2	6,0
		_	_		5681	4542	3065	3014 -	4537	3470

4800 ккал. Эти цифры кажутся несколько завышенными и относятся скорее всего к лабораторно обработанным образцам. Средняя калорийность от 3220 дс 5400. Зольность, в зависимости от пласта, колеблется от 30 до 50%.

Содержание серы от 1,27 до 1,46%, а выход смолы от 22 до 37%.

Более детальная характеристика по пластам приводится ниже в табл. 8 и 9.

Данные технического анализа гдовского сланца и характеристика его керогена (табл. 9 и 10) показывают, что средние качества гдовского сланца несколько выше, чем веймариского и алексеевского. Возможно, что в порядке уточнения эта разница несколько сгладится. По своим основным свойствам гдовский сланец стоит ближе к лучшим эстонским и это, возможно, оправдает некоторые затруднения, встречающиеся при эксплоатации.

В настоящее время месторождение эксплоатируется двумя шахтами: № 2 и имени Кирова. Шахты выдают товарный сланец трех сортов по величине кусков: крупный (от 100 до 40 жм), мелкий (от 40 до 1 мм) и рядовой (от 100 до 1 мм).

Нормы ОСТа на сланец Гдовского месторождения

	Влажность (в %)	Зола (в %)	Теплотворная способность, <i>ккая</i>
Крупный	10	50.5	2800
Мелкий	11	54	2400
Рядовой	11	52	2600

Изучение распределения серы по типам, проведенное Стадниковым, показало следующие интересные результаты:

Пласты

Сера (в %)	I (верхн.)	11
Общая .	1,47	1,84
Сульфатная	0,039	0,057
Пиритная	0,88	1,58
Органическая	0,55	0,20

Таблица 8

Свойства гдовских сланцев в зависимости от величны кусков (в %)

	Куски в мм						
	0-6	6—13	13—25	2 5—30	50 —100	100-150	150
Влажность	4,3	6,8	2,3	4,0	5,2	• 8,4	5,5
Зола	52,34	52,30	51,20	49,19	49,57	48,07	42,20
Выход смолы	19,94	-	14,79	17,17	17,94	_	24,95
Теплотворная способ- ность, ккал	2066	2486	2 44 5	2829	3056	3386	754

Состав и свойства керогена гдовских сланцев (в %)

Пробы	Органиче-	См	олы	Теплотвор- ная способ-
	ство	на сланец	на кероген	ность, ккал
Данные по Стадникову				
Пласт I, верх I, низ II. III. IV	25,52 38,86 36,81 49,30 39,37	16,9 26,0 23,48 34,07 23,12	66 67 64 69 59	10145 9777 9568 10034 9443
Данные ВНИИПС				
Пласт I. II. III. IV	33,35 40,67 45,62 33,68	21,60 27,27 31,65 22,08	65 67 69 65	
Данные Анурова				
Пласт I. II. III IV	37,52 41,84 59,60 36,89	23,74 27,10 36,10 21,84	63 65 60 59	
Данные Жунко				
Пласт I II III	63,73 59,28 48,45	27,94 36,87 29,58	44 62 61	
Среднее: пласт I, верх. I, низ II II	225,52 238,66 39,7 47,7 . 36,6	16,9 26,0 25,9 32,8 22,3	66 67 65 66 60	
Рядовой сланец (ВНИИПС)	30,26	16,6	48,3	8344

Таблица 10 Элементарный состав гдовского керогена (в %)

Пробы	С	н	0	N	S
Стадников. Пласт I, верх I, низ II III IV . Фокин	69,27 76,50 73,82 74,28 76,70 72,82 73,40	8,49 9,26 9,40 9,13 9,11 8,66 9,02	16,24 14,10	22,24 14,24 16,78 16,59 14,19 0,68 0,56	1,60 1,92
 Шамарин, Вайполин	72,37 70,52	8,31 7,21	16 21,98	,72 0,29	2,60 1,60
Вычислено по данным Погребова		.,	23,03		
Пласт I. II III IV	74,9 74,5 78,3 76,3	8,9 9,8 9,7 9,3 9,0	15,7 15,2 11,6 13,9	0,5 0,5 0,4 0,5 0,5	
Среднее I—IV	74,8	9,0 8,54	15,7 13,20	0,5	1,82

В смоле серы фактически больше, так как при перегонке часть пиритной серы переходит в органически связанную форму.

Состав золы гдовских сланцев (в %)

Таблица 17

SiO₂ Пласты Fe₂O₃ Al₂O₃ P₂O₅ CaO MgO SO₃ Сумма По Стадникову 9,39 8,81 11,71 l, Bepx 27,96 4,94 0,20 1,13 5,62 8,56 4,25 46,84 I, низ. 49,16 31,35 23,53 0,82 8,47 0,17 40,90 H 5,29 0,60 0,32 0,26 6,33 Ш 36,69 5,62 2,16 10,51 31.49 IV 47,38 5,41 1,44 10,68 26,10 3,90 По данным ВНИИПС 32,71 19,93 38,55 3,83 H 32,66 14,40 48,04 3,15 Ш 26,91 15,89 51,60 2.22 4,40 3,78 40,05 4,07 7,35 12,45 26,91 Среднее 30,0 8,7 42.6 8,6

Цифры набл. 11 показывают, что зналогично веймарнским сланцам верхине пласты Гдовского месторождения богаты известью, а нижние — кремнекислотой.

Состав и свойства смолы из гдовских сланцев: удельный вес при 20°—0,934; вязкость при 20°—2,02°Э; при 50°—1,32°Э.

Состав по компонентам (в %):

Карбоновые кислоты	0,55
Фенолы	8,94
Основания	1,28
Асфаль тены	1,54
Зола .	0,19
Углерод	88,46
Водород	7,76
Cepa .	1,15
Азот)	2.63
Кислород]	2,03
Теплотворная способ-	
ность, <i>ккал</i>	9791
Средний молекулярный	
DAC .	203

Перегоняется (в %)

до 15 0°	. 4,7 (смола тоннельной печи)
150—200°	.17,6
200250°	.17,7
250300°	.21,8 ^
300-350°	.26,0
Остаток	.12,2

Лужско-Волосовское месторождение

(Ленинградская область)

Расположено к югу от железнодорожной линии Волосово-Кин-гисепп. Разведано редкими поисковыми скважинами в 1932 г.

Площадь распространения сланцев около 1000 км².

В месторождении отмечены три рабочих слоя, аналогично-Веймарнскому. Глубина залегания от 3 до 185 м. Мощность пачки слоев от 0,35 до 0,77 мм.

Свойства сланда аналогичны свойствам веймарнского, так как все месторождение относится к той же системе прибалтийских сланцев.

Месторождение отличается водоносностью, повидимому характерной для всех восточных участков сланцевой области. Эта водоносность, наряду с глубоким залеганием и небольшой мощностью сланцевых слоев, ставит под сомнение промышленную ценность месторождения.

Чудовское месторождение

(Ленинградская область)

Расположено в крайних восточных районах распространения кукерситовых сланцев, вдоль железной дороги Ленинград—Москва, и Чудовском и Тосненском районах Ленинградской области. Месторождение сланцев пересекается реками Тигодой и Керестью, притоками Волхова. Обследованная область распространения слан-

могут иметь лишь два верхних пласта с общей мощностью до тудовскае 0,85—1 м, а вместе с прослоем породы — до 1,7—2 м.

0,85—1 м, а вместе с прослоем породы — до 1,7—2 м. Сланец залегает на значительной глубине в 85—158 м. Все месторождение отличается значительной водоносностью, как и близкое к нему по характеру Гдовское. Ниже верхнего и среднего пластов находится третий пласт, не имеющий практического значения (фиг. 5).

Под слоем почвы залегают ленточные глины, перекрывающие моренные отложения (8 м). Глубже располагаются, предположительно, девонские отложения в виде песков, известняков и мергелей с прослойками глины (30 м).

Еще ниже имеется слой серых доломитов в 60 м мощностью и под ними, на глубине (в Чудово) около 156 м — слой сланца (1,17 м), по Асаткину — иевского возраста. Кукерские слои пересечены скважиной только на глубине 246 м. Около ст. Бабино, северо-западнее Чудово, скважина встретила пласт сланца уже на глубине около 85 м.

Все месторождение изучено геологами Асаткиным, Захарченко, Шаховой и ВНИИПС.

Сводка имеющихся аналитических данных приведена в табл. 12.

Элементарный состав керогена представлен в табл. 13. Анализ золы дан в табл. 14.

Фиг. 5. Разрез Чуд вского ме-

Таблица 12 Текнические свойства чудовских сланцев (Бабинский участок) (в %)

	Пласт I	Пласт II	Среднее
Зола	49, 99— 54,9 7	47,82-54,91	51
CO ₂ минер.	13,28—22,00	13,98—25,66	19,5
Сера общая	0,88- 0,99	0,75— 1,20	1,04
Орган. масса	2138	22-38	129,5
Смола	13—23	14,8—23,2	18
Подсмольная вода	 -	_	1,5
Полукокс	_	_	74,8
Газ, потери	_	_	5,7
Выход смолы на ке- роген Теплотворная способ- ность, ккал .	61 1 797—324 7	 1750-32 7 0	_ 2650

Элементарный состав керогена чудовского сланца (в %)

Пробы	С	Н	N	0	s
Пласт I	75,87	8,75	0,79	14,59	0,86
II	76,48	9,12	0,63	12,91	
Смешанная проба	76,63	8,91	13	,46	

Таблица 14

Анализ золы чудовских сланцев (в %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
31,1-44,5	7,410,9	4,0-7,0	25,7-40,6	4,0—18,8	3,6-4,1

Смола из чудовских сланцев удельного веса 0,906, вязкости при $20^{\circ} \, \Im - 2,41$ и при $50^{\circ} \, \Im - 1,38$, имеет состав (в %):

Карбоновые кислоты	0,28
Фенолы .	11,45
Основания	0.99
Углерод	83.74
Водород .	10,82
Cepa .	0,75
A30T)	7.68
Кислород і	1,00

Фกลหนันน (**в %)**

- h-m-J	~	/0/
до 150°		7,5
150—200°		11,5
200-2 0°		11,0
250—300°		21,5
300 3 50°		13,0
остаток		35.5

Месторождения Эстонской ССР

По сравнению с остальными месторождениями кукерских сланцев эстонские сланцы изучены хорошо, на них построена и развилась крупная промышленность.

Первое литературное указание на сланцы Прибалтийского района относится к 1791 г. (Георги). Затем имеются многочисленные указания на сланцы в трудах Гельмерссии (1838), Петцольда (1850), Шмидта (1869), приниманието ганотезу ископаемого гуано, Шамарина (1870) и целый ряд позднейних работ Погребова, Фокина, Залесского, Винклера, Вяхирена, Нальгиса, Губкина и других.

З Горючие сланцы. Зак. 1161.

Первоначальные сведения относились преимущественно к сланцевым слоям, выходящим на дневную поверхность; после 1916 г., в результате значительной деятельности Геологического комитета, стали известны сланцы и более глубокого залегания и одновременно изменились взгляды на элементарный состав и природу керогена сланцев.

История эстонских сланцев не может быть освещена в настоящей монографии: она еще не закончена и ее естественным продолжением являются мероприятия по освоению сланцев Веймарна и Гдова. Так как во всех этих месторождениях кероген совершенно однотипный, многое из того, что найдено для эстонских сланцев из геологии, состава и переработки — полностью сохраняет значение и для только что указанных районов СССР. Поэтому необходимо более полное ознакомление со сланцами Эстонской ССР.

Эстонские сланцы относятся к верхам нижнесилурийской системы. Нижние горизонты известны, главным образом, по буровым работам. На архейском граните залегает слой конгломерата и песчаника, мощностью около 103 м. Выше него расположен слой пестрой глины (46 м), затем песчаник (25 м), диктионемовый сланец (9 м), потом глауконитовый песок (3,5 м) и снова слой диктионемового сланца (около 1 м). Выше этого комплекса пород расположен мощный слой известняков, над которыми лежат тоже нижнесилурийские известняки, содержащие прослои кукерского сланца. В районе Тюрпсаль (теперь Ярве) мощность слоев, содержащих кукерский сланец, достигает 15 м, из которых на долю чистого сланца приходится около 2 м. Число слоев сланца и их мощность колеблются в широких пределах. В настоящее время принято объединять отдельные мелкие слои в более крупные единицы, и таким образом в наиболее продуктивных месторождениях насчитывается пять или шесть слоев (фиг. 4, стр. 19).

На западных участках мощность сланцев падает до величин. препятствующих промышленной эксплоатации. Так, в районе между Таллином и Балтийским Портом общая мощность сланценосных отложений не превышает 3 м, из которых на долю собственно сланца приходятся лишь немногие сантиметры. На восток мощность также падает (фиг. 4). Наибольшего развития сланцы достигают в районе Кохтла-Ярве, где ведется усиленная добыча для переработки на местных или соседних заводах. Ширина полосы отложений, заключающих сланец, до известной степени условна. Если задаваться лишь теми месторождениями, в которых сланец выходит на дневную поверхность или залегает непосредственно под более молодыми отложениями, допускающими открытые разработки, на участке Таллин — Балтийский Порт она не более 1/3 км. а на участке Везенберг-Иеве до 5 км. Южная граница сланцев скрывается под позднейшими отложеннями известняков невского яруса. Ни кембрийские, ни силурийские отложения в райоме Финского залива не подвергались нарушениям тектонического порядка, если не считать незначительного наклона слоев к югу (фиг. 3, стр. 16).

Кукерский сланец представляет собой пористую, удельно легкую породу желтовато-коричневого цвета.

Мощность слоен слоина в ретонских месторождениях непостоянна, но изменяется довольно последовательно. Наибольшую мощность показывают слои сланца в Кохтла-Ярве в направлении на запад, на восток она убывает. В районе Кюттейуд толщина пласта надает от 50 до 30 см, у Ванамойс даже до 10 см; падает также мощность пластов А и С, так что у Ванамойс эксплоатация их не оправдывается, но мощность пластов D и Е в указанном районе достигает 40—60 см против 30 см в районе Кохтла-Ярве. К востоку мощность также падает, а некоторые пласты даже выклиниваются; пласты IV, III и II в Гдовском районе, вероятно, соответствуют пластам А, В и С в районе Кохтла-Ярве. Слой 1, может быть, отвечает пластам Е и D.

В наиболее типичном районе — Кохтла-Ярве — кукерский сланец залегает в виде нескольких слоев; нижнему из них присвоено название А, затем В, С. Самый верхний слой Е рассматривается как самостоятельный, но иногда он еще разделяется на слои Е и F. Свежий, только что добытый сланец содержит значительное количество воды, легко испаряющейся на воздухе. Обнаженный верхний слой содержит до 33% воды, невскрытый верхний слой — до 23%, средний слой — до 11—17% и нижний — до 15%. После высушивания на воздухе содержание воды падает.

	Через	Через
	2 недели	6 недель
	(B %)	(B %)
Обнаженный верхний слой до	7-8	5,56,8
Невскрытый верхний слой »	5	3,7
Средний слой до	3,6-4,6	2,4-3,8
Нижний слой »	ġ ´	2.3

Таким образом, сланец легко отдает рудничную влажность, сохраняя свои технические качества.

Состав сланца по данным Когермана (в %):

34

	Свежедобытый	Воздушносухой
Влажность	18.2	1,5
Зола	30,0	1,5 36,0
СО2 минер	7,9	9,5
Орган. вещество .	49,9	52,9
Теплотворная способ- ность, ккал	30003500	4200—4500

Состав сланцев из различных пластов приведен в табл. 15, а свойства керогена — в табл. 16.

Переходя к техническому анализу эстонского сланца, следует с сожалением отметить, что, несмотря на громадное количество опубликованных анализов, почти нет возможности сопоставить их с анализами, произведенными в советских институтах, где установился более или менее определенный порядок получения цифровых данных, исходя из перегонки по Фишеру.

По обобщенным для различных сланцев данным, Фокин указыпает выход смолы на чистый кероген в 60%, газа — 12%, подсмольной воды — 8% и для полукокса — 20%. По данным, собран-

35

	Пласты Кохгла-Ярве						,					
	А Кева	В	С	D	Е Кева	F	Анализы технических проб					
Влажность	 53,0 41,3 11,7 	42,2 33,3 8,9 ———————————————————————————————————	52,4 41,7 10,7 —	- 58.8 47,3 11,5 - - - - -	36,0 30,3 5,7 — — — —	45,9 35,8 10,1 - 36,5 2,8 53,2 7,5 67,5	8,36 46,94 	49,92 — 28,48 3,37	52,15 — 28,28 3,34	50,67 — — —	111111	29,3 2,2 59,1 9,4 60,8

ным Крэгом, количество смолы составляет от 52 до 65%; полукокса — от 5 до 11%. Имеется много данных по заводской перегонке сланцев, но они несравнимы с данными перегонки по Фишеру, тем более, что различные заводские инсталляции дают неодинаковое количество смолы, газа и воды даже для одного и того же сланца.

Состав золы эстонских сланцев приведен в табл. 17.

Кукерские сланцы не содержат готового углеводородного вещества — оно образуется в результате термической обработки сланца. Поэтому сланец практически не содержит веществ, извлежаемых растворителями.

Кероген кукерсита, согласно исследованиям многих авторов, изменяется уже при 150—200°, но это изменение еще слишком слабо и не ведет к значительному увеличению содержания экстрактивных веществ. При 350°, а еще лучше при 425°, процесс термического изменения не только идет быстро, но полностью заканчивается в несколько минут. Если охлажденный сланец подвергнуть экстрагированию после такой обработки, в нем оказывается так много образовавшихся веществ углеводородного и иного характера, что практически извлекается вся органическая масса сланца. Но это еще не смола, со всеми ей присущими свойствами. Необходимо подвергнуть термически обработанный кероген действию еще более высокой температуры, т. е. крекировать преобразованный кероген, чтобы получить смолу со всеми ее фракциями, иричем неизбежно получается также кокс или полукокс. При техническом швелевании кукерского сланца процесс термической обра-

* • //	нсты					Вана	мойс	Коко	локу	Ke	ва	Ванамойс
A	В	c	G	Ē	F	4D	E	В	E	В	D/E	D
3,1 40,7 36,4 10.3 35,6 4,2 0,1	1,3 46,0 32,9 13,1 37,5 4,5 0,1 —	2,7 47,3 38,7 8,6 35,8 4,2 0,1	2,1 61,6 51,2 10,4 25,4 3,1 0,1	2,5 45,6 36,2 9,4 37,4 4,4 0,1 —	2,3 50,4 38,1 12,3 34,1 4,1 0,1	59,1 46,1 13,0 — — — — —	42,3 32,2 10,1 — — — —	46,0 37,0 9,0 	53,0 40,1 12,9 — — — — —	44,39 34,84 9,55 	90,2 59,0 36,2 — — — —	59,1 46,1 13,0
_	-	_	_	_	_	_	_	-	_		-	

Табяща 16 Элементарный состав керогена эстонского сланца по пластам (в %)

Пробы	С	н	0+N	S	C1	Зола	CO ₂	Органическ ^{0е} вещество
Пласт А В С О В С О В К С С С С С С С С С С С С С С С С С С	77,49 76,25 76,47 76,87 76,93 77,56 76,60 74,76 76,5 76,7	9,13 9,10 9,20 9,32 9,32 9,42 9,20 8,78 9,1 9,2 9,2	10,92 12,57 11,82 11,17 11,01 11,27 14,20 16,46 11,2 12,2 12,0	1,78 1,58 1,87 2,01 2,22 1,75 (c S) 1,7 2,2 1,9	0,68 0,50 0,64 0,63 0,54 (c O ₂) 0,5 0,7 0,6	41,3 33,3 41,7 47,3 30,3 54,4	11,7 8,9 10,7 11,5 5,7 37,0	64.0
Клевера, Мауха Линденбейна Виттлиха Когермана	72,55 76,6=77,1 71,3=72.4 71,58	9,5—0,7 8,4—8,7 7,4	15,19 13,4—13,6 18,9—20, 19,52	1,79 0,1 1,5	1 0	-	=======================================	=

	Пл	асты	,	,,,,	Средняя			Пл	асты		
Состав	E	В	сорт	III copt	яроба	h I		С	D	E	F
SiO ₂ . Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ CaO . MgO . P ₂ O ₅ . NO ₃ . R ₂ O .	30,8 5,5 10,7 40,1 1,5 - 7,9 3,7	28,8 7,2 6,8 42,9 1,8 - 9,3 3,6	38,5 6,3 6,5 39,6 1,1 - 6,0 2,1	50.7 6.8 6.6 28,7 1,0 — 3,6 2,8	44,1—47,8 } 15,3—18,2 27,9—33,8 1,2—1 7 — —	42,0 3,6 10,9 36,5 1,6 — 5,2	28,5 8,8 6,4 51,8 1,5 — 3,6	46,5 5,2 10,3 30,7 2,3 — 4,9	51,6 3,7 9,0 26,9 2,7 — 6,0	40,6 4,9 11,3 34,8 1,9 — 6,3	37,8 5,2 9,2 41.0 1,6 — 5,2

ботки и крекинга совмещаются в одном процессе в той или иной степени, в зависимости от особенностей и режима технологической установки. Поэтому данные, полученные в условиях осторожной перегонки по Фишеру, вообще говоря, несовместимы с данными того или иного завода, потому что на заводах стараются получить больше бензина и сознательно идут на некоторый крекинг смолы или вообще керогена. Например, тоннельная печь дает сырой смолы несколько меньше, чем реторта Фишера; то же самое относится к ретортным заводским печам, но зато выход бензина в них больше как за счет крекинга, так и за счет улавливания газового бензина. Наоборот, реторта Фишера дает больше смолы, еще не вполне разложенной, а потому более вязкой и не богатой бензином.

Поэтому ясно, что сравнивать между собой сланцы или оценивать скрытые в них возможности в отрыве от конкретной заводской инсталляции невозможно и единственное, что можно сделать — это или сравнивать все выходы по Фишеру, заранее зная, что по отдельным продуктам эти выходы на заводе будут иными, или говорить о приблизительных выходах на основе заводских данных. В последнем случае колебания в выходах, в зависимости от конструктивных особенностей печей, перекрывают те колебания, которые происходят вследствие различия в составе вообще близких по природе кукерских сланцев. Здесь имеется в виду, конечно, природа самого керогена, а не его концентрация в породе, что имеет решающее значение в оценке сланцев.

Сравнивая между собою различные сланны Прибалтики, мы можем представить данные по выходу смолы на кероген так:

Сланцы	Смолы на кероген (в %)
Эстонские .	5865
Веймарнские	54-59
Алексеевские	48-52
Гдовские	6065

дены различными химиками, а перегонка по Фишеру есть операция, отражающая на себе в высокой мере индивидуальность аналитика. Зная среднюю зольность сланца каждого месторождения, нетрудно рассчитать выход смолы на сланец, но так как анализы по выходу смолы относятся большей частью к средней пробе, которая не всегда характеризует продукцию рудника по качеству, трудно дать цифры выхода по сланцу, особенно при учете его влажности. Приблизительный выход смол по эстонским сланцам 26%, по гдовским — 22%, по веймарнским и алексеевским до 21%. Сортировка сланца должна существенно изменить эти цифры в смысле их приближения к некоторой средней.

Нормальная сланцевая смола всех месторождений имеет близкие показатели: содержание углерода около 83%, водорода 9%, кислорода с азотом до 7%, серы до 2%! Удельный вес ее немного больше единицы при 20°, вязкость по Энглеру при 50° от 1,2 до 1,9.

При фракционной перегонке смола выделяет на сырой продукт с газовым бензином и на сланец с обычной рудничной влажностью (при выходе смолы в 25% от веса сланца) следующее количество фракций:

	На смолу	На сланец
До 150°	9	2,25
150-200°	8	2,0
200—350°	37	9,25
Выше 350°	46	11,5
	100%	25,0%

При выходе смолы в 20% выходы продуктов, естественно, должны быть уменьшены на $^{1}/_{5}$.

Перегонка сланцевой смолы прибалтийских месторождений может дать различный ассортимент продуктов в зависимости от принятой схемы переработки. Получение авиабензина пока не рентабельно, т. к. качества этого бензина могут соответствовать стандарту такого рода топлива только ценой больших потерь. Рационально получение автобензина — фракции смолы до 200°, испытанного на многолетнем опыте Эстонии. При получении такого бензина лигроиновые фракции получаться уже не будут и вся фракция при 200—350° должна рассматриваться как тракторный керосин. Остаток при такой переработке может быть использован для выделки дорожных битумов, для чего от него надо отогнать небольщое количество соляровых фракций. По другому варианту можно получать облегченный бензин, с выкипанием примерно до 175°, с выходом в 13-14% на смолу, лигроин - с выкипанием до 225°, с выходом около 7.5% на смолу, дизельное топливо — 225—325°, с выходом около 23% и остаток выше 325°, слишком вязкий, чтобы можно было его считать удобным котельным топливом. Наконец. по третьему, самому простому варианту, кроме автобензина или облегченного автобензина можно получать котельное топливо в количестве свыше 80% от смолы или около 15% на сланец.

При выборе всех этих вариантов надо иметь в виду, что кукерские сланцы дают бензин до 200° с содержанием серы до 0,8—1,0%,

лигроин с 1,0—1,5% серы. Возможно уменьшить содержание серы в бензинах до 0,2% ценой не слишком больших потерь.

Сланцевый бензин с выкипанием до 160°, выпускаемый в Эстонии, содержит около 0,4% серы с удельным весом 0,757. Такого бензина получается около 12% на смолу.

Керосин с удельным весом 0,813—0,850, в зависимости от границ температурного отбора, содержит серы после очистки 0,7—0,8%. Он плохо горит в лампах из-за высокого содержания непредельных соединений.

Получение дизельного топлива с выкипанием при 200—350° вполне оправдается на практике. Удельный вес его около 0,900, вязкость по Энглеру при 50° — около 1,2, вспышка не выше 60° и содержание серы до 0,65%. Температура застывания ниже минус 25°. Значительная исследовательская работа, проведенная ВНИИПС по сланцевому дизельному топливу, показала, что путем подбора фракций, особенно отрезая головные фракции примерно до 225°, с целью повышения температуры вспышки до 100°, и срезая также часть хвостовых фракций для понижения вязкости, можно получить хорошее топливо даже для специальных заданий КБФ. Особенно широкие перспективы открываются по линии селективной очистки фурфуролом, сернистым газом и т. п.

Дорожные битумы получаются высоких и разнообразных марок. Это дело можно считать вполне освоенным и оправдавшим самые широкие ожидания.

Сланцевая смола кукерских сланцев содержит до 22—25% фенолов. Самого фенола в смоле почти нет, содержатся, главным образом, ксиленоды и крезолы во фракции 230—270°. Выход фенолов на смолу составляет всего 8—9%, применение которых для дезинфекционных целей вполне освоено; что же касается применения их для производства пластмасс, то здесь еще не все ясно. Повидимому, весь вопрос в очистке фенолов до такого состояния, при котором они не темнеют на воздухе. ВНИИПС провел некоторую работу по стабилизации фенолов, но испытание фенолов, стабилизованных для пластмасс, не было закончено до войны. В случае дизельного варианта переработки смолы вопрос о получении необходимой фенольной фракции решается автоматически тем более, что высшие фенолы еще не имеют квалифицированного применения.

Все указанное не исчерпывает возможного списка сланцевых продуктов. В настоящей книге нет ни возможности, ни необходимости детально освещать этот вопрос. Надо только отметить, что смола гдовских сланцев может дать все то, что дает смола эстонских сланцев. Известные отклонения от приведенных здесь цифр выходов в основном должны быть отнесены на счет оформления и режима заводских установок.

месторождения девонских сланцев

Девонские сапропелевые каустобиолиты в геологическом отношении приурочены только к верхнему отделу, к франкскому ярусу. Большинство девонских сланцев США также относится

к верхним ярусам. В СССР к девону причисляются сланцы Лемезинского, Инзерского, Зилимского и других месторождений, сланцы районов рек Белой и Б. Аша в Уральской области, и ухтинские.

К верхам девона относятся также сапропелитовые угли и сланцы. Цмитриевского месторождения по р. Барзасс.

Месторождения районов Ухты и Печоры (Коми АССР)

Месторождения этих районов относятся к верхнедевонскому позрасту и подчинены доманиковому ярусу, под которым залегает песчано-глинистый горизонт, сложенный зеленоватыми и красноватыми мергелями и глинами.

Выходы сланцев известны в районе левых притоков Печоры, Сулы, Цыльмы, Ижмы и Укты. Весь район еще недостаточно исследован, но есть основания считать площадь, на которой развиты сланцевые месторождения, очень значительной: на севере границей его является восточная часть Чешской губы, включая верховья Сулы, Вычегды и других рек.

Месторождения сланцев вытянуты к северо-востоку на протяжении 600 км при ширине полосы почти в 100 км.

Наиболее изучено Ухтинское месторождение на р. Ухте с ориентировочной площадью в 600 км². Мощность сланценосной толщи достигает 67—75 м с семью пластами сланца мощностью от 1 до 2,3 м. Суммарная мощность всех пластов, в том числе и маломощных, доходит до 18 м. Глубина залегания — от нескольких метров до 200 м и больше. Все месторождение представляет собой купол с падением в 1—1,5°.

Из-за падения слоев и вторичной складчатости глубина залегания сланцев значительно колеблется. По р. Ухте, выше порога Иджид, по рекам Чути и Доманик, кровля доманиковой свиты лежит выше уровня рек: вниз по Ухте на северо-восток глубина увеличивается и при впадении Ижмы у Усть-Ухты достигает 470 м ниже уровня Ухты.

Точная аналитическая характеристика отсутствует. Однако, по одиночным анализам содержание летучих доходит до 19—48%. Сланцы темнокоричневого цвета, при выветривании меняют окраску на серую, одновременно распадаясь на листочки. Теплотворная способность по одному анализу 4800 ккал.

Месторождения сланцев Ухты геологически связаны с нефтяными.

Состав золы ухтинских сланцев (в %)

SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO ₃	P_2O_5
71,56	11,20	3,85	8,15	1,57	0.62	0.38

Сулинское месторождение

(Коми АССР)

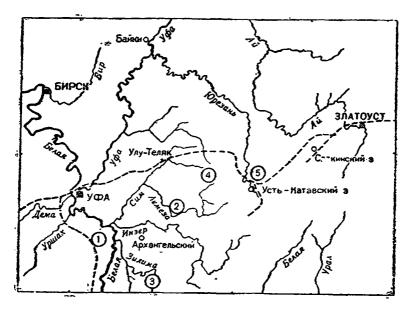
Расположено в бассейне р. Сулы, левого притока Печоры и по р. Талимбей — притоку Сулы. Мощность сланцев 0,15—0,20 м.

мнализ одной пробы показал зольность 27,04%, летучих 35,73%, серы 3,05%, теплотворная способность 5229 ккал.

Лемезинское месторождение

(Башкирская АССР)

Расположено к востоку от дер. Верхние Лемезы (фиг. 6). В сильно лесистом районе естественные обнажения сланца редки. Падение сланцевой свиты на 25—40° к западу становится все



Фиг. 6. Обзорная карта сланцевых месторождений на Южном Урале и прилегающем районе

1 — Охлебининское; 2 — Лемезинское; 3 — Зилимское; 4 — Ашанское; 5 — Юрезанское

более пологим, с возможными сбросами и другими нарушениями. Строение сланценосной свиты сложное. В свите можно выделить следующие три промышленных пласта:

Верхний,	мощностью	1,75 м,	с теплотворной	способностью	2040	ккал
Средний,	»	2,25 »	» ⁻	*	2000	>
Нижний	b	1.35 »	n	3	1950	9

Мощность пород между пластами 2—3 м. Каждый сланцевый пласт имеет сложное строение и состоит из многих пропластков, толщиной 10—40 см, разделенных кремнистыми породами, мощностью от 5 до 10 см. Верхний пласт прикрыт кровлей из темнобурой, слабо битуминозной глины, мощностью до 8 м, выше которой расположены известняки доломитизированного типа.

Подошной сланцевой толщи являются нижние горизонты доманиковой толщи с мощными прослоями кремня. Глубина залегания герючего сланда от 35 до 50 м.

Выход сланценосной толщи прослежен на расстояние до 2 км. Суммарная мощность толщи до 20 м, но практическое значение имеют три верхних пласта с суммарной мощностью до 5—6 м, дающих почти 11 % смолы.

По техническим свойствам сланцы разбиваются на несколько категорий.

Сланцы I категории плотные, сапропелитовые, черного цвета, довольно легко загораются и горят коптящим пламенем. Содержание (в %): золы от 40 до 49, минеральной углекислоты 3, общей серы 6,2—7, количество летучих 32,4—34,1, теплотворная способность 4287—4448 ккал. Элементарный состав (в %): углерода 69—73, водорода 7,1—7,4, азота 0,3—0,67.

При перегонке по Фишеру выделяется (в %): смолы 18,2—23,8, пирогенетической воды 3,1—5,1, полукокса 67,5—71,4 и газа 2,6—4,7. Содержание фенолов в смоле 7,9—9,9. Сланцы этой категории отмечены на северном и южном участках месторождения, где они образуют четыре прослоя, мощностью в сумме до 0,8 м. Сланцы 2 и 3 категорий представлены, кроме того, и битуминозными породами. Оба типа этих сланцев составляют основную массу лемезинских каустобиолитов. Сланцы внешне весьма разнообразны: листоватые, плотные, тонкоплитчатые и т. ц.

Технические свойства (в %):

Влажность	6,052-19,51	Теплотворная способ-	
Воздушная влажность	2,95—10	ность, ккал	1507—1893
Зола	64,9-75,6	Экстрактивная смола	1,8-2,1
Количество летучих	14,7-32,1	Углерод	57,13-67,07
Минеральная кислота.	0,13— 0,43	Водород	4,79- 6,96
Общая сера	1,75— 2,28	Азот	2,0-2,42

При перегонке по Фишеру получается (в %):

Пирогенная вода	0,4-1,9	Газ	3,07-6,09
Полукокс	75.4—85.5	Фенолы в смоле	до 0,3

Состав золы представлен в табл. 19.

Стадников относит лемесинские сланцы к смешанным гумусовосапропелитовым образованиям. Сланцы первой категории, во всяком случае, содержат преобладающее количество сапропелевого материала. Стадников показал, что щелочная вытяжка сланцев, помеченных в табл. 18 под номерами 1—4, имеет бурый цвет, что как будто говорит о буроугольном происхождении керогена сланцев. Однако, высокий выход смолы в расчете на кероген скорее характерен для сапропелевого вещества. Вероятно, автор располагал образцами 2 и 3 категории.

Разработка сланцев возможна только шахтами.

	Пробы:					
	1	2	3	4	5	
Влажность Зола с СО ₂ Зола . СО ₂ минер. Сера общая Смола по Фишеру на кероген . Теплотворная спо- собность, ккал	5,12 72,15 72,02 0,13 1,75 23,1	2,95 75,35 75,35 	4,84 75,60 75,17 0,43 1,98 23,7	3,98 64,95 64,75 0,20 1,84 27,8	7,86 76,62 76,39 0,23 1,75 23,3	

Таблица 19 Состав золы лемезинских сланцев (в %)

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SO ₃
58,0—90.0	1,43—2,13	4,60—27,20	0,83—3,0	1,61—4,6	сл. —0,27	сл. —0,37

Ашанское месторождение

(Башкирская АССР)

Расположено на западном склоне Урала, на границе Челябинской области и Башкирской АССР. Ближайший промышленный центр г. Аша находится в 25 км от месторождения. Район представляет гористую, мало заселенную местность. Работы Уральского геологического управления в 1933 г. обнаружили сланец в районе ручья Покосного (Покосный дол), где сланец выходит на поверхность на склоне горы, в овраге. Обнаружено два разобщенных пласта: верхний, мощностью от 2,5 до 3 м, состоит из сланцев и битуминозного известняка и нижний — 0,7—0,8 м. Кровлей служат известняки. В 1939 г. было установлено, что сланец имеет более широкое распространение и найден в ряде других пунктов по р. Аше и по р. Юрезани (фиг. 6, стр. 42).

Сланцы рассматриваемого района относятся к девонскому возрасту. Отложения девона в этом районе прослежены в виде четырех полос на протяжении свыше 80 км. Сланцы в районе Покосного залегают в виде пачек с прослоями известняка. Общая мощность сланценосного пласта от 6 до 30 м. Сланцы делятся на две разновидности: черный и плотный, тонко- или мелкозернистый, с

раковистым изломом и черный, иногда темпосерый с керовным изломом.

Детальный анализ ашанских сланцев, проведенный ВНИИПС, в значительной мере расходится с прежними данными, полученными на основе неправильной методики анализа (не определялась CO₂).

Анализу подвергались пробы сланца черного плотного и так называемого загрязненного, из нижней пачки пласта.

Технические свойства и состав золы ашанских сланцев показаны в табл. 20 и 21.

Таблица 20 Технические свойства ашанских сланцев (в %)

	По	жосный д	ונסו		
	плотный сланец	нижняя пачка	без ука- зания	Усть-Ка- тавское	Ское Ское
Влажность Зола с CO ₂	1,57 81,8	1,92 87,0	2,03 83,82	0,47 85,52	6,40 85,16
Зола	74,22	68,94	66,69	60,84	67,64
CO ₂ минер. Сера общая .	9,73 1,28	12,85 1,57	17,13 1,86	24,68 2,18	15,52 2,19
Смола	5,10 1,60	4,10 0,80	5,24 1,52	4,45 0,81	6,27 0,35
Полукокс Газ, потери	91,00 2,3	91,80° 3,3	90,47	92,94	90,15
Углерод Водород	-		68,61 7,45	73,28 7,57	73,53 9,41
Кислород Азот .	_	_	15,72 3,12	10,20 2,05	7,10 1,81
Сера		25.5	5,10 32	6,78	8,06
Теплотворная спо-		-		29,7	41,8
собность, ккал	1245	1388	1297	1177	1098

Таблица 21

Состав золы ашанских сланцев (в %)							
Месторождения	SiC ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃
Покосный дол Усть-Катарское. Ивановское .	49,36 35,18 61,93	7,35 4,25 0,89	3,86 2,67 3,90	33,13 46,87 18,27	2,19 4,25 10,01	0,04 0,25 0,14	4,59 5,82 4,32

Зилимское месторождение (Башкирская АССР)

Расположено в бассейне рек Инэера и Зилима (бассейн р. Белой) на Южном Урале (фиг. 6, стр. 42). Сланцы относятся к доманику, залегание их спокойное, пласт сланцев сложный и представляет собой пересланившие углистых сланцев с мощностями 0,10—0,90 м и серых битуминовных изпестияков. Средняя мощность сланцев 0,5 м, суммариля до 2 м. Выходы сланцев просле-

жены по берегу р. Зидима на 400 м и по р. Усь-Айре на 25 м. Сланец плотный, окремнелый, горит коптящим пламенем. Местами в кусках попадаются включения асфальтового минерала и даже полужидкого гудрона. Сланцы слабо изучены, имеющиеся данные позволяют дать следующую характеристику (в%):

		Среднее
Влажность	0,33- 0,48	0,42
Зола	62,37-63,92	63,0
СО, минер.	0,46-16,13	1,5
Сера общая	2,5 5 4,33	3,5
Летучие	· - ·	14,96
Теплотворная способ- ность, ккал	1587	_

Для глинистой разности (по краям сланцевых пластов, в %)

Влажность	18,08	Сера общая		3,68
Зола	79,56	Летучих	-	11,28
СО2 минер.	1,27	Теплотворная	спос об -	
_		ность, <i>ккал</i>		922

Алимбетское месторождение

(Казахская ССР)

Расположено на южном склоне Губерлинских гор в верховьях р. Алимбет (приток Урала), на юго-запад от гор. Орска. Сланцы залегают небольшими гнездами, содержат 39% и больше золы, при переговке дают 38,5%, летучих.

месторождения сланцев каменноугольного и пермского возрастов

Каменноугольные сланцы относятся к верхнему и нижнему отделам. Средний отдел, заключающий значительные угольные месторождения Донбасса, повидимому, лишен сланцев.

К нижнему отделу относятся сланцы Центрально-Черноземной области, которые простираются от ст. Кантемировка Юго-Восточной ж. д., до ст. Шуриновка, Богучарского района и у с. Белая Глинка на Дону. Все эти месторождения причисляются к довизейскому ярусу.

К верхнему отделу, к уральскому (стефанскому) ярусу причисляются месторождения: Кендерлыкское, Монракское и Тологойское (в районе оз. Зайсан) по р. Юрезани и р. Уфе и в Уральской области по р. Косьве. Крупные месторождения Шотландии, сланцы Канады (Нью-Фаундленд, Новая Шотландия и другие) относятся к нижнему отделу каменноугольной системы.

Большинство сланцев пермского возраста в пределах СССР относится к низам пермо-карбона: к уфимскому, кунгурскому и артинскому ярусам. Сюда относятся частично сланцы Кендерлыка, месторождения по среднему, течению р. Юрезани. Предположительно к казанскому ярусу верхней перми относятся сланцевые месторождения по р. Каме (район Елабуги), Гулюшерминское (Алнашское) месторождение, вероятно, месторождения по р. Выми в бассейне Вычегды и Айювы в бассейне Печоры. Крупные месторождения в Австралии (у Сиднея, в Нов. Южном Уэльсе) и во Франции (Отэн) также относятся к нижнему отделу перми.

Вымыское месторождение

(Коми АССР)

Расположено в бассейне верхнего и среднего течения р. Вымь, впадающей в р. Вычегду с севера и по р. Манета-Шор. Площадь разведана на 1 км²; мощность сланценосной свиты 4,27 ж. Сланцы встречены в трех пластах с мощностями 0, 43, 0,11 и 0,71 м, общей мощностью 1,25 м.

Анализ сланцев дает следующие цифры (в %):

		Пласты	
	I	H	III
Влага Зола Органич. вещества Летучие Полукокс Смола	2,13— 3,07 69,12—82,18 15,69—28,28 — — 6,7—8,4	- 81,7 18,3° 15,7 84,6 -	82,3 -90,5 9,5 -17,7 5,88-12,7 87,9 -94,1 3,5 - 4,9

Южнее Вымьского месторождения, возле устья реки Коин (левого притока р. Выми) встречен слой сланца (0,06 м), содержащего 86% золы, 13,90% органических веществ, 8,91% летучих, 91% полукокса. Выход смолы 0,37%.

Все эти данные по вымьским сланцам показывают низкое их качество.

Айювинское месторождение (Коми АССР)

Расположено в районе р. Айюва, по правому берегу Ижмы и прослежено вдоль реки Н. Айюва на протяжении около 25 км. Выходы сланцев обнаружены также по правому берегу р. Ижмы в районе Керес и Парома, ниже Усть-Ухты и в районе р. Нижний Одесс, правобережного притока р. Ижмы. Общая площадь, занимаемая месторождениями, оценивается ориентировочно в 850 км².

Отдельные пласты и вмещающие породы в районе р. Айюва имеют следующую мощность:

Горючие сланцы I пласта из 6-7 пропластков	около	7 м
Глина	»	1,5 »
Горючие сланцы II пласта из 1-2 пропластков	*	0,9 »
Глина мергелистая	»	1,9 »
Горючие сланцы III пласта	»	0,9 »
Мергель	»	1,2 »
Горючие сланцы IV пласта	»	0,8 »
Мергель	n	0,9 »
Нижний слой сланцев	a)	0,03 »

При перегонке на опытной установке получено из сланцев (в %):

		Полукокс	Смола	Вода	Газ и потери
Пласт 11	рабочий.	62,7—75,8 72,6—73,7	812	2,5 9 ,0	8,9-15,6
111 a	•	72.6-73.7	2.7— 9.6	4.5	13.3

Техническая характеристика сланцев приведена в табл. 21-а.

	<u> </u>	Пл	асты	
	I	11	Щ	IV
Зола	64,0—71,5 67,1 11,1 11,8—15,4 1,36	32,4-58,3 71,3-86,9 6,2-13,5 9,8-12,7 3,9-7,3	60,1-68,4 73,0-89,5 6,2-10,8 16,1-17,1 2,2-2,7	54,2 80,2 9,0 12,1 4,4
Перегонка по Фишеру: Смола Пирогенная вода Полукокс Газ и потери Теплотворная способность, ккал	3,1 2,0 92,6 2,3 —	12,1—23,4 2,5—9,4 59,6—91,0 8,9—12,5 2859—3997	5,8-7,1 0,5-3,2 86,0-88,0 3,1-5,5	10,3 3,5 79,5 6,5

Айювинский сланец перерабатывался в 1942 г. на жидкое топливо, для чего был сооружен примитивный завод. При швелевании в ретортах при 650° было получено, согласно сообщению инж. Р. П. Романова (в %):

Бензина до 220° сырого	32-38
Керосина до 315°	30-32,5
Масел выше 315°	20
Пекса	8-12

В бензине содержалось до очистки (в %):

Непредельных углеводородов		57,7
Ароматических	9	11,2
Предельных	Ð	16,9
Кислородных соед	инений	14,2
Серы		6,9
Оснований		1,7
Фенолов		2,0
Кислот		0.3

Месторождение Больше-Земельской тундры

(Ненецкий нац. округ)

Находится в бассейне р. Адьзвы, ниже устья р. Пым-ва-ю, у порога Бурундук-Косьф Мощность сланцев около 1 м. Выход золы 39,65%, углерода 44,5%, водорода 5,27%, серы 0,94%, азота и кислорода 9,64%.

Данные анализа при расчете на беззольное и сухое вещество (в %): C = 73,75, H = 8,75, S = 1,5, O + N = 15,9.

Залесский считает эти сланцы близкими подмосковным и отэнским богхедам и торбанитам.

Подобные же сланцы найдены в районе Угольного ручья (мощность 0,36 м).

1 ожошурминское месторождение

(Удмуртская АССР)

Находится в Алнашском файоне к югу от г. Ижевска (бассейн р. Ижи).

Сланец залегает в казанском ярусе пермской системы, в самом его основании. Глубина залегания 1—70 м. Сланец встречен в четырех пластах, мощностью 0,4—0,8 м, залегание почти горизонтальное (от 1/2 до 1°). Теплотворная способность 1000—2000 кксм.

Технические свойства сланца изучены недостаточно. Содержание золы 54,88%, теплотворная способность 1439—3300 ккал. Летучих на сухой сланец 14,5—36,1%. Содержание общей серы 3,34—13,47%. В сланце попадаются включения пирита.

Технические свойства сланцев по пластам:

Пласты

	1	II	III
Зольность	.59—72,5	56-72,5	4870
Выход смолы	-		0,25—1,89
Теплотворная спе	0~		
собность, ккал.	. 844—1715	1000-2520	2000 среднее

В литературе описаны и другие анализы. Они сводятся к следующему (в %):

		Пласты	
	I	11	H
Летучие	48,04	30,99	61,35
Зола	39,61	53,72	22,75
Сера	4,48	4,42	3,06
Кокс (на разность)	7,87	10,87	12,00

В одном из образцов было определено (в %):

Смола	3,89
Пирогенная вода	5,66
Полукокс	83,51
Газ, потери	6,94
Зола .	53,10
Сера общая .	6,37
Теплотворная способность, ккал	2288

Вопрос о природе керогена голюшурминских сланцев еще не уточнен. Возможно, что в этом каустобиолите преобладает гумусовая часть.

Сланцы аналогичного свойства найдены также в четырех местах: в окрестностях д. Тарловки, по р. Варзи у с. Варзятичи (6 слоев от 0,02 до 0,25 м, при общей мощности 0,51 м), у д. Кузебаево (мощность 0,31 м) и у д. Елкибасво (мощность 0,30 м).

⁴ Горючие сланцы. Зак. 1161

Данные выборочных анализов следующие (в %):

	Сланцы у д. Кузебаево	Сланцы у д. Елкибаево
Зола	17,28	39,16
Сера общая	4,06	2,32
Смола	7,68	6.77
Полукокс	66,80	85,13
Теплотворная способность, ккал	4408	3192

Месторождение выявлено на площади 27,5 км². Мощность сланценосной толщи 16—18 м; суммарная мощность сланцев около 1,4 м.

Елабугское месторождение

(Татарская АССР)

По правому берегу Камы в районе Елабуги в 1918 г. были найдены сланцы в виде нескольких тонких пластов (меньше 0,3 м) с содержанием золы 46% и летучих около 22%.

Сланцы не исследованы.

Юрезанское месторождение

(Башкирская АССР)

Расположено по берегам р. Юрезани, левого притока р. Уфы (фиг. 6, стр. 42). Здесь над коралловым известняком залегает оолитовый известняк, выше которого располагается толща серого известняка с прослоями мергеля.

Оолитовый известняк в нижних частях приобретает тонкосло-

истость и местами содержит залежи горючего сланца.

Естественные обнажения последнего лучше всего заметны у д. Абдулино, возле урочища Сагадык-Шиды, а также Трасук-Тау. Месторождение плохо исследовано, так что указываемая мощность сланца в 6 м, вероятно, относится не к чистому сланцу, а к сланценосному комплексу.

По данным Гвоздицкого (1924), в районе нижней Юрезани сланец залегает четырымя пластами, мощностью 0,06—0,30 м каждый.

Простирание сланцев не изучено. Технические свойства сланцев Юрезани не освещены новыми аналитическими данными, старые же не дают сколько-нибудь ценных сведений. Так например, по анализу Кулибина сланец содержит воды и летучих веществ 43,35%, нелетучих органических веществ 28,3% и золы 28,35%. По анализу Николаева количество летучих веществ в другом образце 49,04%, нелетучего углерода 19,23% и золы 31,73%. Суммируя две последние цифры, получаем выход полукокса в 50,96%, что говорит о сравнительно малой зольности сланца.

Возраст юрезанских сланцев верхнекаменноугольный.

В том же районе известны еще пермские сланцы по Юрезани, возле д. Шамратово и селений Аркаул, Идильбаево и Махмут, на горе Куткан-Тау и Янгын-Тау, выше д. Ахуновой.

У с. Аркаул толща сланцев достигает 2 м. Содержание золы в них 64%, летучих 19,4%. Сланцы этого участка относятся к артинскому ярусу пермской системы. Здесь встречен один пласт сланца мощностью более 2 м. Суммарная мощность пластов сланца в Куткан-Тау достигает 12 м. Зольность 65—70%, тепло-

творная способность 320-879 ккал, летучих 4,9-9,7%.

Правый берег Юрезани между деревнями Ахуновой и Ильтаевой сложен песчано-глинистыми отложениями артинского яруса пермской системы и представляет собою возвышенную местность, образующую гору Янгын-Тау, высотой 160 м над уровнем моря. Паллас, посетивший эту гору около 165 лет тому назад, сообщает о ней следующее: «из открытых расселин поднимается беспрестанно противу солнца дрожащий пар, к которому рукой прикоснуться невозможно. Брошенная же туда березовая кора или сухие щены в одну минуту в пламени загорались, в непогоду и в темные ночи кажется он красным пламенем или огненным паром на несколько аршин высотою». По данным 1926 г., сланцы Янгын-Тау относятся к весьма низкопробным, с калорийностью до 880 ккал.

Верхнекаменноугольные сланцы обнаружены также у д. Чемаевой, на правом берегу р. Уфы, где в 1917 г. был найден пласт сланца в 1—1,5 м толщиной, с углом падения 15° и с содержанием золы около 15%, теплотворной способностью до 5000 кжал и коли-

чеством летучих более 30%.

Никаких данных, подтверждающих сапропелевую природу этого сланца, если не считать высокого содержания летучих, не имеется.

Пашинское месторождение

(Молотовская область)

Расположено в Чусовском районе Молотовской области.

Технические свойства сланцев (в %):

Влажность	2.80
Зола	73,37
СО, минер.	0.09
Сера общая .	0,24
Смола	5,99
Пирогенная вода	4.84
Полукокс .	86,41
Газ, потери	2,76
Смола на кероген	20
Теплотворная способность, ккал	1479
Удельный вес смолы	0,8735
Фенолы	1,58

На органическую массу (в %):

Углерод	57,96
Водород	9,41
Азот .	0,62
Cepa	0,46
Kuctionon	31.65

SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	CaO
53,29	39,56	4,70	0,15	1,03

Кантемировское, Шуриновское и месторождение Белая Глинка (Воронежская область)

Расположено в Воронежской области у станции Кантемировка и было вскрыто буровыми работами на уголь на глубине 280 м. Мощность отдельных пластов от 0,6 до 13 м, теплотворная способность 560 ккал. К востоку от этого месторождения, в районе с. Шуриновки, на глубине 136 м встречен пласт мощностью 6 м. Теплотворная способность сланца 850—1015 ккал, количество летучих 8,7—9,6%. Сланцы не исследованы и в настоящий сборник включаются условно, до выяснения их природы, вероятно, гумусовой.

То же самое относится к сланцам с. Белая Глинка на Дону, к востоку от с. Шуриновки.

Зольность всех этих сланцев высокая: 71—83%, летучих 8,5—9,6%, теплотворная способность 560—1015 ккал.

Кендерлыкское месторождение

(Казахская ССР)

Находится в Казахской ССР, в Зайсанском районе.

С севера месторождение ограничено хребтом Сайкан, вытянутым в юго-восточном направлении. С запада и юга месторождение ограничено горами, ответвлениями хребта Саур. Южной границей является гора Сары-Тологой. Месторождение пересекается речками Кендерлык на северо-западном участке, Кара-Унгур — на юго-западном и Аба — на восточном.

Основанием стратиграфической колонки отложений являются песчаники, туфиты, конгломераты и сланцы, переслаивающиеся в верхних частях углями и углистыми прослоями.

Первая, считая снизу, свита перекрывается мощной пачкой сланцев, глинистыми сланцами и кремнистыми известняками пермского возраста, тогда как более глубокие отложения относятся к верхам карбона. Первая свита объединяет, следовательно, карбоновые и пермские отложения.

Над первой свитой находится вторая угленосная свита, также пермского возраста и еще выше — третья угленосная свита юрского возраста. На эту последнюю свиту налегает четвертая свита, представляющая чередование углистых слоев с желтыми и серыми глинами и песчаниками («тигровая свита» — по сходству со шкурой тигра). Возраст этой свиты предположительно тоже юрский. Горючие сланды приурочены исключительно к первой или нижней угленосной свите, общей мощностью до 1000 м. Свита залегает с уклоном 25° и по литологическим признакам может быть разделена на 18 горизонтов, среди которых выделяются три толщи горючих сланцев.

Нижняя сланценосная толща относится к 7 горизонту и содержит два пласта сланца: верхний пласт нижней сланценосной толщи и нижний или калын-кара (толстый черный слой).

В дальнейшем этот слой сланцев называется верхом нижней толщи и калын-кара. Средняя сланценосная толща, мало изученная, относится к 12 горизонту всего комплекса. Верхняя сланценосная толща соответствует 18 горизонту и геологом Щеткиным расчленяется на 19 горизонтов, заключающих четыре комплекса сланцев (6, 10, 12 и 17 горизонты).

Строение нижней сланценосной толщи представляется в следующем виде: верхний пласт толщи со средней полезной мощностью до 0,76 м. Под ним залегает голубовато-серый мергелистый песчаник и еще глубже пласт сланца калын-кара. Этот пласт в верхней своей части сложен пачками черных сланцев, разделенных линзовидными слоями битуминозных известняков. Мощность 1—1,4 м на юге месторождения и до 3 м на севере. Верхняя часть не является промышленной. Нижняя часть пласта калын-кара представлена черными сланцами. Средняя полезная мощность этого пласта 0,77 м, при средней мощности битуминозных известковых прослоев в 0,26 м. Ниже калын-кара залегает слой песчаника в 0,3 м и под ним слой гумусового угля мощностью до 2,5 м.

Петрографическое исследование сланцев показало, что верхние горизонты нижнего пласта содержат бесструктурное вещество сапропелево-гумусового типа, с включением спор и пыльцы, а также капелек битуминозного вещества. Часты включения песчаников, полевого шпата, доломита или обломочного кварца. Во многих случаях масса имеет чередующийся слонстый характер. Сланцы калын-кара имеют однородный характер, матовый черный цвет; под микроскопом кероген представляет бесструктурную хлопьевидную массу, темного коричневого или красного цвета, напоминающую органическую массу гумусовых углей. Минеральная часть имеет иловатый глинистый характер. Попадаются также споры и пыльца. В общем, петрографический анализ кендерлыкских сланцев не дает ничего нового в смысле специфики органического материала.

Верхний пласт нижней сланценосной толщи может быть разбит на пять пачек мощностью каждая от 0,10 до 0,30 м с прослоями породы от 0,02 до 0,09 мм. Общая мощность верхнего пласта до 0,70 м и более или менес пыдержана по всему месторождению. Однако, техническая характеристика отдельных пяти прослоев или пачек сланца не одинякова. Разредкой штольнями № 4, 3 и дудкой № 2 вскрыты и опробованы отдельные керновые пробы, показывающие, однако, но тождестиснике свойства одноименных пачек по простиранию. Един ли можно сейчие делать заключения о качественной характеристике слищен отдельных пачек, хотя некоторые, особенно третьи, и выделимитем инсоким выходом смолы по штольням № 4 и 3, но не по дудке № 2.

По кендерлыкским сланцам произдени множество анализов, но так как нет данных судить о средием именененом составе их, то поэтому в табл. 22—30 приводития лиши крийние значения.

Лучшими по техническим свойствам являются слащы всрхов нижней толщи, дающие в среднем до 17% смолы на сланец или 49% на кероген. Золы около 63%, а теплотворная способность 3000 ккал.

Таблица 22
Технические свойства кендерлыкских сланцев нижней угленосной толщи (в %)

	Поле № 2, штольня № 4					Штолы	ня № 3
	Пробы					Пр	ว์ดีผ
	1	2	3	4	5	1—2	3_
Влажность Зола СО2 минер. Сера общая Смола Пирогенная вода Полукокс Газ, потери Углерод Водород Азот Сера, кислород Семола на кероген	2,52 67,79 0,31 1,48 13,60 2,10 80,10 4,20 23,60 2,60 0,62 4,49 42,5	2,10 57,44 0,90 2,55 19,80 2,30 72,30 5,60 31,54 3,64 0,78 4,80 47,1	1,06 45,6) 0,65 1,32 30 30 2,20 61,50 6,00 42,30 4,95 1,00 4,85 56,1	3,73 64,10 1,99 1,26 15,10 3,20 76,60 5,10 29,94 2,60 0,68 3,80 24,7	4,40 70,21 0,21 1,19 11,20 2,50 84,39 5,00 21,44 2,28 0,61 5,04 37,3	2,55 67,15 1,67 1,30 11,60 4,20 78,90 5,30 22,70 2,40 0,63 3,82 37,1	3,07 53,95 1,32 2,83 21,70 3,80 69,20 5,30 33,27 3,99 0,83 5,35 46,4
Теплотворная спо- собность, ккал		3601	48 98	2730	2324	2490	3770

Средняя сланценосная толща, повидимому, также дает вполне удовлетворительный сланец, выделяющий при перегонке до 14,5% смолы на сланец или около 51% на кероген. Зольность его 67%,

Таблица 23 Элементарный состав керогена кендерлыкских сланцев нижней сланценосной толщи (в %)

	Штольня № 3	Штольня № 4	Дулка № 2
Углерод Водород Азот	72,85—76,81 7,04— 9,18 1,91— 2,25	72,90—79,66 7,64— 9,32 1,88—2,12	66,66 - 69,53 7,42 - 8,43 1,57 - 2,14
Азот Сера, кислород Смола на кероген Теплотворная способ 1	12,33—18,15 30,9 —49,9	9,14—14,03 38,1—57,0	21,23—25,87 17,2 —35,4
ность, ккал	7930 8678	7257 —9224	6711 -7663

калорийность 2300 ккал. В верхней сланценосной толще представляют интерес только сланцы IV комплекса (листоватые сланцы 8 и 9-й пачек), с выходом смолы на сланец 11,5%, на кероген при зольности до 75%—48% и с теплотворной способностью до 2000 ккал. Мощность их 0,72 ж. Сланцы калын-кара, несмотря на относительно невысокую зольность, дают смолы на сланец всого 6—9% мли

Технические свойства кондерлыкских сланцев (в %) Пласт калын-кара, верхняя часть

	Штольня № 3	Штольня № 4	Штольня № 3
Влажность Зола без СО2 СО2 минер. Сера общая, Смола Пирогенная вода Полукокс Газ, потери Углерод Водород Смола на кероген Теплотеорная способность, ккал	2,52 - 4,69	4,60 — 7,20	3,40— 6,40
	61,93 - 79,20	63,56 — 86,30	65,00—77,80
	0,27 - 2,85	cn. — 1,0	0,33— 1,90
	0,85 - 1,62	9,5 — 2,5	1,2—2,1
	4,5 - 10,7	3,8 — 6,7	5,8—12,9
	2,2 - 4,0	3,9 — 4,8	1,9—2,5
	80,9 - 89,2	81,8 — 87,1	81,0—88,1
	2,4 - 4,8	3,1 — 5,3	2,9—4,2
	13,85 - 25 61	7,7 — 25,3	15,2—26,3
	1,26 - 2,48	1,00 — 2,66	1,65—2,75
	0,44 - 0,53	0,26 — 0,57	0,51—0,68
	3,30 - 3,85	4,51 — 7,60	3,52—4,60
	22,3 - 35,3	16,3 — 27,5	27,0—47,6

на кероген 25—34%, так как в групповом составе содержится значительное количество гумусового материала.

При промышленном использовании кендерлыкских сланцев

Таблица 25 Элементарный анализ сланцевого керогена калын-қара (в %)

	Верхняя часть,	Нижняя часть,	Верхняя часть,
	штольня № 3	штольня № 3	штольня № 4
Углерод Водород Азот	71,46—77,49 7,07—7,90 1,63—2,17 11.60—17,25 29,0—34,5 7215—8557	70,94—79,11 7,67—8,60 1,88—2,37 11,88—19,02 27,0—47,6 7972—8403	60,46—67,96 5,94—7,66 1,13—1,86 22,30—33,10 16,3—25,2 6000—7159

должны учитываться удаленность месторождения от промышленных центров и плохое состояние дорог на пересеченной местности.

Монракское месторождение

(Казахская ССР)

Расположено в пределах хребта Монрак, в области Восточного Кимастина, в 60 км от оз. Зайсан. Здесь в 1939 г. обнаружены

Технические свойства кендерлыкских сланцев средней Толши (для пачек № 1—5) (в %)

Технические	свойства	кендер л	PIKCKEZ
сланцев верх	ней слани	йо нэо нэ)	толщи
(пачки	№1-13)	(B %)	•

Влажность Зола СО2 минер. Сера общая Смола Пирогенная вода Полукокс Газ, потери Смола на кероген Теплотворная спо- собность, ккал	0,95—1,66 64,32—66,60 1,35—4,75 0,49—0,68 11,80—16,29 1,53—2,23 76,57—82,50 4,4—2,91 49,3—52,8 1981—2659
---	---

Влажность Зола СО2 минер Сера общая Смола Пирогенная вода Полукокс Газ, потери Углерод Водород Азот Сера, кислород Смола на кероген Теплотворная спо-	4,82—7,55 69,35—89,52 cл.—1,97 0,92—1,99 2,66—3,49 1,94—3,49 77,72—94,00 1,41—4,28 7,61—23,30 0,81—2,40 0,31—0,49 4,04—4,74 16,5—35,0
Теплотворная спо- собность, ккал	837—2556

Таблица 27

Таблица 29

Элементарный состав керогена кендерлыкских сланцев средней толщи (в %)

Элементарив	ий сос та	в кероге	на кев-
дерлыкских	сланцев		толщи

Углерод	75,05—77,42
Водород	9,12—9,83
Азот Сера, кислород	1,89—2,23 10,86—13,57

Углерод	62,37—79,71
Водород	6,21—8,21
Азот	2,11—2,54
Сера, кислород	19,17—28,46

Таблаце 30

Состав золы кендерлыкских сланцев (в %)

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₂ ,
55,26—67,92	7,66—15,10	11,53—17,94	2,31—7,89	1,05—2,93	сл.—5,0

угли и горючие сланцы, предположительно типа кендерлыкских. Глубина залегания 10—15 м.

Тологойское месторождение

(Казахская ССР)

Расположено в урочище Кара-Адыр, на северо-восток от города Джал-Тологой, в районе оз. Зайсан, на северном крыле Тологойской антиклинали. Залежи сланцев прослежены на 800 м, в сланцах встречаются многочисленные отпечатки рыб, листьев и раковин. Мощность пласта 23 м, мощность собственно сланцевых

слоев в сумме 8,4 м, по отдельным слоям от 0,00 до 4,0 м. прослои породы между пластами сланца выражены креминстыми сланцами и известняками.

Состав сланца из штабеля (в %):

Смола	10,09
Пирогенная вода	4,8
Полукокс	80,66
Газ, потери	4,45

месторождения триасовых сланцев

Настоящие триасовые сланды в СССР неизвестны. Имеются лишь месторождения переходного возраста к юре, т. е. относящиеся к рэтскому ярусу триаса и нижнему лейасу юры. Сюда относятся месторождения в бассейне р. Ягноб (Кант-Раватское) в Таджикистане и в Киргизской ССР — Сулюктинское и Маракайское. К рэтлейасу относятся также месторождения в Англии, в Соммерсете и в Австрии — Тироль.

Богословское месторождение

(Свердловская область)

Расположено в угленосной свите Богословского буроугольногорайона, на восточном склоне северной части Среднего Урала, в Надеждинском районе, Свердловской области.

Толща угленосной свиты имеет мощность 2—112 м. Сланцевые слои залегают в промежутках между буроугольными, имеют мощность от 0,3 до 0,7 м, довольно выдержанную по простиранию. Сланец серого или темносерого цвета, слоистый.

Технические свойства двух сланцевых пластов (в %)

	Пласты		В органической массе		
•	1 11		в про	бе II	
Влажность Зола СО ₂ минер. Сера общая Смола Пирогенная вода Полукокс Газ, потери . Смола на кероген Теплотворная способность, ккал	4,42 43,54 13,28 3,06 15,28 4,68 71,60 8,44 35 3641	6,19 36,08 3,00 4,20 21,88 4,98 62,81 9,64 36 4805	Углерод . Водород · Кислород Азот	. 57,21 8,06 . 20,09 1,41	

Маракайское месторождение

(Киргизская ССР)

Расположено к востоку от г. Джалал-Абад. Сланцы образуют 3—4 слоя и залегают вместе с углем. По возрасту относятся к рэт-юре.

Сулюктинское месторождение

(Киргизская ССР)

Расположено в северных предгорьях Туркестанского хребта, к югу от ферганской ветки Средне-Азиатской ж. д.

Сланцы рэт-юрского возраста образуют прослойки в углях и

в толще, подстилающей угольные слон.

Раватское месторождение (Талжикская ССР)

Расположено в Таджикской ССР, в Зохмат-Абадском районе, по р. Ягноб. Три слоя сланцев рэт-юрского возраста имеют тонкослоистое строение; сланцы загораются от спички, некоторые разности обладают жирным блеском. Технические свойства исследованы недостаточно: содержание золы 36,28%, серы 1,72%. При перегонке получается 57,83% полукокса. Беззольного кокса 21,55%. Состав керогена: углерода 70,23%, водорода 8,38%, серы 1,77%, кислорода и азота 19,62%. Смолы при перегонке получается 20,6%, пирогенетической и гигроскопической воды 7,4%, полукокса 65%, газа и потерь 7%.

месторождения юрских сланцев

Юрские сланцы СССР представлены всеми ярусами, начиная с рэт-лейаса до верхневолжского яруса включительно. Во многих месторождениях почти однотипные сланцы относятся к ряду последовательных ярусов. Месторождения средней юры (ярусы батский, байосский) известны в Грузии (Тквибульское месторождение), в Эмбенском районе, в Западной и Восточной Сибири (Чулымо-Енисейский, Канский и Иркутский угольные бассейны). Келловейский ярус представлен сланцами Черного Затона и другими. К оксфордскому ярусу относятся месторождения Ивановской области, по р. Унже и ее притоку Нее.

Кимериджские сланцы известны в Мордовской АССР по ниж-

нему течению р. Инсара (Большая и Малая Атьма).

Нижневолжский ярус охватывает большинство сланцевых месторождений юры. Частично эти месторождения относятся и к верхневолжскому ярусу и даже к мелу (Кашпира). Главными месторождениями являются: Ульяновская, Буинская и Жегулевская группы, Общесыртовское, Иртекское, Торпановское, Дергуновское, Озинковское, Дергачевское, Савельевское, Сысольское, Яренгинское, Ижмыенское и Орловское, а также сланцы бассейнов рек Суры и Свияти Горьковской и Ивановской областей.

В келловейско-кимериджский век юрского периода море занимало почти всю территорию средней части Русской платформы за исключением Эстонии, Ленинградской области, Карелни, Урала и перхисто бассейни рек Кимы и Велей. Кроме того, оно занимало бассейн среднего и нижнего течения Оби. В начале нижневолжского века море значительно сократилось в площади, так что на западе был покрыт водораздел между р. Волгой и р. Окой, все среднее и нижнее течение Волги. Восточная граница моря на значительном протяжении сохранилась с келловея и проходила с юга на север от территории, разделяющей Каспийское и Аральское моря через верховья Эмбы и Урала, далее на северо-запад до р. Вятки, затем по ее течению до р. Печоры. Западная граница с севера на юг проходила восточнее Сев. Двины, южнее всего течения Сухоны до верховьев Волги и Оки, далее примерно через города Рязань, Пензу, западнее Сталинграда и южнее нижнего течения Волги до Астрахани.

Таким образом, нижневолжское море представляло собой систему широких рукавов и, судя по характеру морских отложений и организмов, населявших это море, было мелководным. Почти вся площадь моря характеризовалась условиями, благоприятными для отложения органического материала, впоследствии образовавшего многочисленные месторождения сланцев. Почти все сланцевые месторождения переслаиваются темными глинами, перекрываются или переслаиваются фосфоритными слоями, бедны известняками. Происхождение фосфоритов объясняется разрушением значительного количества организмов в прибрежной, шельфовой полосе моря; высокая осерненность сланцев, возможно, зависит от восстановления сульфатов биологическим путем и генетически связана с организмами.

Юрское море рассматриваемого периода было морем нормальной солености. Возможно, что температурные условия его не везде были тождественны и, вероятно, средняя температура в его южных частях была несколько выше, чем в северных, соответствующих, например, бассейну Унжи и Вятки. Такой вывод можно сделать из изучения характерных организмов, населявших различные по тироте участки этого моря. Восточная граница юрского моря сохраняла свои очертания до олигоцена, особенно в южных участках поэтому перекрывание отложений нижневолжского века более поздними отложениями представляет обычное явление. С другой стороны, восточная граница юрского моря сформировалась еще в пермский период и существенное различие отмечается только для среднего и верхнего карбона. Таким образом, формально гидрологические условия возникновения отложений органического материала будущих сланцев охватывают гораздо больший период времени, чем нижневолжский век. Если все карбоновые, пермские и меловые сланцы количественно значительно уступают распространению юрских, то причину надо искать, повидимому, прежде всего в климатических особенностих всех этих периодов. Эти особенности расшифровываются гипотезой Вегенера относительно расположения тропических зон в перми и юре.

Юрские сланцы нижневолжского века везде почти тождественны. Во всех месторождениях, в которых можно восстановить положение относительно границ бывшего моря, его глубины и про-

тижения, отступания и т. д., наблюдается одно и то же — сланцы представлены небольшим количеством слоев и их небольшими мощпостями в северо-западных участках и, наоборот, значительным развитием в южных и юго-восточных областях, где юрское мореотличалось наибольшей шириной по долготе. Вся область распространения юрских сланцев отличалась значительным постоянством условий отложения и последующего изменения органогенного материала.

Сланцы Подмосковного района

(Московская область)

В подмосковном районе сланцы юрского возраста найдены в нескольких пунктах, везде в виде тонких прослоек, не имеющих промышленного интереса, даже в учете близости к крупным потребляющим топливо центрам. Большей частью сланцы были обнаружены в естественных обнажениях по р. Москве. Мощность сланцев в указанных пунктах не превышает 0,2—0,4 м. Сланцы залегают в основании нижневолжских отложений.

Голиковское месторождение

(Ярославская область)

Расположено в Ярославской области, по р. Нее и разведано на площади 5,7 км². Мощность сланценосной свиты 0,25—0,65 м; сланец залегает в виде одного пласта из 2 пачек, на глубине 4—12 м. Зольность сланца по двум анализам 29—70%, углерода 9—41%, водорода 1,5—5%.

Сланец практически не изучен.

Кинешемско-Юрьевское месторождение

(Ивановская область)

В этом обширном районе выходы сланцев в естественных обнажениях по оврагам и руслам рек, впадающих в Волгу, известны во многих местах, но, повидимому, нигде сланцы не достигают промышленной мощности. Сланцы прикрыты более поздними отложениями неокома. Западнее Кинешмы сланцы, повидимому, вообще выклиниваются и вместо них встречается только темная глина с Perisphinctes panderi, прикрытая неокомом. Известно очень много пунктов выхода сланцев в обнажениях:

- 1. Правый берег Волги ниже устья Кинешемки.
- 2. Там же за оврагом, мощностью 1,5 м.
- 3. Там же, в оползнях, мощностью до 0,6 м.
- 4. По р. Корбице, мощностью 0,3 м.
- 5. По р. Малой Решемке, мощностью 0,30 м.
- 6. По р. Мера, на правом берегу, мощностью 0,5 м,

В некоторых пунктах сланцы относятся к оксфордскому ярусу. Районы Кинешмы и Унжи относятся к крайним западным участкам области распространения юрских сланцев. Мощности нигде не достигают величин, характерных, например, для районов Сред-

ней Волги. Еще далее на запад и юго-запад мощность редких, единичных слоев сланца часто не превышает нескольких сантиметров, и эти месторождения не представляют промышленной ценности.

Унженское месторождение

(Ивановская область)

Обширная область распространения юрских сланцев, охватывающая часть Ивановской области в районе р. Унжи, заключает очень много отдельных месторождений, несомненно, связанных в одну систему. Одно из них — Мантуровское, изученное лучше других, рассматривается отдельно, все же остальные можно разбить, достаточно условно, на месторождения по бассейну Унжи и месторождения побережья Волги в районе Кинешмы. Во всех этих случаях выходы сланцев известны в отдельных местах, большей частью по оврагам с естественными обнажениями.

Так например, можно указать на следующие пункты выхода сланцев:

- 1. По р. Нее.
- 2. По р. Желвать, мощностью 0,5 м.
- 3. По р. Немда.

Кроме этих сланцев нижневолжского яруса, в Унженском районе известны выходы сланцев оксфордского яруса:

- 1. По р. Унже.
- 2. У д. Половчиновой.
- 3. У д. Усолье.
- 4. У д. Новоселок.
- 5. По р. Нельше.
- 6. По верхнему и среднему течению Унжи известны выходы сланцев в свите мощностью до 6 м. Здесь насчитывается от 3 до 7 слоев, с мощностью от 0,6 до 0,7 м. Суммарная мощность—1,1 м, глубина залегания до 30 м. Зольность 30—70%, выход смолы до 20%.

Во всех этих месторождениях Унженского района сланцы прикрыты неокомскими отложениями.

Современных анализов сланцев этого района не имеется.

Мантуровское месторождение

(Горьковская область)

Сланценосные месторождения довольно широко распространены по Волге и Унже; известно очень много выходов сланцев по естественным обнажениям, однако, промышленное значение их в подавляющем числе случаев невелико. В бассейне Унжи нижневолжские отложения подстилаются слоями келловейского, оксфордского и других ярусов. Горючие сланцы встречаются прослойками, главным образом, в нижневолжских и верхнемеловых отложениях. В районе Унжи нижневолжские отложения не превышают 5 м, на

Волге еще меньше. Сланцы известны преимущественно в районе Кинешмы, северо-восточнее ее. Здесь нижневолжские отложения прикрываются неокомом, причем разделом служат фосфоритоносные песчаные породы. Западнее Унжи отложения неокома лежат непосредственно на глинистых породах нижневолжского яруса, не содержащих прослоев горючих сланцев.

В Мантуровском месторождении имеется четыре участка, три первых из которых расположены на правом берегу р. Унжи:

1. Усольский участок возле Усолья.

- 2. Макарьевский участок.
- 3. Фатьяновский участок.
- 4. Ледино-Афанасовский участок.

Во всех этих участках горючие сланцы образуют большей частью четыре слоя, разделенных слоями мергеля мощностью от 0,5 до 0,8 м.

Таблица 31

Технические свойства сланцев Мантуровского месторождения

(Усольский участок) (в %)

	. Nº 2	2 2 2	вя	33		Отдельные пробы с разных глубин			
	штольня	II, штольня	верхняя	нижняя		глуб		л Rutra м	робы
:	Пачка I, ш	Пачка II, ш	Пачка III,	Пачка III, 1	Средняя	5,5—7,7	19,6—19,8	21,5—21,8	26,4—26,9
Влажность Зола с СО2 Зола	14,71 44,8 44,8 	15,71 63,8 63,8 	30,08 57,79 57,79 5,1 12,95 3,95 72,10 11,7	27,72 69,05 69,05 	21,2 57,34 57,34 	4,53 67,73 65,30 2,43 4,31 10,73 4,52 78,24 6,51	5,81 55,81 55,02 0,79 5,26 14,07 6,06 71,73 8,14	4,20 81,02 68,87 12,11 5,31 3,42 87,15 4,12	5,51 58,74 58,42 -0,32 5,07 12,17 6,02, 74,61 7,20

Средняя суммарная мощность сланцевых слоев по отдельным участкам:

1. Усольский .	1,15 M
2. Макарьевский	1,06 м
3. Фатьяновский	0,90 м
4. Ледино-Афанасовский	0,85 м

ж одному на первых слоси сланца врнурочен мошный водоноспый горизонт.

В Угарах — три слоя сланцев, мощностью в сумме до 1,55 м, разделенных двумя слоями породы, мощностью до 0,55 м. В других местах промежуточные слои пустой породы большей мощности. Глубина залегания различна. В районе деревень Абабково, Пахтусовой и с. Васильевского глубина залегания 2—6 м, при мощности сланцев до 50% от общей.

Технические свойства сланцев Мантуровского месторождения мало известны. Зольность от 30 до 70%, в среднем 60—63%. Содержание серы в среднем от 3,5 до 4%, но имеются образцы с меньшим и большим содержанием серы. Теплотворная способность от 1300 до 3700 ккал.

На кероген это составляет 5023—7970, в среднем 6509 ккал. Табл. 31 дает основные цифры для четырех проб усольского сланца. Эти данные по Казакову могут быть дополнены данными о качестве смолы, которая содержит бензина до 200°—21%, до 325°—61.5%. Содержание серы в смоле до 6.26%.

По подробным данным ВНИИПС (отчет Фоминой и Кудрявцева), выход смолы на сланец в среднем равен 8,5% (от 2,2 до

17,4%).

Выход смолы на кероген мантуровского сланца в среднем составляет около 30%. Иногда выход падает до 15%, но чаще всего бывает около 25% и редко выше 32%. Минеральная углекислота, в расчете на сланец иногда практически отсутствует, иногда количество ее повышается до 20—25%. Содержание серы более или: менее постоянно: от 4 до 5%, в редких случаях до 6%.

Содержание органического вещества в сланце в редких случаях поднимается до 55%, обычно 20—25%, но не редки отдельные слои с содержанием керогена не более 10%.

Элементарный состав керогена в среднем из 15 определений для различных. слоев сланца:

$$C=58.9$$
, $H=8.3$, $N=2.1$, $S=5.4$, $O=25.3$.

Крайние значения анализов:

$$C-64,3$$
, $H-9,8$, $N-2,26$, $S-4,62$, $O-18,9$, $C-52,1$, $H-9,7$, $N-3,32$, $S-5,44$, $O-32,4$.

Для смолы имеются следующие данные:

Групповой состав смолы:

В скобках данные ВНИИПС

При перегонке получается фракций (в %):

до 150°	4,4
150200°	13.2
200—250°	11,2
250-300°	17.6
300-350°	17.6
Остаток	40.4

До 180° отбирается 13,6% фракции с 7,6% серы; 180—220°—8% с 6,79% серы, от 220° до 320°—28% с 6,35% серы, от 320° до 360°—22,8% с 4,20% серы.

Эта смола очень близка по свойствам к кашпирской и волжским смолам.

Состав золы представляет интерес: в отличие от большинства других юрских сланцев нижневолжского яруса в сланцах Мантурова очень мало извести и магния, поэтому нет и минеральной углекислоты при перегонке Фишера (табл. 32).

В северной части Горьковской области найдены сланцы также и оксфордского возраста. Архангельский сообщает о выходах этих сланцев возле г. Юрьевца, у устья р. Желвать, по р. Нее у деревень Тыколовой, Аниковой, Перстовой и других; затем по Унже у Усолья и по р. Елпать. По данным Никитина, эти оксфордские сланцы листоватые, черного цвета, мощностью не более 0,1 м.

Технических данных об этих сланцах не имеется.

Состав золы усольских сланцев (в %)

Таблица 32

Пробы	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	ÇaO	MgO	SO ₃	s
ГГачка I, штольня № 2	53,21	16,19	9 84	2,90	3,34	2,10	5,23	2,09
» II, штольня № 2	56,8	6,66	13,29	0,93	3,02	3,01	6,30	2,51
» III, верхняя	55,77	16,44	4,23	1,63	4,95	2,94	5,61	2,23
» III, нижняя	59,97	7,84	9,20	1,62	4,07	3,20	5,80	2,38

Семенихинское месторождение

(Горьковская область)

Расположено в бассейне Ветлуги, к юго-востоку от ст. Шекшемы, Северной ж. д. Сланец встречен в шести пластах, суммарная мощность которых составляет около 2 м. Теплотворная способность около 3000 ккал.

Другое месторождение находится к югу от Шекшемы, на водоразделе Ветлужского и Унженского бассейнов.

Третье месторождение расположено в Рождественском и Белышевском районах.

Бажулинское месторождение

(Горьковская область)

В 1934 г. сланец был обнаружен при рытье колодца в Мордовском выселке, Б. Мурашкинского района, на левом берегу р. Суры. Сланец не изучен и мощность его неизвестна.

Сур-Майданское месторождение

(Горьковская область)

Расположено в долине р. Суры полосой в 20—25 км. Река делит месторождение на две части: западную нагорную и восточную низменную.

Сланец обнаружен в северо-западной части района на левом берегу Суры. Сланец залегает непосредственно под фосфоритовым конгломератом валанжинского возраста. Мощность сланца 0,20—0,65 м. Сланец черного цвета, тонколистоватого строения.

Аналитических данных не имеется, кроме определения золы в количестве 52.50% и влажности сланца 7.90%.

Запасы сланца не определены.

Синегорское месторождение

(Кировская область)

Расположено между средним течением р. Кобры и ее притоками Мытьец и Белой. Здесь разведана сланценосная толща, простирающаяся на 150 км², мощностью до 6 м; сланцы относятся к нижневолжскому ярусу. Залегание сланцев спокойное, со слабым падением на север. Глубина залегания от нескольких метров до 70 м. Выявлено три пласта: І — мощностью около 1,3 м, II—1,2 м и III — до 0,9 м. Интерес представляет, главным образом, средняя пачка с теплотворной способностью от 1300 до 2300 ккал.

Содержание серы 1,6—3%, золы 66—75%, смолы 5,8—7,9%. Глубокими шурфами установлено, что нижняя часть сланценосной толщи, мощностью около 4 м, представлена, главным образом, горючими сланцами и может быть разделена на три пласта. Верхний, мощностью от 0,77 до 2,66 м, средний — от 1,14 до 1,32 м и нижний — от 0,57 до 1,01 м. Средний пласт является наиболее выдержанным. Немногие анализы характеризуют сланец следующим образом (в %):

	Проба		
	первая	вторая	
Зола	56.20	60.13	
СО, минер.	11,30	9,93	
Сера общая	2,91	2,79	
Теплотворная способность, ккал	2071	1807	

Сланцы верхнего и вижнего пластов и всех сланцев неглубокого залегания, где возможно предполагать выветривание, обладают более высокой зольностью (до 60%) и значительным содержанием углекислоты (до 20%). Теплотворная способность соответственно падает до 930—1400 ккал.

По немногим анализам выход смолы для многозольных разностей сланцев —1,4—6%.

⁵ Горючие сланцы Зак. 1161.

Зола характерна высоким содержанием кремнекислоты — до 40,7%, полуторных окислов — 23,44%, окиси кальция — 24,18% и окиси магния — 1,77%, серного ангидрида — от 1,4 до 4,9% и фосфорной кислоты — 0,4—1% (для среднего пласта).

Воронье-Волосковское месторождение (Кировская область)

Расположено на правом берегу р. Черной Холуницы, между реками Вяткой и Елгой.

Строение месторождения и качество сланца аналогично Синегорскому.

Мощность сланценосной толщи колеблется от 8 до 15 м. Свита состоит из мергелистых и битуминозных глин и сланцев, с постепенными переходами друг в друга.

Толща сланцев заключает три пачки со следующей характеристикой:

Пачки	Мощность в м	Смола в %	Теплотворная способ- ность, ккал
Верхняя	3,90	4-5	1000—1350
Средняя	1,10	4-5,9	1300—1600
RRHOKN H	2,00	7,3 (среднее)	182) (среднее)

Сысольское месторождение

(Коми АССР)

Расположено в среднем и нижнем течениях р. Сысолы, притока р. Вычегды, по левым притокам рек Малой и Большой Визинги, по рекам Меглей, Куим. Разведано в основном два участка:

1. Пустошско-Кубинский.

2. Вадыб, Вотча, Чухлом и Иб, по р. Иогул.

Общая площадь сланцевых месторождений по рекам Вятке и Сысоле равняется 3400 км², но месторождение изучено еще недостаточно.

Сланец Сысольского месторождения, в Пустошском районе, залегает на глубине от 5 до 25 м; сланценосная свита мощностью в 24,2 м содержит 1—4 пласта, общей мощностью от 1 до 6,5 м.

В одном колодце, в 14-метровой свите сланценосных пород встречено одиннадцать слоев, мощностью от 0,08 до 0,9 м каждый и суммарной мощностью 6,2 м. В районе с. Иб, в 5-метровой толще найдено шесть слоев сланца, мощностью 0,1—0,8 м, при суммарной мощности 3,3 м. В отдельных местах мощность некоторых слоев достигает 1,6 м.

Для сланца окрестностей р. Кобры найдено (в %): летучих 63,8, золы 18,45. Сланец из района Корвужем содержит (в %): летучих 58,7, кокса беззольного 19,5, золы 14,5, общей серы 6,75. Сланец из шурфов, взятых в районе сел Кунаб, Иб и Пустошь с глубины 3,5—13,9 м выделил при анализе (в %): золы 46,6—78,8, минеральной углекислоты 7,3—14,7, сумма золы в углекислоты 60,9—91,09.

Теплотворная способность 1000—1700 ккал. Один образец выпелня 729 ккал. Выход смолы 1,4—6%.

Состав золы очень близок к золе кашпирского и общесыртовского сланцев (в %):

SiO ₂	R_2O_3	CaO	MgO	SO ₃
42,52	20,09	28,24	1,03	4,99

Яренгское месторождение

(KOMH ÁCCP)

Выходы сланцев нижневолжского яруса обнаружены в ряде пунктов по р. Яренге, по обоим берегам, ниже впадения в нее р. Кибель и далее по течению Яренги до устья р. Очей. Сланцы залегают в двух пластах, мощностью 0,15—0,75 м. Толща прикрывающих пород составляет 7—16 м. Сланцы не изучены.

Юрские сланцы встречены также в отдельных местах по р. Ижме.

Буинская группа сланцевых месторождений

(Татарская и Чувашская АССР)

Горючие сланцы распространяются на территории Чувашской и Татарской АССР от р. Свияги в широтном направлении до р. Суры и далее в районе г. Сергач, Горьковской области (фиг. 7).

С удалением от района Ульяновска, где хорошо выражены отложения нижневолжского яруса юры, к северо-западу меловые породы, прикрывающие нижневолжские отложения в районе Ульяновска, трансгрессивно переходят на все более и более древние осадки, так что в крайних северо-западных участках рассматриваемого района нижневолжские отложения вообще отсутствуют или выступают местами в виде отдельных островков. Поэтому мощность сланцевых пачек нижневолжского яруса в Буинском районе значительно ниже, чем в Ульяновских месторождениях.

Геологическое строение всех участков более или менее аналогично. Под позднейшими отложениями находится слой темносерых готерив-барремских глин мелового возраста, прикрывающих нижневолжский слой фосфоритового конгломерата. Далее идут перемежающиеся слои глин и сланцев.

Примерный разрез будет приведен при описании Буинского участка. В основании сланденосной толщи залегают темносерые глины кимериджского возраста с конкрециями фосфорита.

Сланцы представлены четырьмя-пятью слоями различной мощности.

Во всех участках имеются водоносные горизонты, большей частью приуроченные к фосфоритовым слоям.

Из-за холмистого рельефа местности в некоторых участках напор воды так велик, что часты не только самоизливающиеся струй, но и фонтанирующие артезианские скважины.

Почти все участки сланцевых месторождений расположены на водоразделах рек Свияги и Суры или их многочисленных притоков:

Бездны и Кири, впадающих в Суру; Булы, Кубни и Карлы, впадающих в Свиягу.

В юго-восточном направлении Буинская группа сланцевых месторождений примыкает к Ундорскому месторождению, хотя имеются все основания географически обособить Буинскую группу.

Буинское месторождение

(Татарская АССР)

Расположено в Ибресинском районе, Татарской АССР, к югу от станции Ибреси, Казанской ж. д., в сплошном лесном массиве и занимает площадь до 28 км² на водоразделе рек Киря и Кубра.

Мощность сланцевой свиты от 1,25 до 2,7 м. Она представлена четырьмя слоями сланца, переслаивающимися с битуминозными глинами. Первый и иногда третий слои могут быть подразделены на верхнюю и нижнюю пачки.

Примерное строение свиты слоев, заключающих сланцы, видно из следующих цифр:

	Мощность в м	Средняя в м		
Темная глина с пиритом.	от 0,0 3 до 0,2 8	0, 13		
Сланец 1, верхияя пачка	" 0,05 » 0,55	0,21		
» нижняя пачка	» 0,09 » 0,44	0,20		
Темная глина	» 0,04 » 0,36	0,20		
Сланец II	» 0.08 » 0,28	0,22		
Темная слюдистая глина	» 0,08 » 0,27	0,15		
Сланец III	» 0,10 » 0,42	0,29		
Слюдистая темная глина	» 0,37 » 0,82	0,59		
Сланец IV	» 0,08 » 0,57	0,24		

Четвертый слой сланца по качеству уступает II, III и особенно

первому (нижней пачке).

Суммарная мощность сланцев от 0,56 до 1,76 м. Мощность сланценосной толщи и свиты сланцев увеличивается в южном направлении. Второй слой отличается невыдержанным характером и местами переходит в сланцы с непромышленными качествами. Кровлей сланценосной толщи являются фосфориты, мощностью 0,55 м (среднее). Залегание свиты имеет слабый наклон к юго-западу, глубина залегания 10—40 м.

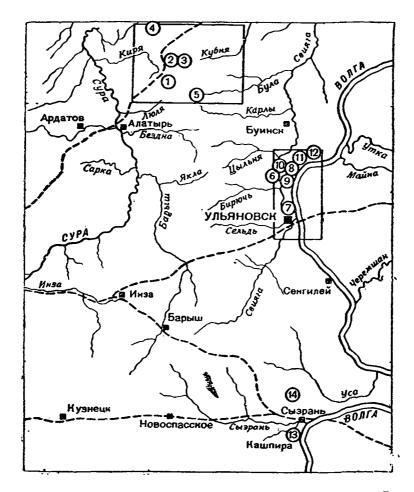
Технические свойства буинских сланцев представлены в табл. 33.

Технически ценными являются пласты I — нижняя пачка, II и III. Общая мощность этих пластов 0,71 м. Месторождение эксплоатировалось шахтой, производительностью 150 тыс. т в год.

Стадников сообщает много аналитических данных по буинским сланцам; его данные находятся в согласии с только что приведенными данными. Стадников тоже подчеркивает, что только сланец второго слоя содержит относительно мало золы и приводит теплотворную способность, равную 2665 ккал.

Эксплоатация только второго слоя, однако, невозможна, поэтому среднее качество товарного сланца несколько хуже. Природа керогена буинского сланца исследована недостаточно: по неполному анализу количество услерода — 61,27 % и водорода — 7,34 %.

Количество смолы при перегонке сланца составляет в среднем



Фиг. 7. Карта сланцевых месторождений по среднему течению р. Волги

7 — Буинское; 2 — Ибресинское; 3 → Липовское; 4 — Вурнарское; 5 — Шигалинское; 6 — Шумовское; 7 — Ульяновское; 8 — Ундорское; 9 — Захарьевское; 10 — Свияжское; 11 — Бессонковское; 12 — Кадышевское; 13 — Кашпирское; 14 — Сендюковское

от 7,3 до 8,1%, что на кероген дает около 30—35%. Свойства смолы в общем должны повторять свойства прочих смол из юрских сланиев.

В позднейших работах выход смолы снижен до 5%. Зола буинских сланцев показывает относительно большую роль глин в сланце. Высокое содержание серы, повидимому, связано с нали-

Технические свойства буинских сланцев (в %)

	Пласт I, вержняя пачка	Сред- нее	Пласт I, нижняя пачка	Сред- нее	Пласт 11	° Сред-	Пласт III	Сред- нее	Пласт IV	Сред- нее	Товарный сланец
								}			
Золз с СО₂	74,4—88,15	81	55,89—81,62	68	62,15—83,67	75	58,83—83,01	71,0	_	83	78,5
Зола	65,19—75,20	71	49,01—70,46	60	51,67 - 73,43	61	47,85—73,30	62	65,11-87,9	70	66,5
СО2 минер.	3,82-20,01	10	5,71—14,0	8	7,11-25,28	14,5	4,74 16,20	9	10,11—16,02	13	12,0
Сера общая	-	_	4,11-12,42	6,9	4,67—10,16		5,02-14,44	_		_	5,3
Органич. масса	11,8525,6	_	18,38-44,11	32	16,33 – 37,85	25	16,99-41,17	28		17	23
Смола			9,04—12,08	11	3,68-7,8	6	_	~	_	-	_
Пиросенная вода	_	_	3,85—5,79	4,7	1,89—4,2	3,6	-	-	_	-	_
Полукокс	_		72,64—74,4	73,5	78,0—80,2	80,2		_		-	_
Газ, потери		-	4,52—6,72	5,5	3,24 - 5,40	4,3	-	-	_	_	
Теплотворная способ- ность, ккал	8201564	1100	1221 - 3191	2600	953—2789	1636	919-3144	200			1810

чием в сланце пирита. лычание обще по водения табл. 34, где помещается и анализ ВНИИПС для лучшей пробы сланца.

Таблица 34 Анализ золы буинских сланцев (в %)

Пробы	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SO ₃	Сумма
Пласт II	41,12 30,10 37,41 395	8,73 10.99 8,86 12,18	16,82 7,18 14,12 12,96	0,93 0,91 0,60 1,22	15,85 36,55 25,39 21,15	2,09 2,69 1,46 3,45	11,82 11,08 10,92 8,49	97,36 99,50 98,76 98,95

Ибресинское месторождение

(Чувашская АССР)

Расположено в районе ст. Ибреси, Казанской ж. д. По своему строению, мощности слоев и свойствам сланца Ибресинское месторождение аналогично Буинскому.

Почти никаких анализов сланцев в литературе нет.

В северных участках месторождения сланцы залегают в виде одного пласта мощностью 0,24 м; в южной же части, в окрестностях ст. Ибреси, сланец залегает в виде двух слоев, мощностью свыше 1,94 м, разделенных слоем в 0,05—0,90 м глины.

Сланцы верхнего пласта северного участка имеют теплотворную способность в 2540 ккал, южного участка — 2480 ккал.

Фосфоритный слой в кровле сланцев достигает в среднем 0,42 м. Глубина залегания продуктивной свиты от 9,6 до 90 м; увеличение глубины замечается в южном направлении. У ст. Ибреси сланцы из-за мощного развития глинистой толщи нижнего мела залегают на глубине более 100 м.

Первомайское (Липовское) месторождение (Татарская АССР)

Месторождение занимает водораздел между реками Була, Кубня и Киря.

Сланценосная толща имеет мощность от 1,80 до 2,77 м и включает пять слоев сланца, разделенных слоями битуминозной глины мощностью от 0,09 до 0,78 м. Суммарная мощность слоев сланца колеблется от 0,88 до 1,76 м (54% от всей толщи). Кровлю пласта составляют битуминозная глина и фосфоритный слой; еще выше залегает слой готерив-барремских глин. Подошву сланценосной толщи составляют отложения кимериджского возраста (темносерые глины). Мощность меловых глин и четвертичных песчаноглинистых пород колеблется от 16 до 95 м, увеличиваясь в южном направлении. Сланценосная толща пород водоносна (три водоносных горизонта).

держании золы от 51,64 до 74,71%, теплотворная способность от 1042 до 3100 ккал. Сланец имеет листоватое сложение и темносерый цвет.

Вурнарское месторождение

(Татарская АССР)

Открыто в 1927 г. и исследовано в 1935 г. Площадь месторождения составляет около 64 га. Месторождение занимает водораздел между реками Средний Цивиль и Аннеркой; здесь пробурено тридцать восемь скважин, кроме того, проведен один шурф.

Геологическое строение аналогично Буинскому. В месторождении насчитывается четыре водоносных горизонта, дающих не только переливающуюся, но и фонтанирующую воду с напором

до 40 м.

Горючие сланцы Вурнарского месторождения залегают в двух основных слоях. Первый или верхний слой мощностью 0,10—0,25 м прикрывается четвертичными суглинками, залегающими на готерив-барремских глинах и фосфоритных слоях. Сланец этого верхнего слоя глинистый, толстослоистый, содержит много разрушенных остатков организмов и называется поэтому ракушечником. Первый слой сланца отделяется от второго тонким прослоем сидеритового мергеля мощностью от 0,10 до 0,25 м. В некоторых местах района слой ракушечника залегает непосредственно на втором слое сланца. Второй слой плотный; сланец имеет жирный блеск и ясную сланцеватость и называется плитняком. Мощность второго слоя 0,22—0,37 м. Общая мощность обоих слоев до 0,42 м.

Глубина залегания в южной части участка 18 м, в северной до 67 м.

- В Вурнарском месторождении имеется несколько участков.
- 1. Южный участок расположен к югу от ст. Вурнары и граничит с Ибресинским месторождением. Площадь участка около 27 км².
- 2. Ораушский участок расположен на водоразделе р. Малый Нивиль и ее притока Санарки.
- 3. Санарский участок находится к северу от Ораушского участка.
- 4. Ирарский участок расположен к северу от ст. Вурнары (Ирар).
- 5. Малояушский участок является продолжением Ирарского в находится к северу от разъезда Аннерки.
- 6. Санарско-Сосинский участок расположен между Санарским и Ораушским.

Ни по запасам, ни по качеству и условиям добычи сланцы не имеют серьезного значения. Не раз в литературе высказывалась идея совместной разработки сланцев и фосфорита, применимая и для Вурнарского месторождения. Препятствием для такой разработки является сильная водоносность.

с техно-химической стороны сланцы изучены недостаточно.

Имеется до двенадцати анализов научно-исследовательского института в Чебоксарах и один анализ Углехимического института. Примеры этих анализов приведены в табл. 35.

Tаблица 35 Технические свойства вурнарских сланцев (в %)

	Плитняк	Ракушечник	Неизвестный образец
Влажность	3,02-5,8	3,01—3,8	
Зола без СО"	44,9662,5	73,9—78,7	49,49
СО₂ минер.	1,10-4,9	1,045,2	6,18
Сера общая	2.8—11,1	3,10—9,2	7,50
Смола	. — .	-	14,1
Углерод	18,10—28	9,18—12,2	<u> </u>
Водород	3,0-4,3	1,89-2,6	
Кислород	_	-	-
Азот	0,42-0,90	0,3-0,63	_
Теплотворная способ-			
ность, ккал	2758-4055	1969-20 0	_

Приведенных данных недостаточно для вывода элементарного состава керогена. Один из анализов дает:

$$C = 61,6\%$$
, $H = 7,4\%$, $O + N + 5 = 31,0\%$.

Выход смолы на кероген, судя по единственному анализу, составляет около 31%, так что в этом отношении вурнарский сланец не отличается от других сланцев Буинского месторождения.

Сухая перегонка плитняка дала следующие результаты (в %):

Смола		14,72		
Пирогенна	я вода	9,10		
Полукокс		66,22		
Газ, потер	и	5,86		
Углерод в	сланце	32,95		
Водород	»	4,41		
Азот	»	0,84		
Cepa	»	5,76		

Состав золы сланда (в %):

Плитняки SiO <u>.</u> 36,36—47,82	R ₂ O ₃ 14,22—39,30	CaO 7,28—17,08	MgO 2,24~6,22
Ракушечник 37,40—45,10	23,20—38,60	4,60 10,90	2,80-3,20

Шигалинское месторождение

(Татарская АССР)

Расположено на водоразделе рек Булы и Карлы, к юговостоку от ст. Ибреси и к северо-западу от разъезда Буинск. Ввиду сильной всхолмленности местности глубина залегания сланца различна и варьирует от 59 до 116 м. Мощность сланценосной толщи от 0,38 до 3,95 м.

Примерный разрез (в метрах):

Пласты	Сланец	Глина
t	0,360,46	0,26-0,50
H	0,40-0,42	0,18-0,20
Ш	0,310,38	0,18-0,20
ΙV	0,43-0,48	

Состав сланцев, особенно в верхних пластах, изменяется от одного прослоя к другому. Верхний пласт содержит, кроме того, дватонких слоя глины, второй — один (по 7—8 см).

Технические свойства шигалинского сланца изучены еще недостаточно. Содержание влажности колеблется от 9,72 до 27,7%, количество золы от 48,86 до 72,81%. Теплотворная способность от 1226 до 3581 ккал. По одному из анализов элементарный состав керогена следующий: углерода 60,9%, водорода 7,3%, сумма кислорода, серы и азота — 31,8%.

Теплотворная способность для средней пробы норваш-шигалинского сланиа 1300—1600 ккал

Инсарское месторождение

(Мордовская АССР)

Относится к кимериджскому ярусу верхней юры. Расположено по р. Уришке, в системе Инсара. Разведанная площадь около $2,5~\kappa M^2$. Сланец встречен в виде одного пласта мощностью 0,06-0,2~M, глубина залегания 5-40~M и больше. Теплотворная способность до $2000~\kappa \kappa a \Lambda$.

Месторождение Трофимовщина

(Мордовская АССР)

Расположено в Ромодановском районе. Сланцы изучены слабо. Месторождение не имеет практической ценности.

Хухоревское месторождение

(Мордовская АССР)

Расположено в Игнатовском районе, на водоразделе рек Мены и Алатыря, в окрестностях Хухорева и Любимовки. Здесь встречены три пласта: I — 0,25—1,0 м; II — 1,5—2,7 м и III — 0,8—1,2 м. Зольность 45—80%, теплотворная способность 600—3990 ккал.

11 месторождения имеются два водоносных горизонта сна таху-

бине 6 - 10 и 70 м).

Имеется только ориентировочная характеристика сланца. Среднее содержание золы 78%, общей серы — 3—4%, теплотворная способность сланца в среднем 1500 ккал. Выход смолы очень незначителен. Несмотря на довольно солидные, по местным масштабам, запасы сланца, ценность его не может считаться установленной.

Близ с. Чукалы, Ардатовского района, к югу от ст. Ардатов, обнаружен сланец мощностью 1,35 м, с теплотворной способностью 1128 ккал, с содержанием серы 4,56% и золы 78,6%.

В районе Саранска, в овраге также встречен пласт сланца мощностью около 1 м, с содержанием золы 75%, летучих 11,7—16,7%.

В 10 км от г. Саранска встречен сланец, мощностью от 0,60 до 1,0 м, с зольностью 78%.

В обнажении берегов р. Пьяны, левого притока Суры, найден пласт сланца мощностью около 0,60 м, с очень низкой зольностью — до 36%, при теплотворной способности 4345 ккал, с выходем смолы около 12%.

Все эти месторождения не являлись объектами детального изучения и обследованы, главным образом, естественные обнажения, поэтому нет возможности судить о промышленной ценности их. Выдающееся по содержанию органической массы месторождение у р. Пьяны имеет случайный островной характер, так как в других местах в юрских сланцах не встречается кероген в столь высоких концентрациях.

Ульяновская группа сланцевых месторождений

Занимает участок, на котором выделены условно следующие месторождения: Ульяновское, Шумовское, Ундорское, Захарьевское, Лево-Свияжское, Бессонковское, Кадышевское.

Кроме перечисленных участков, выходы сланцев установлены еще во многих пунктах, где они были открыты случайно и не подвергались подробному обследованию (фиг. 7, стр. 69).

Ульяновское месторождение

(Ульяновская область)

Это месторождение является участком Ульяновской группы и расположено у северной окраины г. Ульяновска. Свойства ульяновского сланца аналогичны кашпирскому.

В глинисто-сланцевой кровле залегает толща песчано-глауконитовых пород мощностью 2—2,6 м, содержащая три тонких слоя фосфоритового конгломерата. Нижняя часть этой толщи принадлежит нижневолжскому ярусу, верхняя представляет переход к отложениям мелового периода и верха верхневолжского яруса. Вся
эта песчано-глауконитовая толща перекрывается 70 м серой глины
мелового возраста. Сланцы приурочены к глинистой толще нижне-

волжского яруса. В самом г. Ульяновске был пройден шурф, пересекший сланценосную толщу, залегающую ниже уровня Волги. Здесь и были взяты из слоев пробы сланца, анализы которых приведены в таблицах 36 и 37.

Таблица 36 Технические свойства ульяновских сланцев (в %)

	Пробы								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Зола с СО ₂ Зола	60,62 55,77 4,85 6,03 — — 23,20 2,36 0,49 2,40 10,51 2250	69,46 61,96 7,50 4,18 — — 17,71 2,75 0,63 1,62 8,26 1902	66,66 59,33 7,13 3,80 10,1 3,8 80,3 5,8 18,92 2,53 0,54 1,88 9,47 2091	70,21 61,61 8,60 2,99 9,6 4,4 82,3 3,7 17,12 2,33 0,31 1,23 8,75	75,88 71,17 4,71 3,42 4,8 5,4 84,6 5,2 13,32 1,33 1,32 7,72 1439	69,68 63,28 6,40 2,94 9,2 4,9 82,1 8,8 18,67 2,33 0,48 1,59 7,25	58,02 54,07 3,95 4,61 14,0 4,4 73,6 8,0 25,65 3,04 0,61 2,63 10,05	74,52 68,84 5,68 2,31 7,3 4,1 84,0 3,6 14,79 2,04 0,40 1,07 7,18	

Таблица 37 Элементарный состав керогена ульяновских сланцев (в %)

	Пробы								
	1 2 3 4 5 6 7 8								
Углерод Водород Сера Кислород, азот . Смола на кероген	62,43 7,07 4,12 26,38 3),7	60,30 6,69 4,21 28,81 30,2	61,85 6,56 5,98 25,61 32,7	58,83 7,02 4,24 29,91 31,2	54,14 6,03 5,36 24,47 22,1	62,71 6.31 6,77 24,21 26,9	65,82 7,42 5,62 21,14 32,4	60,63 6,55 3,98 28,84 28,7	

Шумовское месторождение

(Куйбышевская область)

Рассматривается как участок Ульяновской группы и расположен в окрестностях селений Шумовки, Максимовки, Ишеевки.

Поисковыми разведками установлена площадь в 69,7 км².

Констатировано семь пластов сланца мощностью от 0,06 до 0,31 м. Самый нижний пласт удален от верхней пачки на 2,5 м и имеет незначительную мощность (в 8 см). Мощность остальных слоев 0,06—0,31 м, а разделяющих прослоев глин 0,06—0,48 м.

Суммарная мощность верхних шести слоев 1,36 м (мощность свиты 2,60 м). Зольность 55—74%, углекислоты минеральной 7,8—13,5%. Теплотворная способность 1600—2800 ккал.

Ундорское месторождение

(Куйбышевская область)

Расположено на правом берегу Волги и занимает водораздел между Волгой и Свиягой, охватывая окрестности с. Ундоры, с. Бессоновки и с. Б. Тарханов, так что с северо-запада Ундорское месторождение переходит к сланцам Татарской АССР. Южная граница Ундорского месторождения проходит южнее Ульяновска. В нем буровыми работами обнаружен сланец на большой глубине (здесь сланцы уходят под уровень Волги). С запада границей участка является р. Свияга, но такое разграничение довольно условно, потому что западнее снова встречаются однотипные сланцы в районе Суры и ее притоков. Со стороны р. Свияги сланцы находят на севере в окрестностях д. Вожи, на юге — прослеживаются в обнажениях до д. Васильевки, где они погружаются ниже уровня р. Свияги.

Сланцы Ундорского месторождения относятся, как кашпирские, к нижневолжскому ярусу юрской системы и сопровождаются плотными серыми известковистыми глинами, иногда содержащими отдельные прослойки темных битуминозных глин. Месторождение насчитывает до семи — восьми слоев сланца. Мощность как сланцевых пластов, так и глинистых не выдерживается строго даже в пределах небольших по протяжению участков. Нередко наблюдается выклинивание пластов или даже сдваивание их; поэтому почти невозможно дать точные средние цифры для всего месторождения.

Примерный разрез можно охарактеризовать следующими цифрами для пластов сланда и прослоек глины:

Пласт				до	0,90	В	среднем	0,35	M
Глина		1)	0 ,	»	0.60		'n	0.19	3
Пласт		n	0.05	»	0,90		»	0.36	
Глина		1)	0	»	0.70		»	0.29	
Пласт	111	*	Ó)	0.65		»	0.30	
Глина			Ò		0.85		»	0.39	
Пласт			Ŏ	1)	0,70		»	0.42	
Глина			0.15		0.90		»	0.43	
Пласт			0.15		0.85		»	0.44	
Глина			0.75		2,35		9	1.64	
Пласт			0.05		0,60		1)	0.21	
Глина			Ŏ.40		0.9ŏ		ø	0.63	
Пласт			0.05		0,35		D)	0.13	
		•	AING	•	17100		7	7,	-

Сходные данные сообщает Бутон для Городищенского участка Ундорского месторождения. Во неиком случие оченидно, что только

верхние 5 пластов являются сближенными и стоящими промышленной разработки. Два нижних по мощности не оправдывают выемки значительной толши глин. Как уже было указано, анало-

BYUNCKOE **Ундорское** Кашпирское

Фиг. 8. Разрез Буинского, Ундорского и Кашлирского месторождений

логичное распределение глин и сланца характерно для Кашпира и выдержизается также для Захарьевского участка. Все это заставляет рассматривать весь Ульяновский район как одну геологическую единицу. Сланцы в этом районе образовались в результате процесса регионального характера, сказывается также в далеко идущем сходстве химического состава и прежде всего сернистости.

Общая средняя мощность ундорских сланцев достигает 1—2,5 м, и если принять за среднюю — не весьма точную цифру в 1,8 м, то свита сланцев составит не более 57% от мощности всех отложений в пяти верхних пластах сланцев.

Глубина залегания сланцев — от нескольких метров в местах выходов на поверхность до 121 м, в среднем 65 м. Возможна разработка штольнями с берега Волги (фиг. 8).

Площадь месторождения, захваченная детальной разведкой, 13,65 км², из которых собственно на Ундорское месторождение приходится около 10,2 км² и на Захарьевское около 3,45 км².

По техническим свойствам ундорские сланцы считаются менее качественными, по сравнению, например, с кашпирскими. Зольность их колеблется в широких пределах от 55 до 69%, в среднем для тех проб, которые подвергались крупным полузаводским испытаниям, около 63%. Средний выход смолы около 7,5% (от 7 до 8%) в большинстве случаев, но имеются анализы с меньшим и боль-

щим (до 12%) содержанием смолы в продуктах перегонки. Средний выход смолы на чистый беззольный кероген до 30%. Среднее содержание керогена около 24,5% (табл. 38).

Таблииа 38
Технические свойства ундорских сланцев (в %)

	Городищенское месторождение						Ундорское месторождение				
	i	слои						Сл	ои		
	I	İΙ	111	ĮV	v	I	II	111	IV	v	отборн.
Влажность Зола с СО2 СО2 минер. Сера общая Смола Пирогенная вода . Полукокс Газ Углерод Водород . Кислород Азот Теплотворная способность, ккал	58-59 2,76 10-14	61—69 0,67 — — 72—78	56—58 — 2,67 3,25 7,52	61—64 2,53 —	7-16 52-56 3,12 5,5-8,2 15-17 65-67 22 -	63,08 7,67 3,29 12,3 7,2 71,6 8,85 — — 0,58	9,94 2,77 8,60 5,50 80,4 5,45 — — 0,65	11,04 3,37 6,60 5,40 83,2 4,82 — — — 0,56	12,16 3,03 8,07 5,50 80,4 6,03 — — 0,50	10,46 2,28 9,69 5,20 79,4 5,72 — — 0,57	5,5·

Ундорские сланцы так же, как и кашпирские, сернисты; общей серы в них от 2,5 до 3,5%. Эта сера не вся при швелевании переходит в смолу, потому что сама смола содержит серы от 4,6 до 6,8%. Ни в литературе, ни в отчетах институтов не удалось найти данных по элементарному составу керогена, что не позволяет ни сблизить в этом отношении сланцы ундорские с кашпирскими, ни отнести ундорские сланцы к тому или иному классу, хотя, конечно, нет оснований предполагать какую-либо существенную разницу между существующими сланцами. Вычисление элементарного анализа по содержанию углерода и водорода в сухом сланце не позволяет рассчитывать на большую точность, так как остается неизвестным распределение серы в испытывавшемся образце. Получаются завышенные для углерода цифры, даже если принять, что-половина серы связана с керогеном.

Содержание серы в сланцах по пластам показано в табл. 38.

Для сравнения в табл. 39 включены данные по Захарьевскому месторождению. Можно отметить, что в типичном ундорском сланцеособенно богаты серой именно те верхние пласты, которые непригодны для эксплоатации.

Таблица 40

Содержание серы в ундорских сланцах (в %)

Пласты	Рудник Разина	Штольня	Захарьевский сланец	Ундорский сланец
I	, 2,80	2,50	2,98	4,95
II	1,10	2,30	1,76	3,22
III	1,07	2,09	1,79	
IV	5,04	—	1,73	1,41
V	4,40	—	1,88	1,45

Впрочем, трудно говорить о каких-либо сравнениях для сланцев столь переменного состава, как ундорские. Еще Бутов и Розанов отметили в Ундорском месторождении две разновидности сланца. Одна — темнокоричневого цвета и при высыхании расслаивается на тонкие пластинки, вторая — серого или темносерого цвета и при высыхании дает более толстые пластинки. Архангельский сообщает, это пластинки первого типа сланца иногда имеют блестящий смолистый излом. Первая разновидность легко загорается и горит коптящим пламенем, вторая загорается труднее и образует менее коптящее пламя. Этих данных недостаточно для более точной характеристики и, вероятно, первая разновидность богаче керогеном, чем вторая.

Теплотворная способность ундорских сланцев, из-за высокой зольности, довольно низка: от 1200 до 2300 ккал.

Смола ундорских сланцев имеет удельный вес около 0,97—0,99, фенолов в ней до 20% (не совсем точное определение). Серы в смоле от 4,5 до 7%, оснований до 1,5%. Подсмольная вода содержит 3—4% аммиака. Результаты перегонки смолы приведены в табл. 40.

Перегонка смолы ундорских сланцев

Фракцки	1 1	шаст	IV	пласт	Осташков		
смолы	%	уд. вес	%	уд. вес	%	_ уд. вес	
до 170° 170 – 225° 225 – 275° 275 – 310° 310 – 370° Остаток	16 24 23 19 8 10	0,8912 0,9343 0,9986 1,0257	20 23 20 11 19 7	0,8722 0,9318 0,9837 1,0034 1,0420	2,5 8,23 14,95 25,09 23,53	0,880 0,906 0,942 0,972 0,981	

Данные для продуктов перегонки, полученные на осташковском заводе, сильно отличаются от данных лабораторной разгонки Высшего технического училища в Москве, приведенных в той же таблице. Для IV пласта в этой лаборатории было получено от 3,7 до 5,6% смолы с 4,65% серы. Возможно, что этим объясняется низкий удельный вес полученных фракций.

Зола ундорских сланцев мало исследована, но два исследователя дают довольно согласные цифры (табл. 41).

Состав золы ундорских сланцев (в %)

Таблица 41

SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	Анализы
46,8 44,9	19,5 23,9	21,0 23,4	1,8	7,0 6,1	5,9	Раковского Кинда

Существенных различий между золой ундорских и кашпирских сланцев поэтому нет, и это, несомненно, связано с самим процессом аккумулирования органического сапропелевого материала моробласти. происхождения на общирной вероятно, одного из мелководных участков верхнеюрского моря.

Захарьевское месторождение

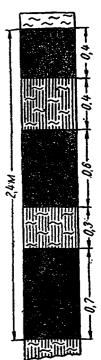
(Куйбышевская область)

Расположено правом берегу Волги. на северу от Ульяновска. По всем показателям, это месторождение аналогично Ундорскому и сланец залегает в нем шестью или семью пластами, иногда в свою очередь подразделяющимися на более мелкие 3 слои.

Верхние пласты сближены. Мощность отдельных пластов колеблется в довольно широких пределах так же, как и мощность глинистых промежуточных слоев. Средняя мощность I пласта — 0,33, II — 0,51, III = 0.48, IV = 0.35 м. Средняя мощность глин между четвертым и пятым сланцевыми пластами около -0.88 м, между пятым и шестым — 1.61 м (фиг. 9).

Суммарная мощность трех верхних пластов в среднем 1,30 м, что составляет до 67% средней мощности всех отложений. Эти три верхних пласта являются промышленными. Кровлей свиты пластов являются песчаники, реже пески и глина, основа- цевого месторожнием - плотные известняки.

Затарьевсное



Фиг. 9. Разрез Захарьевского сланпения

Толща сланцевых пластов имеет незначительное падение на север. Глубина залегания пластов от нескольких метров до 132 м. Средняя глубина 40 м. Условия рельефа местности допускают разработку птольнями в части месторождения.

При большом сходстве геологических условий залегания и характера пород свойства сланцев, естественно, оказываются практически тождественными с ундорскими. Эти свойства приведены в табл. 42. Выход смолы для первого пласта достигает почти 10%, для третьего — до 9% и несколько ниже для второго. Возможно, что эти цифры будут несколько занижены при переработке технического сланца.

Во всяком случае, средние выходы смолы не выше, чем для других участков Ульяновского месторождения.

Таблица 42 Технические свойства захарьевских сванцев (в %)

			п	ласты		,
	1	11	Ш	IV	v	VI
_		<u> </u>]		
Влажность	6,72	5,76	5,65	-	· –	_
Зола с СО ₂	71,97	78,00	73,22	87,65	85,89	80,11
Зола .	62,73	65,28	63,56	75,08	75,30	72,64
СО ₂ минер	9,24	12,72	13,22	12,57	10,59	7,47
Сера общая	4,12	2,94	4,13	_	-	_
Смола .	9,97	7,69	9,12	_ :	-	<u></u>
Пирогенная вода	7,00	5,00	5,20	_	-	_
Полукокс	76,14	81,95	80,35	_	-	<u> </u>
Газ	6,89	5,35	5,33	_	_	_
Углерод	_		-	_		_
Водород	_		_	-	-	_
Кислород	_	i —	_	-		_
Азот		\ _	_	_	_	_
Теплотворная способ- ность, ккал	2370	1840	2250	-	_	1670

Как и для прочих участков района, захарыевские сланцы при перегонке дают высокосернистые продукты. Табл. 42 показывает как будто более низкое содержание серы в захарыевских сланцах, но это содержание не отражается особенно заметно на продуктах перегонки, так как не вся сера переходит в смолу при перегонке, и

если в золе захарьевских сланцев относительно меньше, например, сульфатов, это еще не позволяет рассчитывать на менее сернистые продукты. К сожалению, в литературе не имеется указаний на состав захарьевской сланцевой золы и на качество смоляных дистиллатов. Ясно, во всяком случае, что проблема снижения содержания серы для рассматриваемых сланцев стоит не менее остро, и примечание в статье Архангельокого о том, что «многолетняя практика сланцевой промышленности Шотландии давно знает успешные приемы борьбы с серой» не должна внушать особенно радужных надежд.

Лево-Свияжское месторождение

(Татарская АССР)

Участок поисковых работ расположен к северу от Ульяновска, в пределах Богдашкинского района Ульяновской области, на границе Татарской АССР.

Геологическое строение месторождения приурочено к структуре Ульяновско-Саратовского прогиба, причем ось прогиба погружается в направлении с севера — северо-запада на юг — юго-восток. Незначительное моноклинальное падение корейных пород осложняется небольшой волнистостью. В строении месторождения принимают участие татарские, верхнеюрские, меловые и третичные отложения.

На размытой поверхности татарского яруса залегают сланцы келловейского яруса мощностью 15 м, оксфордского — 28 м и кимериджского — 16 м. Выше расположены слои нижневолжского яруса, представленные светлыми мергелями с включениями глинистых конкреций и плотными темносерыми глинами с пластами горючего сланца (мощность 4,5—7 м). Эти пласты перекрываются глауконитовыми песчаниками с фосфоритом. Еще выше залегает толща черных глин, сменяющихся слюдистыми и песчанистыми глинами и песками с глауконитом (25—27 м). Эти слои покрываются отложениями апта и альба и верхнего мела, мощностью до 22 м. На площади, разведанной скважинами (№ 100, 101 и 1!5), сланцы залегают на небольших глубинах.

В месторождениях определено наличие семи пластов сланца. Первый пласт на глубинах порядка 25,7—34,2 м имеет мощность от 0,08 до 0,32 м и сложен темнокоричневым сланцем с тонкими прослойками глинистого сланца.

Второй пласт, мощностью от 0,1 до 0,2 м, залегает на глубинах от 25,9 до 35,1 м и сложен подобными же разностями сланца.

Третий пласт на глубине от 26,7 до 36,8 м, мощностью 0,2—0,5 м. Четвертый пласт заключает темносерый сланец в виде пачки из двух или трех слоев, разделенных пропластками глины. Общая мощность пласта 0,4—0,8 м, полезная — 0,27 м. Глубина залегания 27,6—38,4 м.

Пятый пласт сложен такими же сланцами и прослоями глины. Глубина залегания 27,6—38 м, мощность от 0,3 до 0,9 м.

	Скважина № 101										
				_	r	Іласты	1				
	I	II.	111	IV	v	Vi '	VII	VIII	ıx	x	Сред- нее
Влажность	6,46	7,24	6,30	5,91	6,45	5,04	4,99	5,80	5,85	5,18	5,84
Зола с СО2	83,07	60,33	62,28	78,28	77,24	81,63	75,36	72,64	72,54	85,10	70,78
Зола :	76,69	54,45	57,85	68,77	71,45	70,34	63,10	68,91	64,88	79,32	62,91
СО2 минер.	6,38	5,88	4,43	9,51	5,79	11,29	12,26	8,73	7,66	5,78	7,87
Сера общая .	<u> </u>	_		_		_ [_ !		_	_	3,38
Смола	3,9	10,7	10,6	6,7	5,5	4,6	7,3	8,4	8,6	4,2	7,6
Полукокс	8 5,2	78,1	77,1	85,7	87,0	88,5	84,6	83,2	83,0	90,4	84,2
Пирогенная вода .	3,1	4,3	4,8	3,2	3,4	3,1	3,4	3,1	3,1	2,2	3,2
Газ, потери	7,8	6,9	7,5	4,4	4,1	3,8	4,7	5,3	5,3	2,7	5,0
Смола на кероген	23,0	26,9	28,1	30,9	24,1	25,0	29,5	30,7	31,3	28,0	26,0
Теплотворная способность, ккал	1340	2810	2680	1670	1750	1400	1900	2110	2010	1150	1840

Таблица 44 Элементарный анализ керогена левосвияжских сланцев

C 1616		Теплотворная		
Скважины, №№	С	Н	0+N+S	способность, ккал
100 101 102 110 Среднее	60,9 60,4 61,9 64,0 61,8	6,8 6,8 7,0 7,2 7,0	32,3 32,8 31,1 28,8 31,2	6592 6584 6693 6940 6702

Шестой пласт заключает темносерые с коричневым оттенком сланцы. Глубина залегания 31—31,8 м, мощность 0,20 м.

Седьмой пласт состоит из глинистого сланца, прослоек глины и

		Ск	важина .	№ 100			Скважи-	Скважи-	
			Пласть	1			№ 102	№ 115	
I	Ha	Ш	IV	v	VI	Среднее	Средиее	С редне е	
7 10	6 27	6.16	5,66	6 20	5.61	6,85	6,56	5,75	
7,18 48,00	6,37 74,05	6,16	65,78	6,39 65 33	5,61 75,64	76,51	72,06	62,53	
43,14	68,12	60,25 52,14	54,58	57,07	69,71	68,26	67,86	58,23	
4,86	5,93	8,11	11,20	8,26	5,93	8,25	4,2	4,3	
7,00	3,33	0,11	11,20	0,20	3,33	6,22	3,58	بر د 4,14	
17,8	6,0	- 8,6	6,7	8,0	4,0	8,8	5,6	6.8	
67,6	80,8	82,0	86,5	79,1	89,9	81,4	80,7	75,7	
6,5	3,4	3,7	2,9	3,9	3,0	3,6	9,5	13,2	
8,1	9,8	5,7	3,9	5,0	3,1	6,2	7,73	4,97	
34,2	23,1	21,6	19,6	23,0	16,4	. 37,6	20,0	18,1	
3620	2000	2440	1770	2030	1420	2050	2150	2880	
					·				

темнокоричневых сланцев, залегает на глубине 31,8 м и имеет мощность 0,28 м.

Для технической характеристики левосвияжских сланцев можно привести данные для скважин № 101, 100, 102, 115, помещаемых в табл. 43 и 44.

Бессонковское месторождение

(Татарская АССР)

Расположено в Больше-Тархановском районе; с востока ограничено р. Волоякой, с юга и запада — так называемым Бессонковским спуском.

Слои пород, заключающих сланец, имеют падение на юго-запад около 2 м на один километр. Слои пород и сланцев относятся к нижневолжскому ярусу. Несколько севернее с. Бессонкова, по берегу р. Волги обнаруживаются также отложения татарского яруса. Рельеф месторождения сложный и типичен для эрозионных гор.

Мощность слоев сланца очень непостоянна и сумморно выризжается 0,85—2,47 м. Как и во многих других месторождениях, выше свиты сланцевых слоев находится слой фосфоритов.

В толще пород имеются два водоносных горизонта: один в пестроцветной толще татарского яруса, другой — в основании сланценосной толщи.

Качество сланцев неоднородно; по данным разведки 1932 г. основная техническая характеристика по пластам следующая:

Пласты	Зола в %	Теплотворная способ- ность, ккал	Мощность в м
I	39,76	3672	0,36
Ħ	61,99	1386	0.21 - 0.30
H	68.00	1670	0,10-0,26
lV	61,2	1867	ок. 0,30
v	57,7	2252	ok. 0,25
VI	68,6	1548	0.08-0.40
VII	8,7	1514	0,030,52

По данным, сообщенным в Госплан в 1939 г., средние свойства бессонковских сланцев таковы: золы от 63, 39 до 69,74%, минеральной углекислоты от 10,26 до 12,35%, теплотворная способность 1200—2358 ккал.

При перегонке по Фишеру (три анализа) получено (в %):

Смола	4,77	Полукокс	80,7
Пирогенная вода	1,17	Газ	2,64

Техническая характеристика бессонковских сланцев определена также исследованиями Стадникова (табл. 45).

Таблица 45
Технические свойства сланцев Бессонковского и Кадышевского месторождений (в %)

	_	ессонковс сторожде		Кадышевское месторождение				
	w	гольня №	6	штольня № 1				
	слой IX	слой II	слой III	слой VIII	слой VII	слой VI		
Влажность Зола CO ₂ минер. Сера общая	7,70 63,4 10,3	7,1 69,7 12,4	10,2 66,2 3,04	9,82 60,65 15.04	11,07 66,14 15,66	5,52 71,69 18,33		
Смола Пирогенная вода Полукокс Газ	2,02 9,54 86,12 8,32	3,95 10,11 82,66 3,28	7,40 13,70 73,50 5,30		_ _ _	_ _ _		
Теплотворная спо- собность, ккал	2358	1200	1156	1622	1834	_		

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SO ₃
43,94	7,29	12,54	0,45	19,5	2,13	11,8

Таким образом, зола сланцев Бессонковского месторождейня напоминает золу укдорских сланцев (табл. 46).

Слои I,V и может быть IV представляют некоторый промышленный интерес, но мощность этих слоев невелика.

Кадышевское месторождение

(Татарская АССР)

Расположено в Больше-Тархановском районе, на правом берегу Волги.

Сланцы этого месторождения аналогичны ундорским и бессонковским. Мощность свиты 2,3—7,2 м; здесь имеется от 2 до 6 слоев, при средней мощности промышленной пачки в 1,6 м. Средняя глубина залегания около 50 м.

Технический анализ сланцев по Стадникову приведен в табл. 45. На большей части обследованной площади (6,1 км²) два верхних пласта сланца отсутствуют. Мощность отдельных пластов сланца: I—0,24, II—0,15, III—0,45, IV—0,41, V—0,23 и VI—0,12 м. VI—0.12 м.

Кашпирское месторождение

(Куйбышевская область)

Сланцевое месторождение находится в районе Сызрани и Кашпиры, на правом берегу Волги. По богатству ископаемых организмов этот район у геологов считается классическим примером последовательности отложений, относящихся к юрской, меловой и третичной системам. Над серыми кимериджскими глинами залегают темные сланцеватые глины нижневолжского возраста, заключающие прослои сланца. Выше расположены слои фосфоритового конгломерата, еще выше — слои глауконитового песчаника, затем второй слой фосфоритов и снова песчаник. Частично прослои сланца, не имеющие практического значения из-за малой мощности, встречаются и в отложениях неокома и в верхневолжских.

Местным жителям применение сланца для отопления комнатных и кухонных печей известно было очень давно. Гергенредер обращает внимание на то, что приволжский район с. Кашпира называется «Остродымовка», очевидно, потому, что при неправильном сжигании сланца развивается едкий дым. Местные жители собирали сланец по берегу Волги после паводков, куда он попадал из имеющихся здесь обнажений. «Остродымовка» расположена на местах обнажений сланцев.

В указанном районе сланцы отмечены во многих местах. Практическое же значение имеют только месторождения в южной части района — в Кашпире. Здесь выделены три участка, в которых сланец образует до шести слоев.

Первый участок ограничен с востока Волгой, с запада — речкой Кашпиркой, с севера — областью выклинивания сланцевых пластов (начиная с первого) и на юге — широтной линией погружения сланцев ниже уровня Волги. Площадь первого участка, по данным Розанова (1932 г.), около 18 км², средняя суммарная мощность промышленных пластов сланца около 1,3 м.

Второй участок на востоке граничит с первым, на западе — с оврагом Малая Кубра до верховьев Деловой Кубры, на севере — областью выклинивания второго пласта и на юге — продолжением границы первого участка. Мощность сланценосной толщи здесь составляет в среднем около 5 м, мощность сланцевых слоев около 1,5 м в среднем. Площадь, на которой прослежены сланцы, около 69 км².

Третий участок примыкает к первым двум и ограничивается широтной линией, проходящей через северную окраину с. Благовещенский Монастырь. На этом участке сланцы лежат уже ниже уровня Волги (на 10—11 м), и разработка требует проходки шахтами на глубину до 130 м. Площадь третьего участка 30 км².

Мощность сланцевых слоев увеличивается вместе с глубиной в южном и юго-восточном направлении. В северной части месторождения сланец первого пласта однороден по всей толще, в южной этот пласт состоит из двух пачек, причем местами верхний слой образован сланцами непромышленного характера. Мощность верхней пачки первого пласта в южных участках 0,14—0,32 м, нижней 0,12—0,52 м.

В 5 м выше кровли нижневолжской сланцевой свиты имеется еще один слой сланца валанжинского яруса меловой системы. Его мощность 0,20 м, зольность 55—72%, минеральной углекислоты 1,3—3%, теплотворная способность 2100—3000 ккал.

На всех участках прослежены шесть слоев сланца, разделенных плотными глинами. На первом участке, на глубине, считая от поверхности до кровли первого пласта, пласт имеет переменную мощность, большую на юге и выклинивающуюся на севере. Средняя мощность около 0,30 м. Второй пласт мощностью от 0,29 до 0,36 м, третий — от 0,36 до 0,42 м и четвертый — от 0,52 до 0,59 м. Средние мощности глин между пластами сланца от 0,44 до 0,57 м. Вследствие падения пластов в южном направлении глубина залегания доходит в южных участках до 161 м. Средняя глубина до первого слоя 84 м (фиг. 9, стр. 81).

В настоящее время сланец на первом участке добывается шахтами и штольнями.

Штольни затопляются во время весенних паводков. Сланец отгружается водным путем только в летний период.

Второй участок, не эксплоатируемый в настоящее время, в геологическом отношении тождествен с первым; общая мощность нижнемеловых отложений доходит здесь до 200 м, мощность сланценосной толщи колеблется от 4,66 до 5,69 м, в среднем до 5,05 м, т. е. несколько больше, чем на первом. Средние мощности слоев сланцев и промежуточных глинистых пород в м:

			ĝ
Глина	0,25	Глина .	0,46
Сланец 1	0,68	Сланец 4	0,48
Глина	0,57	Глина .	0,99
Сланец 2	0, 26	Сланец 5	0,12
Глина	0,41	Глина .	0,31
Сланец 3	0,37	Сланец 6	0,09

Пятый и шестой слои сланца отделены от верхних пластов глив и сланцев пустой породой почти в 1 м, что при мощности двух последних слоев всего в 0,21 м делает нерациональной добычу и эксплоатацию нижних слоев. Подобное же наблюдается и на первом участке, где сближенными являются только первые четыре пласта сланца. Таким образом, на втором участке промышленными являются только первые четыре верхних пласта. Общее падение слоев также на юг; глубина залегания от 42 м на северных участках до 266 м на южных.

В настоящее время сланец добывается только из трех верхних пластов.

Третий участок не эксплоатируется.

По данным лаборатории кашпирского завода, средние мощности и технические свойства кашпирских сланцев представляются в следующем виде:

Пласты	Мощность в м	Влажность в %	Зола в%	Теплотворная способность, ккал
1	22-37	15,62 - 22,55	37,9-61,68	3446
11	23—39	17,1527,31	37,31-77,70	2445
111	2742	18,19-22,82	45,88-74,58	2380
Среднее по				
трем пластам	99,3	19,47	57,17	2739

Теплотворная способность товарного сланца, однако, не превышает 2100 ккал и только в исключительных случаях повышается до 2300 ккал.

Свойства сланцев Кашпирского месторождения одинаковы на обоих участках в одноименных пластах. Нижние пачки первого пласта в общем наименее зольны и дают наибольший выход смолы при перегонке. Более подробные сведения о свойствах кашпирских сланцев приведены в табл. 47.

		Camu- esy	По	Стадни	кову	Πο	Вальг	ису	По Соло-	ITO Pakos
Анализы			``	пласты			пласты	вьеву	CKOAI)	
	от	до	ī	11.	ш	ī	II	111	сред- нее	cpen-
Влажность Зола с СО Зола СО минер. Сер з общая Смола Под ж. вода Полукокс Газ, потери Углерод Водород Кислород Азот Теплотворная способность, ккал	7,81 52,85 45,97 6,88 2,98 — — 17,53 2,05 0,51 0,05	12,95 69,19 60,41 8,78 4,95 — — — 20,91 2,58 6,65 0,71	4,06 74,26 60,49 13,77 8,19 11,6 7,2 75,55 5,7 — — —	3,75 80,71 72,10 8,61 4,7 — — — — — —	5,10 77,82 67,91 9,91 3,67 — — — — —	15,72 52,16 46,21 5,95 — 12,2 18,9 56,0 5,6 — —	14,90 70,16 65,37 4,79 - 3,2 17,9 71,8 2,9 - - -	12,55 68,49 63,64 4,85 5,36 15,7 71,2 4,0 —	cyx. 66,78 57,88 8,90 4,26 — — 24,02 3,96 1,98	11,5 68,2 58,8 9,4

Природа керогена кашпирских сланцев видна из табл. 48. Анализы, приведенные химиками Саратовского университета и акад. Н. Зелинским в Московском университете относятся к особенно хорошим образцам и потому не типичным. По этим данным содержание углерода велико, что не подтверждается дальнейшими анализами. Возможно, что исследуемые образцы относятся к отдельным пропласткам. Среднее содержание углерода во всяком случае очень низко и едва ли превосходит 60-61%; поэтому кашпирские сланцы следует отнести в первую или во вторую категорию, тем более, что примесь серы и азота необычно высокая, что позволяет предположить более высокое содержание углерода в бессернистой и безазотистой органической массе керогена. Этим следует сбъяснить несколько завышенный выход смолы фдля кашпирских сланцев по сравнению с тем, что типично для сланцев второй категории. В анализах Стадникова несколько странным кажется необычайно заниженное содержание азота, в среднем 0,02% против 1,2-2,1% в прочих анализах. Между тем высокое содержание азота в кашпирских сланцах отмечается всеми авторами, что и должно быть для низкоуглеродистых, геохимически мало превращенных сланцев. Это частично подтверждается данными, полученными для ундорских сланцев, из смолы которых Курбатовым было выделено в индивидуальном состоянии несколько азотистых соединений.

Выход смолы на кероген сланца, ввиду значительного разно-

170 A	нурову		В	ниип	iC .		сведениям тумсла-	По <i>Цван-</i>	П	о отчета ВНИИП	am IC
пла	сты			пласть	τ		зеде 1умс	цигеру	ie K	SET TO	Ë
I	IV	I	IIa	IJб	Ш	IV	По сведения «Битумсла- нец»	сред- нее	смесь 3 пачек	желтый	обогащ. проба
cyx. 62,35 50,78 11,57 8,26 — — —	cyx. 83,63 71,82 11,81 3,36 — — — —	5,11 79,76 66,60 13,16 3,17 6,36 4,7 83,33 6,0	3,47 61,52 42,55 18,97 5,21 11,1 5,30 73,28 8,30 —	5,22 76,01 66,87 9,14 4,23 8,55 4,60 80,82 6,05 —	4,43 72,30 62,43 9,87 3,69 8,45 5,00 80,34 8,10 —	4,35 79,60 68,31 11,29 2,80 4,94 3,50 87,68 6,30	17.7 65,68 58,33 7,35 10,52 10,0 69,7 10.1 25.2 3,2 0,45	5,7 54,75 45,97 8,78 4,95 10,05 4,3 70,10 10,1 20,46 2,96 10,47 0,71	64,5 50,0 14,5 2,07 13,1 4,2 76,2 6,4 21,7 2,6		4,6 69,9 57,8 12,1 4,3 11,5 3,7 78,2 65 20,0 2,37
3100	1300	1564	2998	2103	2297	1576	2820	_	2604	2754	2333

Таблица 48 Элементарный состав керогена кашпирских горючих сланцев (в %)

Проба сланца	С	н	0	N	s	Автор
Средний » »	51,56 63,10 63,15	7,23 7,12 7,15	21,24 21,65 21,70	2,01 2,13 2,12	7,77 6,00 5,88	Вайполин Саратовский университет
I пласт III пласт	64,6 64,8	7,20 7,40	_	28,2 27,8) Зелинский, от-) борные пробы
I пласт, 2 штольня II пласт, 3 штольня II пласт, 2 штольня	58,72 58,44 62,43	6,48 8,04 7,42	30,78 31,10 27,73	0,02 0,02 0,02	4,0 2,4 2,4	} Стадников
Средний . Образец 1	61,0 58,17	7,50 8,26		1,2 33,57		вниипс
» 2 » 3	55,57 59,70	7,90 8,36	 - -	36,53 31,94	 	Вальгис
Смесь трех пачек Желтый сланец, I пласт Обогащ. проба Средний вероятный	61,12 62,33 66,71 62,7	7,32 7,43 7,90 7,4	30,15 29,18 - 22,3	1,41 1,06 25,32 !,8	 6,9 5,8	ВНИИПС 1941—1943

обрачим состоро отдельных пластов, может быть указан только прибыл интенции, Для средней пробы с 67% золы и 33% органической миссы инмунистея (в %):

На кероген	
Смола	37
ирогенная вода	4
Полукокс .	77
Газ, потери	6

Смоли, нелучениая при перегонке кашпирских сланцев, была уже дини песледована Тер-Оганесовым, а также Вайполиным. Выход смоли и прочих продуктов в полузаводской установке, включая сюди и опыты Вольского цементного завода, дали следующие результаты (0%):

	Вольский за вод	Тер- О га несов	Вайполин
Смела	10,75	около 10	9,79
в дрои попыном в подрам	14,80	_	8,35
Danvicaice .	65,50	_	53,23
ras	8,95	_	i7,48

Далиме опытов не близки по значению; это объясняется тем, что во-первых, сланцы имели различную влажность; во-вторых, не представляли собой средней пробы и, в-третьих, перегонные устройства были различны. Во всяком случае примечательно то, что выход смолы оказался примерно одинаковым.

Состав смолы также исследован. Принимая выход смолы за 10% от сланца и учитывая выход фракций на смолу, можно результаты исследований представить следующим образом:

Температура	На смолу (в %)	На сланец (в %)
До 150°	6.78	0,68
150-270°	23,25	2.32
270-320°	24.77	2.47
Остаток	13,50	1.35
Пек	31.70	3.17

Сумма исследованных Тер-Оганесовым фракций до пека составляет 6,83%, но так как из работ автора можно видеть, что перегонка велась несколько раз, то можно думать, что фракционировке подвергалась собственно перегоняющаяся часть; поэтому сюда введен еще пек, являющийся дополнением к тем 10% смолы от сланца, о которых говорит автор. Во всяком случае, по выходам отдельных фракций видно, что смола кашпирских сланцев не резко отличается от смол прочих сланцев.

Более новые данные перегонки показывают:

Температура	% фракции
100—150°	1.04
150—170°	1,45
170—225°	8,2 3
225—275°	14,95
275—310°	21,90
310-350°	23,53
Потери	5.50

Вакуум-разгонка при 5 мм с приведением температур к нормальному давлению дает:

Давление в мм	Температура	Приведенная температура	% фракции
4	до 150°	289°	2 5,8
5	150—200°	289 —35 5°	17,9
5	200—250°	355 — 420°	22, 8
5	250—300°	420 <i>—</i> 482°	11,6
5	300°	482°	19,4
		— llot	ери 2,5

Близкое сходство кашпирской смолы с другими сланцевыми смолами не идет, однако, дальше фракционного состава. Кашпирская смола необыкновенно богата серой, как это показывают данные для отбензиненной смолы (I), легкой смолы (II) и других (III—IV).

Элементарный состав смолы (в %):

	С	H	S	N	0	Уд. вес
I	80,24	9,10	7,75	6,89	2,02	1,075
H	77,29	8,75	10,40	0,47	3,09	0,951
H	70 ,67	8,77	7,43	0,92	12,2	-
IV	73,7	8,8	7,1	0,8	9,1	_

Вязкость смолы I—Э₅₀—3,73, фенолов 3,61%, оснований 3,3%, карбоновых кислот 0,082%. Фракций до 200°—4%, от 200 до 300°—31%, от 300 до 350°—24% и выше 350°—41%. Сера распределена довольно равномерно: во фракции до 200°—8,89% и во фракции от 300 до 350°—6,72%. Анализы некоторых фракций показывают падение содержания серы с повышением температуры кипения, а потому можно ожидать, что бензиновые фракции должны быть особенно богаты серой. Действительно, анализ дает следующие пифры: уд. вес 0,905, серы 11,07%, азота 0,33%, углерода 75,93%, водорода 9,30% и кислорода 3,37%.

Так как в среднем каждому проценту серы соответствует около 8% углеводородных компонентов, ясно, что основная масса кашпирского бензина представляет собой неуглеводородный материал. Даже если допустить примесь элементарной серы в каком-то проценте, понятно, что серяистые соединения в бензине играют очень большую роль. Равномерное падение содержания серы в более высоких фракциях объясняется не тем, что серы становится меньше, а тем, что атом серы связан с более крупными радикалами, и, следовательно, для высших фракций остается в силе необходимое предположение об неуглеводородном составе их высших фракций. Эта сера практически неудалима. Дальнейшая исследовательская работа должна быть проведена в таком направлении, чтобы использование продуктов кашпирских сланцев было возможно. Невольно припоминаются слова геолога Языкова (1849 г.), который, сбсуждая возможность приготовления из смолы осветительных масел, меланхолично заметил: «Это осисисиие требует просвешения».

Выше было указано, что средний пыход смолы при повслевании сланцев в заводских и полузаводских установких около 10% на

сланец. Некоторые авторы считают эту цифру заниженной, однако, учитывая средние анализы сланцев в тех случаях, когда проба действительно средняя, цифру в 10% можно считать еще несколько завышенной и, вероятнее, считать выходом от 9,5 до 10%. Средняя цифра анализов, помещенных в табл. 46, дает 9—10% на технический сланец с обычной воздушной влажностью. Содержание в сланце органической массы колеблется от пласта к пласту.

Наименьшей зольностью обладают низы первого пласта; первые верхние три пласта оказываются более богатыми минеральными частями, а четвертый еще богаче ими. Таким образом, трудно указать среднюю зольность всей суммы пластов кашпирского сланца и среднее содержание органического вещества. Вероятно, цифра в 60—65% для золы с минеральной углекислотой будет близка к действительности, и тогда на органическую массу приходится от 35 до 40%, что составляет около 25% смолы на кероген сланца. Следовательно, кашпирские сланцы надо отнести во вторую категорию не только по содержанию углерода в керогене, но и по выходу смолы.

Распределение серы по пластам и по категориям сернистых соединений изучено еще недостаточно. В литературе имеются следующие данные (в %):

	1 пласт	II пласт
Общая сера .	8,42	4,70
Пиритная сера	4,13	2,03
Сульфатная сера	0,29	0,24
Органическая по разности	4,00	2,42

Имеются и такие данные по распределению серы в кашпирских сланцах (в %):

Пласт	Штольня № 3	Саратовский карьер	Сергиевское место- рождение				
1	3.77	3,55	1,20				
11	2,25	3,24	4.27				
111	2,01	2,52	1,61				
IV	<u>-</u>	_	1.83				

По золе имеются довольно подробные данные. Цифры, сообщаемые «Битумсланцем», таковы:

	Мощность в м	Летучих в %	Зола в %
I пласт ер.	0,34	36,25	42,00
II пласт ср.	0,33	17,67	66,06
III пласт ср.	0,39	19,00	62,80

В табл. 49 приведен состав золы сланцев из разных пластов, но этих данных еще недостаточно, чтобы говорить о каких-либо закономерностях в распределении извести или кремнекислоты. Повидимому, в кашпирских сланцах содержание золы очень различно и в связи с этим, может быть, находится и относительное постоянство элементарного состава керогена сланцев.

Пробы	SIOs	Al ₂ O ₈	FegOs	CaO	MgO	P ₃ O ₆	so³	R,0	Исследователи
Средний	38,5	17,1	_	27,0	1,5	_	9,8	3,6	Раковский *
II пласт, 3 лава,						l	1 1	•	1
2 штольня	52,42	13,25	6,5	16,13	2,02	_	6,35	_	
III пласт, 3 лава, 2 штольня	40 22	17,77	603	22,30	176	i	620		Стадников
Контр. II и III пла-	48,23	11,11	0,03	22,30	1,70	-	6,28	_	
сты .	34,64	10,69	7,63	29,31	1,54		10,44	_	
Образец 1	35,38	14,52	1	23,39	1	0,81	17,7		,
» 2	50,54			18,95		0,54	7,1		Вальгис
» 3	55,92	5,49	22,45		сл.	0,82	4,7	_] }
Неизвестный образец	42,94			21.8	2,30	-	12.8	_	Ануров
Средний	49,7	21	,8	17,5	3,2	_	7,8		вниипс
I пласт . II »	31,03		,47 52	45,67	2,92	•	15,56		D
II » III »	49,10 40.00	21	,52 06	14,35		-	10,43		Вольский
IV »	39,55		,06 . ,86	34,23 27,76	2.00	_	5'11 8,99		3-д
Неизвестный образец	48.18	20	.30	23,59		_	2,62		Воскресенский
І пласт .	21 05		, 4 7	45,67			15,56)
H »	49,63		,70 ,70	14,80	3.36		10,51		(
III »	49,50		,50	26,75			1,55		} Цванцигер
Средн. взвешенн.	40,4	17		29,1	3,6		8,8		j
	1								

Сендюковское месторождение

(Куйбышевская область)

Расположено на правом берегу р. Свияги. Характеристика сланцев отсутствует.

Месторождение Самарской Луки

(Куйбышевская область)

Сланценосные породы нижневолжского яруса отмечены в нескольких местах в области Самарской Луки. Лучше всего сохранились эти породы на узком водорозделе между Волгой, Тишереком, Усой и Сызраном. В длину участок около 10 км., ширина неизвестна. В естественном обнажении в Пустыльском оврагемощность сланца определена в 2,5 м. Известны обнажения сланцев у Красного оврага, примыкающего к Усое, и у деревни Бакалейки, также между селами Батраками, Костычами и другими.

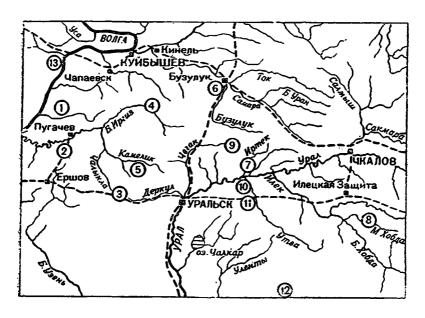
Никаких данных по геологии или химии этих сланцев нет. В одном из пунктов встречена сланценосная толща в 3,4 м с четырьмя пластами сланца (0,25 м, 0,35 м, 0,15 м и 0,10 м). Все месторождение представляет пебольной остров — результат размыва.

Орловское месторождение

(Саратовская область)

Расположено в Духовницком районе Саратовской области, в вержовьях р. Стерх, правого притока р. Мал. Иргиз. Площадь месторождения 80 км².

Сланценосная толща залегает на глубине от 6 до 40 м, залегание почти горизонтальное. В толще содержится восемь-девять



Фиг. 10. Обзорная карта сланцевых месторождений Заволжья

Л — Орловское;
 2 — Савельевское;
 3 — Озинковское;
 4 — Дергуновское;
 5 — Общесыртовское;
 6 — Торпаново-Гришкинское;
 7 — Ташлинское;
 8 — Ак-Булакское;
 9 — Иртек-Ембулатовское;
 10 — Черно-Затонское;
 11 — Ново-Семеновское;
 12 — Кара-Тюбинское;
 13 — Кашминское

слоев горючего сланца, мощностью от 0,1 до 0,62 м. В основании толщи залегает серая глина с фосфоритом. Водоносность месторождения незначительная. Месторождение еще не эксплоатируется. Со стороны Мал. Иргиза сланцы залегают выше уровня реки и в оврагах Соленого дола возможны разработки штольнями (фиг. 10).

Технические свойства сланцев не изучены, известно лишь, что зольность их лежит в пределах от 49 до 74%, по одному анализу выход смолы 12,9%.

Савельевское месторождение

(Саратовская область)

Расположено в Саратовской области, в Краснопартизанском районе, к северо-востоку от г. Пугачева. Сланценосная толща обнаружена, главным образом, по правому берегу р. Сакмы, где она выходит на дневную поверхность. На основании буровых работ общая мощность сланценосной толщи определяется в среднем в 17,8 м, обнаруживая в отдельных местах лишь незначительные отклонения (17,6—18,9 м). В этот комплекс слоев входят собственно сланцы и прослои пустой породы, чаще всего мергелистой глины. Число прослоев глины составляет от 6 до 12, мощность отдельных прослоев от 0,10 до 2,7 м. Суммарная мощность сланцевых слоев по отдельным скважинам от 2,84 до 3,51 м, что составляет 15—20 % от всей толщи. Число сланцевых пачек от семи до одиннадцати, вместе с отдельными прослойками. Мощность слоев сланца от 0,05 до 1,03 м.

Глубина залегания сланцев колеблется от 0 до 140 м. В отдельных местах некоторые слои сливаются или выклиниваются, но в общем можно суммировать отдельные слои и прослои в три горизонта или пласта, в которых слои сланца разделены относительно небольшими по мощности прослоями глины.

Мощность верхних пластов: I—0,49 м, II—0,83 м, III—0,35 м, IV—1,27 м, V—0,75 м и VI—0,25 м; три нежних пласта VII—IX—до 0.25 м. Четвертый и пятый пласты являются сплощными и представлены двумя-тремя пачками. Рабочими являются пласты IV и V. Мощность пласта IV—0,70 м и V—0,72 м, залегание пластов пологое, с наклоном 4—6°, местами до 10°.

Все месторождение разбито на следующие участки (не эксплоатируемые в настоящее время):

1. Сакминский, на правом берегу р. Сакмы.

2. Михайловский и Соловьевский. Площаль 19 км2.

3. Рукопольский. Площадь около 4 км2.

4. Корнеевский, к югу от Рукопольского. Площадь около $32 \ \kappa m^2$.

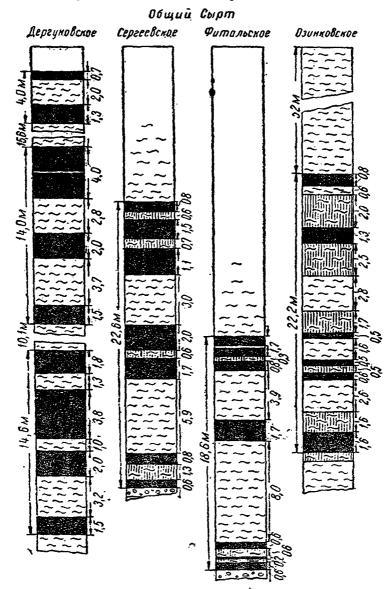
5. Савельевский, к югу от Сакминского и Михайловского.

Эксплоатируется из шахт на Сакминском участке. За 1940 и 1941 гг. товарный сланец шахты обладал следующими средними данными (в 1%):

Рабочая влажность	14 20,9
Зольность	58,3-64,8
Теплотворная способность, ккал	2012-2485

В табл. 50 приведены некоторые данные, характеризующие савельевский сланец; в табл. 51 — средние ныходы продуктов перегонки, расположенные в порядке калорийности суммарного сланда, и в табл. 52 — элементарный состан керогена.

При перегонке савельевский сланец дает в среднем из более двадцати определений около 34% смолы и в этом отношении очень близок к кашпирским сланцам, от которых почти не отличается и по



Фиг. 11. Разрез Общесыртовского месторождения

элементарному составу. Этот выход рассчитан на органическую массу сланца. На самый же сланец выход смолы колеблется в таких же широких пределах, как и зольность сланца. Для средних по качеству образдов выход смолы на сланец 8—10%.

	,,	"Битумсланец" Стадников							вниипс								
		Слои	:			Слои		Слои				R	Слой средний				65
	111	II	٧ı	Среднее		ti	111	верхний		ж нижений Пластова: проба		Пластовая проба		про	бы		Пластовая проба
				\$	-			ا سونحا	пробы		H 72	E E			, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		Eē
_									221					-			
Влажность	5,90	5,05	3,20	3,50	10,99	12,06	8,24	9,14	6,31	8,89	7,38	8,41	8,59	7,42	5,32	10,96	9,36
Зола с СО _в	46,21	73,36	78,86	-	78,04	66,01	87,5	74,17	75,92	85,11	58,56	_	82,23	86,24	77,51	76,32	-
Зола	40,76	68,49	72,95	64	52,84	62,29	80,7	64,08	65,86	61,31	40,14	60,33	71,62	79,10	68,75	67,79	62,28
СО2 минер.	5,45	4,87	5,91	9-13	25,20	3,72	6,8	10,09	10,06	13,80	18,42	-	10,61	7,14	8,76	8,53	_
Сера общая	5,19	4,20	2,02	34	3,02	2,92	2,44	_		3,54		3,64	-				3,44
Смола	13,25	10,27	4,37	.513		-	-	9,22	8,4	9,4	13,0	10,6	6,5	4,1	8,1	7,6	8,2
Пирогенная вода	7,17	7,04	2,44	_	-		_	3,0	2,6	2,2	3,0	2,6	1,9	1,9	2,0	1,6	1,8
Полукокс	66,13	72,58	83,57	7076			-	82,8	84,7	84,2	77,8	72,4	86,8	91,4	84,8	86,7	86,0
Газ, потери	7,55	7,06	6,50		-	 		5,0	4,3	4,2	6,2	4,4	4,8	2,6	5,1	4,1	4,0
Углерод	35,13	24,28	13,91			_	_			15,46			'			_	_
Водород	3,91	3,02	2,12				_	_	-	1,75	i —			_	-	_	_
Азот	0,95	0,80	0,62	_		_	-			0,33					_		
Теплотворная способность, ккал		-		_	1645	2051	_	_		1707	_	1795	_		-	_	1618

Выходы продуктов перегонки савельевских сланцев (в %)

Образцы	Теплотворная способность, ккал	Смола	Пироген- ная вода	Полукокс	Газ
1	1000—1500	⁶ 7,1	2,5	84,3	6,3
2	1500—2000	8,7	4,7	78,7	7,8
3	2000—2500	10,8	5,1	74,4	9,6
4	2500 и выше	14,2	6,6	69,1	10,1

Таблица 52 Элементарный состав керогена савельевских сланцев (в %)

-	Пласты									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Углерод Водород Кислород Сера Азот Теплотворная спо- собность, ккал	66,6 7,9 25,5 — —	66,8 7,4 25,8 — —	62,1 7,0 37,8 5,6 1,30	61,66 7,20 23,68 6,2 1,26 6875	62,58 6,84 24,21 4,9 1,43 6832	62,10 7,0 — 5,60 1,30	62,03 7,63 28,24 2,10	58,55 7,53 31,35 2,57	56,18 7,62 34,70 1,50	

Технический анализ сланцев Михайловского участка

Пласты	Зольность, %	Смола, %	Теплотвор- ная спо- собность, ккал
I 1	79 72 82 80 80 73 69 78	- 8 - - 10 9,5 -	1502 2004 1280 1281 1389 2096 2263 1524

Дергуновское месторождение

(Куйбышевская область)

Месторождение находится к юго-востоку от г. Куйбышева, в северной части Больще-Глушицкого района. Со ст. Куйбышев оно

связано шоссейной дорогой. Ввиду неровного профиля сланценосной кровли и толщи мощность последней подвержена значительным колебаниям (от 2—3 до 56 м), при средней мощности 32 м. В толще заключено четыре пласта с прослоями глины между ними. Средняя мощность пластов:

I—6,3, II—10,9, III—2,11 IV—6,1 *m*.

В каждом пласте имеется по несколько пачек (от 2 до 5), разуделенных битуминозной глиной. Средняя мощность пачек сланца от 0,4 до 3,2 м. Лучшей является четвертая пачка нижнего пласта, мощностью 0,45—3,75 м, при глубине залегания около 65 м. (Глубина залегания кровли местами достигает 267 м). На поверхность этот слой выходит в Березовом и Грачевом оврагах, и здесь возможна добыча сланца штольнями (фиг. 10, 11 стр. 96, 98).

Сланцы Дергуновского месторождения исследованы недостаточно. По данным Волжского геологического треста, количество золы варьирует от 47 до 75%, теплотворная способность от 1060 до 8697 ккал. Для пачки четвертой, представляющей наибольший интерес, определены следующие технические свойства (табл. 53).

Таблица 53
Технические свойства дергуновских сланиев

сланцев								
	Анал	IH3Ы						
	На воздушно- сухое веще- ство, %	На органиче- скую массу, %						
Влажность Зола СО ₂ минер. Сера общая Углерод Водород Кислород, азот . Сера горючая . Теплотворная способность, ккал	3,12 64,65 7,12 3,86 18,80 2,24 3,58 3,50 2110	- - - 70,40 8,40 13,80 7,40						

Состав сланцев на органическую массу — результат единственного анализа, возможно, относящегося к случайной пробе, так как для юрских сланцев такое высокое содержание углерода не является обычным.

Перегонка по Фишеру (в %):

Смола 7,8 или 27,6 на кероген Пирогенная вода . 6,4 Полукокс 79,65 Газ, потери . `6,5

Среднепластовые взвешенные пробы показывают низкую калорийность, порядка 1064—1546 ккал.

Качество сланцев месторождений невысокое; необходимы более детальные исследовательские работы.

Зола четвертой пачки (в %):

StO₂ Fe₂O₃ CaO Al₂O₃ MgO P₂O₅ R₂O 49,16 5,28 16,70 14,46 2,57 1,46 2,14.

Выше кровли сланцев, на глубине 166 м имеется газоносная толща.

Общесыртовское месторождение 4

(Куйбышевская и Чкаловская области)

На общирной территории между верховьями Урапа и средним: течением Волги уже давно были известны многочисление выходы горючих сланцев, и позднейшая геологическая разведка позволила уточнить наиболее крупные запасы их в районе Общего Сырта.

Месторождение расположено на стыке областей. Чкаловской, Куйбышевской, Ульяновской и частично Казахстана. Оно тянется по склонам Общего Сырта от верховьев р. Иргиз, притока р. Большой Глушицы, и по его юго-восточному склону до верховьев рек Таловки и Садомны. Течение р. Таловки приблизительно намечает южную границу месторождения (фиг. 10, стр. 96).

Месторождение занимает площадь приблизительно» в 1000 км², но разведано значительно меньше. В келловейский, оксфордский и нижневолжский века (верхнеюрской эпохи) и в валанжинский и барремский века (нижнемеловой) здесь проходила восточная граница юрского моря, западной границей которого являние районы несколько западнее нижнего течения средней Волги.

В основании комплекса сланцевых пород Общего Сырта залегает фосфоритовый конгломерат келловейско-оксфордского возраста. По литологическим признакам сланценосная ввита более

или менее резко распадается на два горизонта.

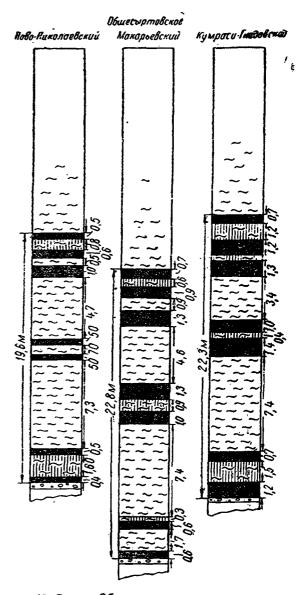
Нижний горизонт похож на низы нижневолжских отпожений побережья Волги и состоит из 10—15 метровой толщи темносерых глин и сланцев. Кровлей толщи являются, в отличие от волжских сландевых месторождений, не песчаник с фосфоритами, а свита серии желтосерых мергелей и известковистых глин в 20-25 м. Порядок отложений приблизительно одинаков для всего Общесыртовского месторождения за исключением крайних северо-восточных участков, где слои мергелистых глин количественно, преобладают над сланцами. Примерный разрез свиты слоев в окрестностях р. Садомны, по Попову, таков: общая мощность отложений 26,4 м; составлена она двадцатью двумя слоями, из которых ва серую мергелистую глину приходится семь слоев, с мощностью от 0,10 до 2,95 м, при суммарной мощности в 10,5 м. Сланцы образуют восемь слоев: (от 0,09 до 2,25 м при суммарной мощности 8,6 м). Битуминозные серые глины образуют шесть слоев (от 0,18 до 3,45 м), при общей. мощности около 7 м. Наконец, имеется еще один слой известняка в. 0.30 м. В табл. 54 приведены подробные данные во Н. М. Попову.

Нумерация пластов не сохраняется во всех участках района, так как пласты выклиниваются или сливаются. Поэтому нет возтможности характеризовать качество сланца того или иного пласта независимо от места добычи. Так например, в районе р. Солянки пласты I, II и IV многозольны и теплотворная способность сланца не выше 1800 ккал, лучший пласт V (до 3886 ккал, как высший предел), затем пласты VI и VII. В этом месте пласты IV, V, VI и VII сближены, и суммарная мощность собственно сланцев 4,8 м, примощности пустой породы в сумме 6.15 м.

Нее (Эбщесыртенское месторождение расположено на етыке нескольких административных округов, и так как в геологическом и технологическом отношении сланцы одно-

родны, то удобнее рассматривать площадь, занятую сланцами, не административном подразделении, площадям. Если провести линию вдоль вершины водораздела в направлении с юго-запада, от р. Солянки, на северо-восток между верховьями рек Б. Глу-ШИПЫ и Садомны и затем пересечь эту посередине в ЛИНИЮ широтном направлении, то получатся четыре части: северо-восточная. северо-западная, юго-западная юго-восточная.

Северо восточная часть занимает возвышенность между верховьями рек Б. Иргиз, Карадых, Чапаевка, Съезжая. Тенаника. Главные пункты выходов сланцев отмечены у сел Покровка, Александро-Сергеевка и у хуторов Съезжинского. Николаевского. Maкарьевского, Кумраси-Гнедовского. Ближайшая ж.-д. станция Бузулук находится в км к северо-востоку от хутора Николаевского. Фитальский участок находится, к югу от северо-восточной части, в районе хутора Фи-Плошаль тали. его 90 km^2 .



фиг. 12. Разрез Общесыртовского месторождения

Северо-западная часть расположена в верховьях р. Б. Глушины, у границ Саратовской области.

Примерный разрез общесыртовских отложений (по Н. М. Допову)

		Мощнести в м							
Пласты	Северо- западный уча є ток	Юго- восточный участок	Юго- западный участок	Восточные склоны					
T _		0,30	0,95	0,78	1,68,/				
II ;	•	2,10	1,10	0,34	0,66				
III	•	0,60	1,17	0,95	0,20				
rv	- 1	2,10	1,10	0,50	3,49				
v		1,90	0,59	0,24	0,36				
VI		0,35	1,35	0,80	0,39				
VII		_	2,25	3,25	_				
VIII			0,09	0,30	-				
Общая мощность сланцев в % от всего разреза	-	7,35 30	8,6 33	7,16 27	8,78 3 9				
Общая мощность породы в % от всего разреза		0,3 <u>—</u> 3,8 70	0,7—6,5 67	0,17 <u>—</u> 7,9 73	1,1 3,85 61				
Сближены слоц		III,1V	V,VI	VI,VII	IV,V				

Юго-западная часть месторождения включает участки: Коцебинский, возле хутора Нижний Коцебу, Коцебу-Тархановский, расноложенный к югу и юго-востоку от хутора Нижний Коцебу, и Рассыпаново-Некрасовский, который расположен возле хуторов Рассыпановка и Некрасовка (фиг. 11 и 12).

- 1. Александро-Сергеевский участок. Содержит три свиты слоев. Верхняя свита из четырех первых пластов отделена от средней глинами мощностью от 3,4 до 5,8 м. Средняя свита из пятого и шестого пластов отделена от нижней свиты глинами мощностью от 4,8 до 7,5 м. Нижняя свита заключает пласты от седьмого до десятого. Средняя глубина до подошвы первой свиты около 18 м, до средней 28—30 м и до нижней около 40 м. Площадь участка около 15 км².
- 2. Фитальский участок также содержит три свиты сланцев. Верхняя состоит из двух, иногда трех пачек сланцев (0,5, 0,8 и 0,7 м). Общая мощность верхней свиты около 2 м, суммарная мощность разделяющих глин около 0,5 м. Средняя свита отделена от верхней слоем серой мергелистой глины в 4 м. В свите обычно одна начка сланцев около 1,5 м мощностью. Нижняя же свита отделена от средней слоем глины в 8 м и содержит две пачки слоев

сланца в 1,4 м мощностью. Свойства сланцев изменяются в широких пределах: например, по золе от 45 до 84,9%; соответственно изменяется теплотворная способность и выход смолы. Лучшие сланцы получаются из нижних пачек верхней и нижней свит. Плошаль участка около 90 км².

3. Ново-Николаевский участок имеет площадь около 28 км².

4. Макарьевский участок — площадью около 27 км².

5. Кумраси-Гнедовский участок имеет площадь около 20 км².

- 6. Черниговский участок северо-западной части содержит шесть пластов сланца мощностью от 0,3 до 2,10 м. Суммарная мощность до 7,35 м, из них на мергелистые глины приходится до 3,85 м. Глубина залегания до 40 м. Качество сланцев аналогично фитальским. Площадь месторождения составляет 43 км².
- 7. Участок Коцебу содержит от семи до тринадцати пластов сланца, суммарной мощностью 8—15 м в двух горизонтах А и В. Горизонт В содержит четыре-восемь пластов общей мощностью от 5 до 10 м. Средняя глубина залегания около 40 м, на водоразделе до 60 м, а к востоку и западу до 25 м. Лучшие пласты А III и В VI.
- 8. Участок Коцебу-Тархановский. Глубина залегания пластов сланда в южной части 8—20 м, при общей мощности сландев 5—9 м. На юго-востоке глубина доходит до 30—50 м. Всего насчитывается пять—десять пластов, мощностью 0,2—4,5 м, при суммарной мощности в 6—10 м.

Технические свойства общесыртовских сланцев приведены в табл. 55.

Ввиду широкого колебания в содержании органической массы в сланцах различных пластов, нет возможности дать какие-либо средние цифры. Например, содержание органической массы изменяется от 20 до 40% и, конечно, соответствующим образом колеблется и теплотворная способность.

В описании отдельных участков были указаны наиболее интересные в промышленном отношении пласты. Однако, если пересчитать выход смолы на чистый кероген, получаются довольно стабильные цифры выхода от 26 до 27%, что очень близко к выходам из прочих сланцев нижневолжского века, например кашпирских и ундорских.

Состав керогена так же очень близок к составу этих сланцев, как это и следовало ожидать для такого регионального явления как нижневолжские сланцы (по возрасту). Раковский о составе керогена сообщает следующее: в освобожденном от золы кислотами образце углерода — 57,86 и 58,31 %, водорода — 6,05 и 6,96 %, серы для одного образца (первого) 9,20 %. Эти цифры ясно говорят о том, что керотен может изменять свой состав при подобной обработке и поэтому таким цифрам не следует доверять при выводесреднего состава беззольного керогена. Сводка имеющихся анализов керогена приведена в табл. 56.

Смола общесыртовских сланцев в общем повторяет свойства смол прочих родственных сланцев Поволжья. Элементарный состав смолы изучен еще недостаточно: углерода 74,5%, водорода 8,8%,

Технические свойства общесыртовских сланцев по пластам (в %)

	Нико. ский ст		Мака ский сто	уча-	р. Солянка				ский	Сергиев- ский уча- сток Александро- Сергиев- ский уча- сток		Кумраси- Гнедовский участок		кий Таловскии	
	пла	сты	пла	сты		редние		пласт	пла	СТЫ	пласты	пла	сты	пла	сты
	IV	VI	VI	ıv	l	пробы		VI	īV	VI	11	1.V	Vi	11	111
Зола с СО2 .	60,97	78,74	78,03	59,41	51,57	59,51	63,42	64,85		119,77	market no.	65,05	-		
Зола .	52,58	68,48	68,38	49,14	44,72	51,50	56,74	57,77	53,75	68,79	45	54,34	70,83	64,74	61,48
СО2 минер	8,39	10,26	9,65	10,27	6,85	8,01	6,68	7,08		11,18	_	10,77	-	7,28	7,25
Сера общая .		2,47	2,96		5,60	4,50.	4,80	3,80		2,61	2,79 6,22	_	3,37	2,60	1,50
Смола .		_		-	13,20	13,20	7,50	9,00	-	_	14,8 -22,17		- .	6,70	7,90
Пирогенная вода .	1			_	6,41	5,81	6,89	7,36		-	7,0 -12,0	_	-	3,90	6,31
Полукокс .	- '				63,00	69,3	67,70	73,10			54,1 -58,8		_	77,00	70,58
Газ, потери .	-	_			9,70	7,40	8,70	5,80	-	-	9,0 -11,6	- ,		5,2	7,96
Углерод .	-				34,81	27,39	29,97	24,38	-	-	32,8 -33,56	-	_	19,10	22,00
Водород				-	4,19	7,37	3,06	3,08	_	'	3,87— 4,33	-	_	2,72	1,33
Кислород	_			_		-	_	7,08	-	_	·	-		5,70	7,53
. тоеА	-	-	-	— ·	0,61	0,52	0,60	0,61	_		0,63 — 1,14	-		0,46	0,41
Орган. масса .	39,03	21,26	21,97	40,59	48,43	40,49	36,58	35, 15	\ <u></u> -	20,23	-	34,95		27,98	31,27
Выход смолы на кероген .	_	_	- .	_	29,0	32,5	20,5	25,3	_	_			-	20,4	25,2
Теплотворная способность, ккал .	2854	1707	1842	3181	3675	3037	2723	2605	2748	1659	3600	2010	1733	2017	2380

Эломентарный состав керогена общесыртовских сланцев (в %)

Пробы	С	н	N	s	0
Шурф 22, пласт II	63,39	7,84	1,20	7,30	20,25
Д 4/1 .	62,24	8,81	1,49	6,10	21,36
Х, пласт II	62,60	8,92	1,21	7,30	19,97
Ильясово, 2 пачка, пласт II	63,12	7,69	1,15	7,69	20,11
Шурф 17, пласт I	63,18	7,93	1,24	7,95	21,37
Среднее	62,9	8,1	1,2	7,3	20,5

кислорода 8,0%, серы 11,8% и азота 0,6%. Состав смолы в высокой степени зависит от температуры перегонки сланца и явлений крекинга, а потому сравнение различных смол, особенно, если данные получались разными авторами, едва ли возможно. Тем не менее сходство общесыртовской смолы с кашпирской очевидно. Поэтому можно ожидать, что в смысле выходов отдельных фракций общесыртовская смола не даст ничего нового. Удельный вес смолы около 0,973.

Действительно, по данным Челинцева и ВНИИПСа, общесыртовская смола при перегонке дает следующие количества фракций (в %):

	Опыт І	Опыт II
До 150°	4,5	4
150—200°.	15,0	12
200—250° }	31,5	13
250—300° }	•	17
300-350°	19,7	_
350-360°	7,8	_
Остаток	21.5	_

Содержание серы в отдельных фракциях (в %):

Распределение азота в продуктах перегонки следующее: 9,3% остается в смоле в виде азотистых соединений, 7,3% в подсмольной воде, главным образом, в виде аммиака и 83% в полукоксе. То же самое известно и для кашпирских сланцев.

Распределение серы изучено для нескольких образцов Раковским. Здесь приводим только средние данные для рабочей части сланца. При содержании общей серы в 5,9%, только 0,1% прихо-

дится на сульфатную серу, 0,15% на сульфидную, 1,14% на пиритную и остальное, около 4,5% — на органическую серу. Это и определяет свойства продуктов перегонки общесыртовских сланцев. От кашпирских сланцев нет существенных отличий.

Но общесыртовские сланцы интересны значительной мощностью слоев и большими запасами. Условия добычи не более трудные,

чем для кашпирских.

Зола общесыртовских сланцев иллюстрируется табл. 57. В пифрах содержания отдельных окислов нет существенных отличий от таковых для многих других сланцев Поволжъя.

Таблица 57 Состав золы общесыртовского славца (в %)

Пробы	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
Макарьевский участок, ге-	39,55	10,23	11,20	20,05	2,80	16,60°
неральная проба	47,36	4,85	26,00	16,52	1,30	4,73
Макарьевский участок, сред-	41,08	22	,41	25,55	0,49	7,69°
няя проба :	42,3	21	,36	19,92	0,62	11,7

Озинковское месторождение

(Саратовская область)

Сланцевое месторождение этого района расположено к югозападу от Общесыртовского, в пределах участка железной дороги Саратов — Уральск, на стыке Саратовской области с Западным Казахстаном.

Сланец расположен островными месторождениями и встречен:

- 1. К юго-западу от ст. Озинки, к востоку от истоковр. Чиж 3-й.
- 2. В верхнем течении р. Тшаир, левого притока р. Чиж 2-ой, в окрестностях д. Беленькой, к юго-западу от ст. Озинки.
 - 3. В верховьях р. Чиж 1-ый.
 - 4. К югу от ст. Шипова.
 - 5. Между ст. Семиглавый Мар и границей Саратовской обл.
 - 6. В верхнем течении р. Гаврилиной, левого притока р. Деркул..
- 7. В 8 км от предыдущего месторождения, по левой стороне р. М. Ивняк, левого притока р. Белой, к востоку от поселка Цыганова.

В этих районах нижневолжские отложения почти везде прикрыты меловыми и третичными породами, так что сланценосная толща нижневолжского возраста только в отдельных местах подходит близко к поверхности. Залегание слоев в общем спокойное, с едва заметным уклоном, но местами имеются значительные нарушения,

распространяющиеся и на позднейшие отложения. Глубина залегания сландев (верхнего пласта) от 50 до 195 м, при условии значительного обводнения в верхних горизонтах.

Сланценосная толща содержит до восьми пластов сланца, общей мощностью от 0,75 до 11,56 м, в среднем 7,0 м. Эти пласты можно объединить в пять горизонтов: 1-й содержит пласт I, 2-й — пласт III и IV, 4-й горизонт включает пласты V и VI, 5-й горизонт — пласты VI, VII и VIII. Средняя мощность пластов пустой породы между горизонтами 1 и 2—4,44 м, между 2 и 3—4,34 м, 3 и 4—4,00 м, между 4 и 5 до 6,8 м. По техническим характеристикам особенно выделяются пласты I, VI, эксплоатация которых едва ли перспективна из-за большой глубины (фиг. 11, стр. 98).

Технические свойства озинковского сланца показаны в табл. 58.

Технические свойства озниковского сланца (в %)

Таблица 58

			1	Пласты			
	I	II	111	IV	v	VI	VII
Зола .	51,23	70,54	70,76	69,19	69,02	55,94	63,23
Зола с СО2 .	72,42	74,46	74,17	75,46	73,85	63,85	69,94
СО, минер	21,19	3,92	3,41	6,27	4,83	7,91	6,71
Сера общая .	4,21	_	3,07		2,41	4,96	4,39
Смола .	9,78	_		-	_	11,0	9,51
Подсм. вода	_	\ <u>-</u>	_	_	 	-	
Полукокс .	76,45	_	_	_		71,09	71,94
Газ, потери .	_	_	_	_	_	ļ <u>, —</u>	_
Теплотворная спо- собность, ккая	1968	1746	1708	1612	1812	2704	2399

Седьмой пласт Озинковского месторождения был исследован отдельно.

Этот пласт представляет собою свиту многих пропластков сланца и тонких слоев породы. Общая мощность его 3,44 м; в нем насчитывается одиннадцать пропластков сланца и один слой пирита, мощностью 4 см. Данные по седьмому пласту представлены в табл. 58.

Средний выход смолы, считая на кероген, около 29%.

По техническим свойствам кероген озинковских сланцев практически не отличается от многих керогенов юрских сланцев, в частности от кашпирского. Выход смолы также близок к выходу смолы кашпирских сланцев.

Высокая зольность большинства пластов, малая мощность и значительное заглубление пластов менее зольных не позволяют дать Озинковскому месторождению высокую оценку.

Элементарный состав керогена озинковских сланцев показан на основании данных ВНИИПС в табл. 59, в которой указаны и выходы смолы при перегонке по Фишеру.

Таблица 59

Технические свойства озниковских сланцев седьмого пласта (в %)

						Çл	юн					
	а	6	В	г	Д	e	ж	3	И	к	л	M
Влажность Зола СО2 минер. Сера общая Смола Пирогенная вода Полукокс Газ, потери Смола на кероген Теплотворная спо- собность, ккал	75,51 3,19 5,3 2,4 85,9 6,3 24,9	74,69	70,66 6,36 	64,51 8,04 8,5 1,6 84,5 5,3 31,3	60,24 6,41 10,9 2,9 79,2 7,0	51,81 5,89 14,5 2,4 75,8 7,3 26,2	10,4 3,2 78,8 7,6 26,1	1111111	9,43 	71,53 12,57 - 5,2 1,0 90,7 3,1 32,7	70,35 5,92 - 8,3 1,6 86,1 4,0 34,9	73,38

Таблица 60 Элементарный состав керогена озниковских сланцев (в %)

С	Н	N	s	0	Смола
60,16 60,44 60,83 61,16 62,66 64,18 64,61 64,92 66,40 66,90 67,16 67,96 68,24	7,60 8,55 7,75 8,20 8,36 7,87 7,93 9,43 8,79 7,99 8,82 8,84 8,91	1,65 1,62 1,37 1,27 1,36 1,70 1,27 1,31 1,60 2,08 1,20 1,57 1,10	5,92 5,92 26 26 6,26 23 22 21	24,96 24,88 ,05 ,37 21,50 ,25 ,19 18,08 ,21 ,03 ,82 ,63 ,75	37,63 31,95 33,56 39,17 38,89 38,46
Среднее 65,5	8,3	1,4	5,6	19,2	_

В приведенной табл. 60 анализы расположены в порядке возрастания углерода, вне зависимости от расположения пластов. Среднее значение является только средним арифметическим.

В пластах VI и VII качество сланцев резко меняется по простиранию и теплотворная способность меняется от 956 до 3379 ккал. Состав золы озинковских сланцев показан в табл. 61.

Пласты	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	MgO	V ₂ O ₅
1	49,74	19,94	5,26	1,95	9,50	0,56	нет
2	53,07	20,07	6,56	5,25	8,84	2,58	следы
3	59,09	22,36	5,86	4,86	10,61	2,60	следы
4	52,00	18,49	5,90	5,31	15,13	2,38	нет
5	30,03	30,05	6,57	7,51	10,56	2,96	следы
6	46,49	17,36	5,90	9,49	18,26	2,10	следы
7	46,56	18,30	6,44	7,64	17,07	2,46	следы

Торпано-Гришкинское месторождение

(Чкаловская область)

Расположено к северо-западу от Общесыртовского месторождения сланцев и к юго-западу от ст. Бузулук; административно относится к Андреевскому району, Чкаловской обл. Площадь месторождения занимает водораздел между речками Съезжей; Гаволжанкой, Домашкой, Бобровской и Таналыком.

В 1932 г. были оконтурены залежи сланцев на трех площадях. Вся площадь занимает около 18 км².

Сланцы образуют в месторождении три свиты, содержащих пласты сланца и пустых пород с мощностью 20—27 м.

Первая свита, мощностью около 3,5 м, содержит три пластасланда, мощностью в 0,5, 1,0 и 0,5 м. Прослои глины между пластами сланда около 1.5 м.

Средняя свита залегает ниже верхней известковистой глины их содержит два сланцевых пласта. Средняя мощность пластов сланца около 2,1 м и слоев промежуточной глины — 0,3 м.

Нижняя свита расположена на 9,5 м глубже и отделена от средней тоже известковистыми глинами. В нижней свите два пласта: сланцев. Средняя мощность всей свиты 5,2 м, сланцевых пластов — 4,8 м.

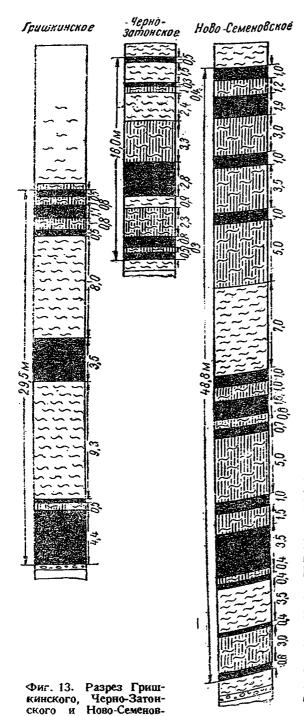
Подощвой служит слой фосфоритового конгломерата в 0,2 м (фиг. 13).

Наибольшая глубина залегания всех пластов около 23 м, максимальное падение (на восток) около 2,5 м на 1 км.

Таким образом, в рассматриваемом месторождении очень резкообособлены три свиты сланца, разделенные мощными прослоями илин. Водоносными горизонтами являются сами сланцевые пласты, по дебит очень жесткой воды в общем незначителен.

Качества сланцев в месторождении следующие:

по нижней свите калорийность от 1000 до 2867 ккал (7 анализов), поличество золы от 61,8 до 81,7%, в среднем 71% (49 анализов), геры по двум знализам около 3%.



По средней свите теплотворная способность (по данным 10 анализов) от 748 до 1860 ккал. Зольность 66—87%, в среднем 72% (41 анализ), серы 2,3%.

По верхней свите теплотворная способность от 516 до 1713 ккал, зольность 63—82%.

Сланец представлен в большинстве случаев двумя последними сортами.

Месторождение сопровождается, как и многие другие юрские сланцы, фосфоритами.

Анализа сланцев перегонкой по Фишеру не имеется.

Ташлинское месторождеине

(Чкаловская область)

Выходы сланцев констатированы в Ташлинском районе, на левом берегу р. Герасимовки, впадающей в р. Иртек. Далее сланцы прослежены на запад и восток по р. Герасимовке и ее притокам, в верховьях Кузьминки, Ембулатовки В овраге Соленом. проведенный Шурф. верховьях р. Кузыминки, вскрыл пласт сланца мощностью 1,68 M. затем слой глины и мергеля в 2,2 м и под ним второй пласт сланца в 2,5 м. Этот сланец содержит 86% золы и имеет теплотворную способность в 366 ккал.

ского месторождений

Ак-Булакское месторождение

(Чкаловская область)

В Ак-Булакском районе выходы сланцев известны в овраге К рамола-Саи, впадающем в р. Чанке-Кашкай. Сланец обнаруже: к юго-западу от ст. Ак.-Булак, Чкаловской ж. д. Здесь с 1938 г. известен пласт сланца в 2 м.

Иртекско-Ембулатовское месторождение (Чкаловская область)

Находится на правом берету р. Урал, в верховьях притоков рек Иртека, Верхней и Нижней Ембулатовки и Большой Брековки. Мощность сланценосной свиты до 14 м. Глубина залегания до 80 м. Здесь найдено два пласта сланцев, разделенных 2,3 м глины. Мощность нижнего пласта, лежащего на фосфоритовом слое, — 2,3 м, верхнего — 1,7 м.

Черно-Затонское месторождение

(Казахская ССР)

Расположено на левом берегу Урала, в его среднем течении. Месторождение состоит из двух участков: Северный, в котором встречено четыре пласта сланцев, из них три мощностью по 0,20 м и четвертый — 2,20 м. Кровлю пласта составляет известковистая глина, подошву — желтовато-серая глина. Запасы северного участка слишком малы и могут иметь лишь местное значение.

Южный участок имеет характер мульды небольшого размера. Сланец обнаружен на глубине 3,5 м. Средняя мощность сланцевого пласта около 1 м (фиг. 13).

Черно-Затонское месторождение известно с 1860 г. и эксплоатировалось в 1887 г. В месторождении известны громадные запасы гипса, частично перерабатываемого на алебастр Уральским Известыромом. Новаковский, исследовавший месторождение еще в 1887 г., отметил здесь два типа сланцев и считал, что только верхний слой относится к нижневолжскому ярусу. Второй слой, по его мнению, принадлежит уже нижнему келловею. Сланец верхнего пласта, по описанию Новаковского, черно-бурого цвета в свежем состоянии, но по высыхании светлеет в крошится на пластинки, легко загорающиеся. Сланец из второго пласта более плотен, землистого, темносерого цвета и загорается труднее первого (табл. 62 и 63).

Содержание золы в первом около 30%, во втором до 63%.

Кроме основного Черно-Затонского месторождения к югозападу от Черного Затона (Западный Казахстан), между реками Уралом и Утвой встречены слои сланца среди серых мергелей и глин. Ниже сланца залегают темные битуминозные глины. Общая мощность сланценосной свиты около 16 м. В верхнем горизонте залегают черная глина 3,76 м, затем слой темнозеленого сланца

	Верхняя г	ачка	Нижняя пачка		
Влажность Зола СО2 минер. Сера общая Смола Пирогенная вода Полукокс Газ, потери Урлерод Водород Кислород, азот Сера орган.	4,70 56,45 8,10 8,20 14,03 5,88 70,93 9,10	26,43 26,43 20,77 2,31	6,39 32,04 10,16 7,37 24,61 7,91 54,62 12,86	43,04 4,55 11,72 5,47	

Таблица 63 Элементарный состав керогена черно-затовских славцев (в %)

Пачки	С	Н	0+N	s	Теплотворная способность, ккад
Верхняя .	62,29	6,88	25,39	5,44	6834
Нижняя	66,44	7,02	18,10	8,49	7254

3,74 м, снова глина 3,5 м и опять такой же сланец 5 м мощности, с прослоями битуминозной глины.

Восточнее р. Утвы геолог Соколов нашел в отдельных пунктах сланцы, простирающиеся в широтном направлении от Общего Сырта до г. Актюбинска.

Данных, характеризующих эти сланцы, не имеется.

В Дергачевском газоносном районе, у хутора б. Мельникова, в верховьях р. Мал. Чалыкла (приток Камелика), в 8 км от ст. Семеновки, горючие сланцы обнаружены буровыми работами на глубине в 270 м.

По юго-восточному берегу озера Эльтон (Сталинградская обл.) на горе Улаган также встречены незначительные сланцевые месторождения.

Ново-Семеновское месторождение

(Казахская ССР)

Расположено к югу от ст. Алгабас, Рязано-Уральской ж. д., Теректинского района (Западный Казахстан). Рельеф месторождения представляет равнину, по которой проходит р. Солянка. Осадочные отложения аналогичны черно-затонским.

мово-семеновское месторождение представляет сооою вытянутую антиклиналь, с углами падения на крыльях 18-23°. Месторождение расчленено большим сбросом, вследствие чего вся северная часть оказалась значительно опущенной. Выходы сланцев на поверхность редки. Бурение обнаружило в месторождении верхнюю непродуктивную свиту серых плотных темных глин с прослоями известняка, общей мощностью 6-16 м и продуктивную толщу, сложенную темносерыми битуминозными глинами, включающую двенадцать пластов сланцев, общей мощностью 45—55 м. Главная масса выражена рыхлыми темносерыми сланцами, содержащими глину, и только пласты III, VII и IX выражены плотными сланцами, имеющими сложное строение; пласты заключают отдельные пропластки более плотного сланца, чередуясь с более или менее рыхлыми. Значительное расстояние между указанными пластами кондиционного качества позволяет, повидимому, разработку шахтами и штреками на соответствующих горизонтах (между III и VII пластами 20—25 м, между VII и IX 10—12 м) (фиг. 13).

В этом месторождении сланцы эксплоатировались местными жителями из котлована. Приводимый далее анализ относится к этому сланцу. Технические свойства сланцев трех пластов и сланца из указанного котлована приведены в табл. 64, 65 и 66.

Таблица 64
Технические свойства ново-семеновских сланцев (в %)

	І пласт	II пласт	III пласт	Котлован
Удельный вес	1,48 9,44	2,10 2,85	2,23	1,65
Влажность Зола	9,44 92,10	2,85 75,9	2,23 3,82 84,4	1,65 7,8 53,0
Сера общая	0,54	_	! —	
Смола	14,36	-	5,55	(-
Гінровенная вода	40.43		i	
Полукокс	48,43		84,95	<u> </u>
Газ, потери	17,31	7	84,95 3,98	! —
Теплотворная способность, ккал	1225	1936	1437	3500

Таблица 65 Элементарный состав керогена сланцев Ново-Семеновского месторуждения (в %)

Пласты	С	н	0 ÷ N	s	Теплотворная способность, ккал
III	59,54	7,75	23,63	9,08	6780
VII	59,46	8,00	25,46	7,14	6760
VII	59,92	7,81	23,94	8,33	6810
IX	59,85	7,81	25,53	6,81	6740

116			Технич	эские с	войств	я слани	len Hot	Техническис свойства сланцев Ново-Семеновского месторождения (в%)	новско	o mect	орожде	ния (в	(%			Табл	Таблица 66
5				-	Пласты	_				<i>[</i>				- Carona			
			-			VII			Анали	361 OTAE	JIBHPIX	проб.	Анализы отдельных проб, взятых в разных участках	в разі	ных уч	астках	
					анализы	•					-	местор	месторождения	•	•		
	Влажиость Зола с СО.	55,86	4,60	4,08	4,94	3,30	5,31	3,18	3,14	4,78	5,34	2,91	4,74	5,26	4,10	4,68	5,31
	30ana	47,13	43,37	47,50	57.97	55.71	53,26	47.36	56,54	43.25	58.57	55.96	58,52	00.13	57.0		68.72
	СО минер.	873	10,31	1,02	10,76	7.62	7,40	7,87	7,51	14.02	8.84	8,73	658	86.98	6.77		5,29
	Сера общая	1	6,02	1	- 1	- 1	4.55	.	.	-	. 1	. 1	_	1	1	_	3,72
	Смола .	17,4	19,5	15,3	12,3	12,4	13,4	17,4	13,4	16,0	11,9	12,4		12.5	13.0	_	10,1
	Пирогенная вода	5,2	5,2	4,9	3,2	5.	4,5	4,6	5,0	4.2	44	4.0	_	20	4.5	_	2.4
	Полукокс	67,7	8'19	8,0,	78.9	73,6	74,9	67,4	74,2	9,69	77.9	76.9		76,1	76.0	-	83,1
	Газ, потери	6,7	7,5	0'6	5,6	6,8	7,2	9,01	7,4	10,2	5. 8.	6,7	_	8,55	6,5		4,4
	теплотворная способ		,				9			- 0,00							
	ность, ккал	!	3140	i	ı	1	0992	1	1	2910	i	1	1	7690	:		ļ
	A STATE OF THE PARTY AND THE PARTY OF THE PA	THE CONTRACTOR	-	The Control of the Co	TOWNSON AND ADDRESS OF THE PARTY OF THE PART			A STATE OF THE PERSON ASSESSED.		Total Service State of the last of the las	- Charleston International		- 1			-	

Элементарный состав сланцев Ново-Семеновского месторождения, близко расположенного к району черно-затонских сланцев обнаруживает интересную особенность, заключающуюся в том, что содержание углерода в керогене не только очень постоянно для различных пластов, но также значительно ниже, чем для чернозатонских сланцев, а именно, в среднем около 59,8%. Выход смолы, считая на кероген, в среднем составляет 36,3% (среднее из 44 анализов), на сланец — 11,14%.

Кара-Тюбинское месторождение

(Казахская ССР)

Расположено в районе урочища Чингиз, Кара-Тюбинского района, к юго-востоку от г. Уральска, в малодоступной местности, вдали от жилых пунктов. Имеющиеся здесь сланиы являются островкой южной части сланцевых месторождений Заволжья. Мошность пласта сланца 0.5 м. Сланец желтовато-серого цвета, с низким удельным весом, легко делится на листочки и загорается от спички, распространяя битуминозный запах. Теплотворная способность сланца 954 ккал, содержание общей серы до 3,8%, золы 47,6%. По основным показателям он близок сланиам Ново-Семеновместорождения. CKOLO этом же месторождении найден и бурый уголь, мощностью пласта до 0,28 м.

Тюра-Тамское месторождение

(Казахская ССР)

Расположено по берегам Сыр-Дарьи к юго-востоку от Казалинска и далее вниз по реке. Сланец залегает на 5 м ниже фосфоритного горизонта. Возможно, что сланец этого месторождения тождественен с ранее описанным сланцем у ст. Ак-Джар, в 85 км от Казалинска, где он был обнаружен на протяжении 1,5 км по берегу, обладая мощностью 0,36 м. Этот сланец с теплотворной способностью 560 ккал давал 10,7% летучих, 76,6% золы.

Индерское месторождение

(Казахская ССР)

Расположено по северному берегу Индерского озера. Мощность пласта 0,5—0,75 м. Обследовано на протяжении в 1,5 км, угол падения около 35°. По свойствам аналогичен общесыртовским сланцам.

Макатское месторождение

(Казахская ССР)

Расположено к северо-востоку от Доссора и обнаружено бурением на глубине 378—453 м. Встречен один пласт, мощностью 0,6—1,8 м. Анализов не имеется. Возраст сланцев — средняя юра.

Месторождение Кой-Кара

(Казахская ССР)

Расположено в Эмбенском нефтеносном районе, по нижнему течению р. Сагиз, к западу от р. Кайнар. Месторождение относится к средней юре. Сланец в виде одного пласта, имеет мощность 1,38 м. Анализов не имеется.

Зильгитарское месторождение

(Кабардинская АССР)

Геологическим обследованием сланцы найдены в ущелье между селами Зильги и Черек-Кель. Сланцы не изучены.

Мехтыгенское месторождение

(Кабардинская АССР)

Расположено на водоразделе между реками Череком и Суканом. Общая мощность слоев сланца 2,8 м, выход летучих — 21,1%.

Суук-Ауз-Кайское месторождение (Кабардинская АССР)

Расположено у западного подножья горы Суук-Ауз-Кая, по дороге к Нальчику из Балкарин. Анализов сланцев не имеется.

Курклийское месторождение

(Дагестанская АССР)

Расположено на р. Кази-Кумухское Койсу (бассейн Сулака). Возраст сланцев нижнеюрский. Мощность сланценосной свиты 0,5 м; встречено два пласта: І мощностью 0,17 м и II — 0,20 м. Между-ними залегает слой угля 0,10—0,13 м. Анализов сланцев не имеется.

Карадагское месторождение

(Дагестанская АССР)

Наличие горючих сланцев установлено в Дагестане еще в середине прошлого столетия, но обследовано месторождение более или менее детально только в 1931 г. геологом Сафоновым, а свойства сланцев — Мешалкиным.

В Дагестане сланцы найдены: 1) в окрестностях Гуниба, на правом берегу р. Аварское Койсу, 2) по р. Карадаг.

В обоих месторождениях, являющихся частями одного и того же, сланцы залегают в виде удлиненных линз, мощностью от 0,4 до 4 м, вытянутых с северо-запада на юго-восток. Порода, включающая сланцы — серый песчаник, он же подстилает и перекрывает линзы сланца. Покрывающий песчаник вверху переходит в рухляковый известняк верхнеюрского возраста; сланец относится к келловейскому ярусу верхней юры.

Таблица 67 Технические свойства карадагских сланцев (в %)

		Į	Анализы		
	1	2	3	4	5
Влажность Зола СО2 минер. Сера орган. Смола Пирогенная вода Полукокс Газ, потери Углерод Водород Азот Кислород Теплотворная способность, ккал	4,56 59,94 0,17 5,92 3,65 85,29 4,96 2838	8,12 27,54 0,20 2,75 6,53 7,71 74,77 10,79 47,89 3,63 0,61 17,38 2,75 4734	9,22 54,12 0,17 - 7,71 4,19 78,96 8,97 - - - 2833	3,40 57,51 0,14 1,90 7,31 3,73 83,19 5,63 27,47 2,46 0,35 10,15 1,90 2922	7,09 73,04 0,18 4,66 2,65 87,17 5,33 1489

Технические свойства гунибских сланцев приведены в таблицах 67, 68 и 69. Зольность сланцев колеблется в пределах от 25,3 до 67,8%, при средней влажности 6,5, или, считая на воздушно-сухое

Элементарный состав перогена и парадатских слащев (в %)

Образец	С	н	0	N	s
2 4	66,27	5,02	24,06	0,84	3,81
	64,90	5,81	23,94	0,83	4,48

Таблица 69 Зола гунноских сланцев (средние из двух анализов) (в %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Og:A	Неопределен- ный остаток
48,98	25,79	17,49	1,84	1,7 i	4,19

вещество при 105° — зольность средняя 54,5%, теплотворная способность на сухой сланец от 1383 до 1350 ккал, на кероген — от 5524 до 7086 ккал (на условную горючую массу).

Тквибульское месторождение

(Грузинская ССР)

Тквибульское месторождение является одним из крупнейших на Кавказе, в значительных размерах содержит уголь и горючие сланцы. Месторождение разделяется на два участка: западный с новыми копями и восточный со старыми копями. В последнем эксплоатируются шахты им. Сталина и им. Ленина. Возраст месторождений — батский ярус юрской системы. Пласты на ленинском участке залегают наклонно, под углом около 25°. Под кровлей песчаника — слой угля, мощностью 2 м, затем тонкий слой углистого сланиа: далее следует: слой углистого сланца в 2,2 м, слой с линзообразными включениями углистого сланца, слой углистого сланца (два слоя вместе — до 4 м), слой угля в 4 м. Углистые сланцы относятся к смещанным, с преобладанием сапропелевого вещества. Пластовые пробы показали следующие данные (в %):

Удельный вес	1,44 1,75
Влажность	. 2,75 — 7,7
Зольность .	. 19,75 — 30,14
Смола на сухой сланец	11,29 - 20,01
Смола на сухую орг. массу	14,33 - 29,71
Сера общая.	0,69 - 1,04.

Эти данные относятся к опытам во вращающейся реторте Фишера и получены Рухадзе. Органическая масса обнаруживает колебания в элементарном составе: С — от 74,43 до 79,48, Н — от 4,12 до 7,20%. Теплотворная способность органической массы 5003 — ого $\kappa \kappa a n$. Выход полуковее — от 59,45 до 73,35% с теплотворной способностью $4837-7022~\kappa \kappa a n$.

Смола имеет удельный вес при 28° от 0.958 до 0.988, вязкость по Энглеру при 50° от 1.63 до 3.18, температура застывания $3-13^{\circ}$ выше нуля, при незначительном содержании парафина. Элементарный состав (в %): углерода — 77.35—83.86, водорода — 9.04—10.97, азота 0.59—0.72, серы 0.83—1.12, кислорода 8.4—9.97. Теплотворная способность от 9315 до 9808 ккал.

В смоле найдено фенолов 5,5—13,3%, кислот 0,19—0,47%, оснований 0,87—1,26%, асфальтенов 1,6—2,7%, парафина 0,43—0,92%. Зола сланцев представляет в основном глину.

Авализ золы (в %):

SiO,	.48,70-57,12
$Al_2\bar{O}_3$.24,34-41,35
Fe_2O_3	3,15—16,50
CaO	0,63-6,47
SO_3	0,21-2,10
MgŌ	0,23- 0,99
Щелочи	0,76- 3,52

Щелочи указаны в виде хлоридов.

Месторождение Цона-

(Грузинская ССР)

Расположено по р. Квириле, у с. Цона. Зольность сланиев 42—47%, летучих — 31—34%.

Балахтинское месторождение

(Красноярский край)

Находится в юго-восточной части Чулымо-Енисейского угольного бассейна; с севера и северо-востока граничит с отрогами Восточного Саяна, северо-западнее, западнее и южнее Кузнецкого Алатау.

Сланец залегает совместно с бурыми углями, в двух пластах, с мощностями 3,62 м и 0,60 м. Выход смолы: I пласт — 25%. II — 10,6%.

Для пункта Пашенька определены следующие данные (в 1%);

Зола .	10,40
Сера общая	0,25
Выход смолы	44,2
Пирогенная вода	8,3
Полукокс .	35,2
Газ, потери	12,3

Органическая масса содержит (в %):

Углерод	77,07
Водород	9,10
Кислород	12,53
Азот	1,02

Выход смелы на кероген около 49%.

MINIMULENCE MEFTAROWYCHUC

(Краспоярский край)

Расположено в Канском угольном бассейне, к востоку от ст. Заозерной, Красноярской ж. д. Слои сапропелитового, смешанного типа сланца заключены среди угольных пластов. Иршинский горизонт представлен 4 угольными пластами. Сланцевые слои между ними имеют мощность 0,25, 0,25 м и 0,20 м на глубине 20—30 м.

Технические свойства иршинских сланцев (в %)

Технические свойства иршинских слащев (в %)							
			Пласты	_			
	і іі ІІІ Новый						
Зола . Сера общая Смола Пирогенная вода Полукокс Газ , потери На кероген	31,41 0,69 16,40 6,93 58,10 5 57	34,28 0,65 18,40 5,78 57,00 5,82	35,38 0,65 20,20 5,54 56,70 5,16	31,86 15,95 3,26 51,30 13,65	13,62 4,87 48,00 14,13		
Смола Углерод Водород Азот Сера и кислород Теплотворная способность, ккал	25,81 72,92 7,28 1,46 18,34	29,90 74,09 7,31 1,04 17,56	32,98 73,84 6,85 1,50 18,81	23,4 72,44 7,51 1,21 19,84 4390	20,0 — — — —		

Технические свойства сланцев приведены в табл. 70.

Смола имеет уд. вес 0.9424, 9_{25} 6.23, фенолов 5.2%, оснований 3.08%, карбоновых кислот 0.50%. При перегонке до 170° получается 10% смолы, при 170— 200° —5.7%, при 200— 300° —24.6%.

Крутоголовское месторождение

(Красноярский край)

Находится к югу от ст. Ключи, Красноярской ж. д. Слою сланца залегают вместе со слоями гумусово-сапропелитовых углей, общей мощностью 5,4 м, из которых на сланцы приходится 2,5 м. Зольность 31—37%, теплотворная способность 4940—5380 ккал, серы 0,7%. Выход смолы 33—34%, воды перогенной 5,7—8,0%, полукокса 49%.

Собокалевское месторождение

(Красноярский краіі)

Расположено к востоку ст Ачинска. Слои сланца перемежаются с пластами угля—три сланцевых слоя с мощностями

Таблица 70-

0.44-0.50 м, при общей мощности 1.2-1.5 м. Глубина залегания до 160 м. По одной пробе сланец содержит 19.67 % золы (по другим данным — 24.25 %). Выход смолы 22-69 %, пирогенной воды 16.17 %, полукокса 49.82 %, газа и потерь 11.32 %.

Анализ на кероген (в %):

, ,	Первая	Вторая
	проба	проба
Углерод.	68,10	69,12
Водород.	7,86	7,92
Кислород	21,82	19,65
A30T	1,35	2,33

Выход смолы на кероген около 28%.

Установское месторождение

(Красноярский край)

Расположено к западу от г. Красноярска, у линии ж. д., по левому увалу р. Кача. Встречено два слоя сланца мощностью в 2,38 и 2,25 м. Зольность 55%. Выход смолы 7%.

Арбагарско-Халбонское месторождение

(Читинская область)

Расположено к юго-западу от Нерчинска, на левом берегу р. Шилки. Из пяти пластов сапропелита верхний имеет 2,65 м, при средних — по 1 м и нижний до 15 м (5 прослойков до глинистого сланца). Для средних пластов анализ сланцев дал (в %): золы 11,7, С — 61,87, H = 9,11, O + N = 3,02. В пересчете на органическую массу (в %): C = 82,4, H = 12,1, O + N = 5,5. При перегонке получается (в %): полукокса 28,7, летучих 71,28.

Буртинское месторождение

(Восточная Сибирь)

Расположено в верховьях р. Бурты, правого притока р. Балея. Верхним слоем месторождения является пачка гумусового угля мощностью 0,35 м, затем пачка сапропелита 0,20 м и снизу снова 0,90 м гумусового угля. Почва — бурая глина, кровля — песчаник. Зольность буртинского сапропелита 10,16%, серы 0,47%. Выход смолы 38,7%, полукокса 39,1%, на органическую массу выход смолы 43%.

Элементарный состав (в %):

	Углерод Водород	79,3 8,2
Состав золы (в %):	Бодород	0,2
	SiO.	.58,64
	Al_2O_3	.27,08
	Fe ₂ O ₃	8,43
	CaŌ Č.	7,84
	MgO	1,87
	SO ₂	1.16

Жилкинское месторождение

(Восточная Сибирь)

Расположено на правом берегу Ангары, к юго-востоку от поселка Курганиха. В массивах Толстый и Красная Гора обнару-

жены три пласта угля, из которых первый пласт не имеет рабочей мощности, второй пласт 0,36—1,0 м в верхней части содержит сапропелиты, третий пласт, мощностью 0,72—0,92 м состоит из тумусовых углей.

<u> </u>	_		_		
Технические	свойства	жилкинского	богхеда	(B	%):

Зола	18.45
Летучие .	. 56.0
Сера общая.	. 0,64
Смола	. 27,1
Пирогенная вода	5.0 5
Полукокс.	. 53.4
Газ, потери.	9,4

На кероген:

Углерод	76.75
Водород	7,72
Азот	1,37
Кислород	14,16
Смола	. 33
Теплотворная способность, ккал	8147

Калбысовское месторождение

(Красноярский край)

Расположено у разъезда Венгерка, Красноярской ж. д. Мощность угольно-сланцевой свиты до 12 м, один сланцевый слой мощностью 0,2—0,3 м. Сапропелитовый сланец имеет зольность 29%, выход смолы 29,4%, на органическую массу около 4 і%.

Касьяновское месторождение

(Иркутская область)

Расположено к юго-востоку от Черемхова. Сланец встречев здесь в виде угля сапропелитового типа. Мощность слоев 0,15—0,40 м. Сапропелитовый уголь назван Залесским «касьянитом», состав его органической массы: С—78,56%, Н—7,11%, S—2,02%, О—12,31%, N—0,66%. Золы в угле 5,05%. При перегонке уголь дает до 45% смолы. В этом же месторождении имеются угли более богатые гумусовым материалом.

Тыреть-Зиминское месторождение

(Иркутская область)

Расположено в центральной части Черемховского района по р. Оке. Сапропелитовые угли этого месторождения не выдержаны по простиранию. В одном из образцов найдено (в%): С — 77,44, Н — 7,52; N — 1,37, О — 7,97, S — 5,0, золы — 8,85, смолы — 29,2.

Уральское месторождение

(Иркутская область)

Расположено к востоку от **Калбысовского** месторождения и к югу от железной дороги. Встречен один пласт мощностью около 1 м. Здесь же имеются более мощные слои гумусово-сапропелитового сланиа.

Хахарейское месторождение

(Иркутская область)

Находится в Иркутской области у р. Ии, ст. Тулун, Восточно-Сибирской ж. д. Известны три угольных пласта, из которых верхний (родниковый), мощностью до 4,5 м, содержит пачки сапропелита и сланцев между слоями бурых углей. Средняя мощность родникового пласта 4 м, на сапропелитовые ископаемые приходится 0,70 м. Мощность прослоек от 0,17 до 0,30 м. Известны различные виды сапропелита: плотный или плита, слоистый, сланцевый и сланец. Свойства приведены в табл. 71.

Свойства хахарейских сапронелитов (в %)

Таблица 71

	Плотный Слоистый		Сланцевый		Сланец			
Зола Сера общая Смола Пирогенная вода	6,9 48,1 —	15,33 0,77 50,3 4,4 30,4 10,3	21,4 35,0	38,39 1,25 18,4 2,75 52,70 8,36	29,1 27,0 	29,69 2,04 33,58 3,3 42,90 9,18	43,9 - 10,4 - -	47,92 2,92 20,8 3,9 58,3 5,7
На кероген								
Углерод Водород Азот Смола . Теплотворная способ- ность, ккал	72,2 9,3 - 51,0	76,75 10,00 0,91 59,0 8929	76,3 8,7 — 44,0	72,63 11,68 1,82 30,0	74,5 8,6 - 37,0	77,48 9,82 1,17 48,0	69,2 6,2 18,2	72,96 9,05 1,98 40,0 8604

Черемховское месторождение (Иркутская область)

Расположено у ст. Черемхово, Восточно-Сибирской ж. д. Здесь взвестна значительная толща углей, относимых Стадниковым к бурым углям. В пределах зумпфового пласта слои угля перемежаются со слоями сланца (слои I, III, VI, VII). Органическое вещество имеет сапропелитовый характер, как это видно из табл. 72 технических свойств сланцев.

Южно-Харанорское месторождение

(Читинская область)

Расположено к юго-западу от ст. Харанор, Молотовской ж. д. Прослежено на расстоянии 1,5 км. Сланец встречен в двух пластах; суммарная мещность сланцев 10—15 м. Зольность 75—83%, выход смолы 9—10%.

	Слои							
	1	3	6	7				
Влажность Зола Сера общая . Летучих веществ Смола Пирогенная вода Полукокс Газ, потери	5,17 49,53 0,73 32,4 10,6 10,0 78,4 3,4	6,09 56,98 0,62 30,09 9,9 11,5 78,7 2,6	6 11 55,61 4,67 37,0 16,8 10,5 68,5 6,4	6,13 73,64 0,85 25,8 2,9 15,9 84,5 1,6				
На кероген Углерод Водород Азот Смола	72,05 7,71 1,66 20,0	66,37 8,26 1,27 23,0	69,05 9,60 1,00 37,0	43,83 10,58 0,76 11,0				

МЕСТОРОЖЛЕНИЯ СЛАНЦЕВ МЕЛОВОГО ВОЗРАСТА

В пределах СССР сланцы мелового возраста не пользуются заметным распространением. Месторождения известны в Забайкалье по р. Турге, в бассейне Онона и по р. Емурчен, в бассейне Витима. Ярус обоих месторождений еще не установлен.

Быркинское месторождение

(Читинская область)

Расположено к северу от ст. Харанор, Молотовской ж. д., со притоку Окона, при впадении в нее р. Бырки. Площадь обследована на 1 км². Мощность сланцевой свиты 80—100 м. Сланцы содержат 91,5—94,0% золы и дают 5,8—6,7% летучих, что составляет необыкновенно высокий выход в расчете на кероген.

Емурченское месторождение

(чтинская область)

Расположено по р. Емурчену, притоку р. Витима, у поселка Емурчен. Прослежено на 0,5 км по р. Емурчену и по р. Слюдянке — на 2 км. Суммарная мощность сланцев более 12 м, при зольности 54,5%. Теплотворная способность 3534 ккал.

месторождения сланцев третичного возраста

Третичные сланцы представлены почти всеми ярусами. Эти сланцы известны в Таджикской ССР по южным склонам Гиссарского хребта (Байсунское и другие месторождения). Мноценовые сланцы распространены в Азербайджане, но еще недостаточно изучены. Того же возраста украинские сланцы найдены в Каменец-Подольской обл. Сланцы акчагыльского яруса найдены в Куй-

оышевской оол. по р. ветлянке, притоку р. Самары. В 1атарской АССР — Юски-Текерменьское и Чершилинское месторождения, в Башкирской АССР — по р. Белой.

Каменец-Подольское месторождение

(Украинская ССР)

Расположено в окрестностях Каменец-Подольска и относится к верхнему отделу третичной системы. Площадь разведана на 2,2 км². Мощность сланценосной свиты до 54,5 м, обычная 17—22 м. Суммарная мощность сланцев около 20 м, при глубине залегания 2—30 м. Отобранные для анализа образцы едва ли соответствуют невыветрелому сланцу. Цвет сланцев от серого до темносерого, коричневатого. Твердость различна; темносерые сланцы имеют раковистый излом, остальные — расслаиваются на пластинки.

Таблица 73
Технические свойства каменец-подольских сланцев (в %)

			Анали	1351		
~	1	2	3	4	5	6
Зола с СО ₂ Зола	87,01 80,42 6,59 1,38 10,58 0,53 1,85 3,74 93,00	89,32 76,15 13,17 0,65 8,83 0,42 2,82 3,32 92,62	85,74 74,25 11,49 1,26 12,43 0,49 3,63 3,22 90,26	77,32 68,93 8,39 2,47 16,86 0,71 3,07 3,12 89,56	76,92 63,97 12,95 2,26 15,94 0,70 4,40 3,07 89,84	90,38 87,62 2,76 2,52 9,48 0,35 1,07 1,88 95,21
Газ, потери Углерод Водород Азот Теплотворная способ-	1,41 5,64 1 22 0,26	1,24 4,98 0,97 0,34	2,89 7,17 1,21 0,57	4,25 7,51 1,13 0,48	2,69 6,17 0,84 0,77	1,84 2,77 0,71 0,40
ность, ккал . На кероген	455	346	712	501	443	134
Углерод . Водород . Азот	43,34 9,39 2,00 45,27 81,44 3,82 14,24	46,62 9,08 3,18 41,12 82,9 6,55 26,40 4475	50,28 8,48 3,39 37,85 87,3 2,18 25,45	33,10 5,02 2,09 59,79 74,1 3,40 13,53 2652	27,03 3,68 3,33 65,96 69,1 1,45 19,06	28,79 7,36 4,16 59,69 98,93 1,34 11,12 1393

Примечание: 1—средняя проба из шурфа, 2—желтовато-белый сланец, 3—серовато-коричневый сланец, 4—серый сланец, 5—серовато-зеленый сланец, 6—темносерый сланец.

По другим данным, относящимся может оыть к свемым ооразцам, зольность определяется в 66,9—74,8%, теплотворная способность до 1230 ккал, выход смолы 0,9—5,8% (1931 г.).

Чрезвычайно высокий выход летучих по Муку (считая на кероген до 99%) и содержание углерода, падающее до 27—28% на кероген, внушает сомнение в точности анализов, так как содержание углерода во всех образцах значительно ниже, чем в клетчатке. С другой стороны, низкое содержание углерода в других третичных сланцах, например юски-текерменьских (48,2%) или шешминских (32—37%), позволяет считать низкое содержание характерным для третичных сланцев.

Богатовское месторождение

(Куйбышевская область)

Расположено к востоку от г. Куйбышева. Относится к акчагыльскому ярусу. Сланец залегает в виде одного пласта, мощностью около 1 м на глубине 22 м. Зольность сланца 27,32%, теплотворная способность 4055 ккал, летучих веществ 52,85%. Сланец предположительно относится к смешанному типу.

Ветлянское месторождение

(Куйбышевская область)

Расположено в толще акчагыльских глин по р. Ветлянке, левому притоку р. Самары. Сланец черного двета, с мощностью в 4—5 м (Розанов). Подобные же глинистые породы, богатые органическим веществом, встречены по р. Кундурге у д. Кривоозерихи.

Черемшанское месторождение

(Татарская АССР)

Расположено в верховьях р. Черемшанка (левый приток Волги) у д. Баландаевой. Сланец залегает среди серых глин, мощность слоя до 1 м. По возрасту сланец относится к акчагылу. Зольность 32,8%, потеря при прокаливании 52,2% и вода 15%. В другом образчике золы оказалось 38%.

Юски-Текерменьское месторождение

(Татарская АССР)

Месторождение находится на левом берегу Камы, недалеко от г. Мензелинска и с. Челны, к юго-западу от д. Юски-Текермень. Относится к акчагыльскому ярусу третичной системы. Сланец залегает на глубине 4—14 м в двух пластах, мощностями 0,35 и 0,55 м. Залежь имеет линзообразный характер. Зольность по единичным анализам 6 и 11—17%. Содержание углерода 48,2%, всдорода 4,4%, так что сланец следует рассматривать как иско-

паемый молодой торф или сапропель. Элементарный анализ одного образца с 6% золы в расчете на беззольное вещество дал (в %):

Углерод	.46,2
Водород	6,7
Азот .	0,7
Кислород	.46,4

Сланцы Юски-Текерменьского месторождения известны с 1874 г. Долгое время их считали торфом или даже каменным зуглем.

Чершилинское месторождение

(Татарская АССР)

Расположено в районе д. Чершилы, к юго-западу от Юски-Текерменьского месторождения, на водоразделе рек Букла и Чершила. Возраст — акчагыльский; в свите три пласта с мощностями: I — 0,05—0,25; II — 0,25—0,80 и III — 0,15—0,60 м. Глубина залегания до кровли первого пласта 3,5—9 м. Анализов нет.

Шешминское месторождение

(Татарская АССР)

Находится в системе р. М. Толкиш (левый приток Шешмы, впадающий в Каму выше г. Чистополя) и по р. Каргалке. Относится к акчагыльскому ярусу. Сланец встречен в виде одного пласта, мощностью 0,13—0,70 м и отдельными гнездами. Зольность 9,4—22%; выход летучих 46—53,4%, углерода 31,9—37,2%. У с. Токмаклы также встречен сланец того же возраста, бурочерного цвета, темнеющего при высыхании. Этот сланец дал 12,48% золы, 35,82% полукокса, 50,35% летучих. Содержание серы 1,35%.

Ардживахинское месторождение

(Грозненская область)

Расположено по р. Хулхулау, к югу от ст. Гудермес. Относится к сарматскому ярусу третичной системы. Сланец встречен в виде трех пластов с мощностями 0,71, 0,09 и 0,18 м. Аналитических данных нет.

Мусселимское месторождение

(Дагестанская АССР)

В районе Буйнакска, у селенья Мусселим-аул, на левом берегу р. Буглен встречен один пласт сланца мощностью 0,70 м. Вместе со сланцем встречаются линзы бурого угля малой мощности. Аналитических данных нет.

Месторождения сланцев в Азербайджанской ССР

Месторождения практически еще совершенно не изучены, хотя здесь имеется довольно большое число сланцев в поверхностном залегании. Сланцы представлены как битуминозными разновидностями, так и типичными керогеновыми, не содержащими экстрак-

тивных веществ. Сланцы Азербайджана исследованы крайне поверхностно, геологическая обстановка почти не отражена в литературе. Анализировались случайные пробы, возможно выветрелые; из-за этого в анализах часто между теплотворной способностью и количеством летучих нет взаимосвязи.

Сланцы найдены в нижеследующих пунктах.

Бинагады. Здесь найдены листоватые сланцы в диатомовой свите. Частично сланцы представлены плотными серыми глинистыми разновидностями. Содержание серы 9,7%. Выход смолы на сланец от 0,8 до 16%. Анализировано семнадцать образцов, теплотворная способность от 610 ккал (смолы 2%) до 2398 ккал (смолы 16%). Летучих от 8,8 до 39,15%.

Хурдалан (Зигиль-Пири). Сланец листоватый, темносерого цвета, часто с примазками нефти. Выход смолы—16%, теплотворная способность от 231 (5,5% смолы) до 2987 ккал (смолы 11%). В то же время сланец, дающий 14% смолы, обладает теплотворной способностью всего 888 ккал. Поэтому аналитический материал не внушает доверия. Количество летучих от 13,6 до 38,2%.

Масазыр. Сланцы обнаружены на северном крыле складки, у селенья Масазыр, в диатомовой свите. Сланцы светложелтого цвета.

Яшма — Насосная. Сланцы серовато-зеленого цвета найдены в коунской свите между указанными станциями. Строение сланцев листоватое. Выход смолы 3—16%, калорийность 208—240 ккал, летучих от 9 до 28%.

В Исмайлинском районе у ст. Диалы найдены сланцы темносерого пвета, глинистые и песчано-глинистые, твердые и хорошо горящие. Выход смолы 1,5—14% (18 проб), уд. вес смолы 0,933—0,984. Теплотворная способность 999—3765 ккал, летучих 18—28,7%.

В Кубинском районе сланцы листоватые темносерого цвета. В пяти исследованных образцах смолы найдено 2,7—8%, уд. вес смолы 0,931—0,963. Теплотворная способность 1229—1900 ккал. Летучих от 7,7 до 20,6%.

Кабристанские месторождения. Сланцы из Дженги и кишлака Ала обладают теплотворной способностью 3969—4029 ккал. Здесь же (Саратыш) найдены асфальты и алевролиты, пропитанные нефтью. Пятнадцать исследованных образцов не сопровождаются указаниями пункта взятия пробы. Выход смолы 6—18%, уд. вес смолы 0,900—0,990, теплотворная способность 458—4029 ккал, летучих 15—31%.

Корак-Чайское месторождение

Сланец найден в райове Кировабада, по правому берегу р. Корак-Чай и правому притоку Куры. Сланец, по отрывочным данным, содержит 55% золы, дает 22% летучих и полукокса с 23% углерода.

Мигри-Чайское месторождение

(Армянская ССР)

Сланец плиоценового возраста найден среди углекислых сланцев по р. Мигри-Чай (левый приток Аракса). Миоценовый сланец встречен у селений Мигри, Тей, Лишк, Банавша, Пушк. Здесь найдено три пласта сланца, с мощностями 0,09—0,45 м при поверхностном залегании. Зольность от 32 до 51%, летучих 21—67,5%, смолы 7%. Углерода в полукоксе 20—31%. Повидимому, оба сланца смешанного типа.

Охлебининское месторождение

(Башкирская АССР)

Расположено в окрестностях с. Охлебинино по р. Белой. Сланцы встречены шурфами под белыми огнеупорными глинами на глубине 8 м.

Сланец содержит: 9,4%. влаги, 30,76% летучих, 0,40% минеральной углекислоты и 49,66% золы. Выход смолы 7—8%.

Атасевское месторождение

(Башкирская АССР)

Расположено на р. Белой в окрестностях д. Атасевой, у северо-западной границы Башкирской АССР. Относится к неогену. Аналитических данных нет. Видимая мощность 0,5 м.

Байхожанское месторождение

(Казахская ССР)

Расположено в Казалинском районе, Кзыл-Ординской области. Разведан только небольной участок. Месторождение приурочено к синклинальной складке. Сланцы относятся к эоценовому возрасту.

Технические свойства сланцев и запасы их известны лишь приблизительно: зольность сланцев достигает 67%, при 12% летучих и теплотворной способности 1708 ккал.

Гисарское месторождение

. (Гаджикская ССР)

Расположено по южному склону Гиссарского хребта, к западу от Сталинабада и к северу от кишлака Камбар. По возрасту относится к нижнему эоцену. Сланец встречен на поверхности в виде одного пласта мощностью 0,7 м, зольность 34,9—35,1%, летучих — 21,0%, серы — 1,71%.

Терегли-Таусское месторождение

(Таджикская ССР)

Расположено в пределах Таджикской ССР и относится к обширной сланценосной области, включающей Байсун-Тау, Такарлык-Астан, Уч-Кызыл, Камбар, Хочильор, Терегли-Тау и Гарауты и склоны Гиссарского хребта. Все эти месторождения относятся к сузакскому ярусу эоцена. Как в случае байсунских сланцев, мошность выдержана на значительных протяжениях, в среднем от 0,4 м до 0,7 м.

Месторождение Терегли-Тау находится к юго-востоку от Курган-Тюбе. Мощность сланцевой пачки от 0,5 м до 0,6 м; и почве и кровле находится темносерая известковистая глина. Пласт сланца прослежен на 25 км. Сланец черного матового цвета, при высыхании буреет и раскалывается на тонкие пластинки.

В техническом отношении сланец исследован недостаточно.

Содержание влаги в исследованном образце — 3,43%, золы 77,11%, минеральной углекислоты 3,85%, теплотворная способность 1525 ккал.

Элементарный состав керогена (в %):

Углерод . 1	. 66,45
Водород	7,81
Азот	2,39
Кислород и сера .	23,1 5
Бензол экстрагирует	1,1

При перегонке по Фишеру получено (в %):

Смола	6,6
Вода	. 4,9
Полукокс	85,8
Газ.	2,6

Для другой пробы найдено (в %):

Зола	. 66,6
Минеральная углекислота	4,39
Выход смолы	. 13,5
Теплотворная способность, ккал	3113

Байсунское месторождение

(Узбекская ССР)

Расположено в Узбекской ССР, в Байсунском районе, к югу от г. Самарканда и к северу от Термеза, на р. Аму-Дарье, на отрогах Гиссарского хребта. Ближайшая ж.-д. станция Шурчи находятся в 65 км. В соседнем Ширабадском районе также отмечены сланцы, но здесь они не выходят на дневную поверхность. В Байсунском же районе выходы на дневную поверхность отмечены на протяжении более 40 км. Разведочные работы вскрыли шурфами и штольнями пласт горючего сланца на трех участках:

- возле горы Ак-Чагаты, мощность 0,65—0,70 м;
- 2) возле кишлака Дербент, мощность 0,54-0,72 м;
- 3) возле Сай Аман Хана.

Весь район орошается реками Ширабад-Дарья, Карлюк, Сангардак-Дарья, Тупаланг-Дарья, Гулли-Об и Обизаранг.

Горючие сланцы по геологическому возрасту относятся к сузакскому ярусу эоцена. Этот горизонт сложен в Байсунском месторождении следующими породами:

- а) голубовато-серая известковистая глина с большим содержанием осерненных железистых глин, мощность 9 м;
- 6) темносерая глина, оскольчатая с включением пирита, мощность 19 M;
- в) горючий сланец, в свежем изломо черный, с раковистым изломом, местами со смолистым блеском, плотный; содержит остатки рыб, мощность 0,80 ж;
 - г) голубовато-серая глина, мощность около 5 м:

 ∂) зеленовато-серая глина, известковистая, местами песчаная, мощность около 37 m.

Глубже продолжаются отложения глин без сланцев. Характер организмов не оставляет сомнений в морском происхождении осадков, включая сюда и сланцы.

Байсунские сланцы по внешнему виду плитчатые, черного цвета, по трешинам напластования замечается часто гипс. Под микроскопом заметны включения фораминифер и обычные для многих сланцев прослои органического вещества красно-бурого цвета.

Технический анализ сланцев показывает довольно высокое качество их: средняя теплотворная способность 2960 ккал.

Выход смолы на сланец в среднем от 11,5 до 15,6%. Мощность пласта от 0,45 до 0,95 м. Данные табл. 74 показывают также значительную однородность сланцев на опробованных участках. Состав керогена и золы приведен в табл. 75, 76, и 77.

Таблица 74
Технические свойства байсунских сланцев (в %)

		Штольни							
-		9	13	14	15	16	17	18	19
D.			<u> </u>	105	5.05	0.00	4.50	2 22	
Влажность	i	3,29	3,52	4,25	5,25	3,39	4,63	3,67	4,15
Зола с CO ₂ .	-	58,33	60,63	63,19	70,03	66,19	65,70	63,31	63,76
Зола без CO ₂	- 1	51,49	54,00	56,36	64,80	54,95	61,20	56,92	55,72
СО2 минер.		6,84	6,63	6,83	5,23	11,24	4,50	6,39	8,04
Сера общая		5,21	4,61	4,96	3,17	4,38	4,19	4,84	5,10
Смола	. 1	15,61	13,64	11,94	9,32	12,11	11,54	12,06	12,79
Вода подсмольная		3,31	3,19	2,86	3,87	3,27	4,01	3,34	3,03
Полукокс`		73,52	77,43	78,00	82,46	79,13	79,71	78,24	78,65
Газ, потери		7.56	5.74	7,15	4,35	5,49	4.74	6,30	5,53
Углерод.		29,23	27,08	25,36	19,40	23,49	23,48	24,70	25,00
Водород.	•	3,53	3,13	2,85	2,32	2,44	2,74	2,96	3,02
Азот	٠,	0,84	1,01	0,84	0,70	0,86	0,85	0,81	0,80
Сера, кислород Теплотворная способ		8,07	8,15	7,76	7,57	7,02	7,23	8,35	7,42
ность, ккал	,-	3562	3086	2938	-	2650	2672	2900	2930

Таблица 75 Свойства керогена байсунских сланцев (в %)

	Штольни								
	9	.13	14	15	16	17	18	19	Сред- нее
Углерод Водород Азот Сера + кислород Смола Теплотворная спо- собность, ккал	70,15 8,47 2,02 19,36 37,45 8548	68,78 7,95 2,57 20,70 34,65 7838	68,89 7,74 2,28 21,08 32,57 7982	64,73 7,74 2,34 25,19 31,10	69,47 7,22 2,24 20,77 35,82 7837	68,45 7,99 2,47 21,09 33,64 7790	67,32 8,07 2,21 22,40 32,87 7904	68,98 8,33 2,21 20,48 35,29 8085	68,81 7,97 2,33 20,64 34,00

SiO ₃	. Fe ₂ O ₈	Al ₂ O ₃	ÇaO	MgO	so,	R ₂ O
34,07	11,21 12,98	15,21	23,11	1,84	12,65	1,91
34,50		10,20	22,95	2,30	12,30	4,77

Таблица 77

Распределение типов ссры в байсунских сландах (отнесено к общему содержанию серы, принятой за 100%)

	Сера						
Штольни : №№	Общая	Сульфатная	Пиритная	Органическая			
9 9 18	5,21 1,58 4,84	2,30 68.94 1,86	66,80 15,19 64,67	30,90 15,82 33,47			

Каратагское месторождение

(Узбекская ССР)

Расположено в районе Шахринауз, к северу от кишлака Камбор.

Сланцы относятся к эоценовому возрасту и сопровождаются

фосфоритовыми залежами. Мощность пласта 0,7 м.

Судя по результатам петрографического исследования, сланед представляет собою растительный детрит со включениями пирита. Зольность сланца около 35%.

Караутинское месторождение

(Узбекская ССР)

Расположено в Шаартузском районе к северо-востоку от Микоян-Абада и к северо-западу от с. Джиликуль, по западному склону хребта Ак-Тау. Сланцы черного цвета, раскалываются на плитки. Возраст предположительно эоценовый.

Исследованы сланцы недостаточно: количество золы 53%, СО2 минеральной 8,75%.

Сукайтинское месторождение (Узбекская ССР)

Расположено в Узбекской ССР, в Керминенском районе, к югу от ст. Кермине, Ашхабадской ж. д., к западу от г. Самарканда.

Горючие сланцы встречены под аллювиальными отложениями на дне долины у кишлака Сукайты. Предположительно сланцы относятся к эоценовому возрасту. Дстальной разведки не производилось, и горючие сланцы практически не исследованы. Судя по образцам, взятым из отвалов, зольность сланцев невелика: от 30 до 31%, содержание серы до 2,2%. При перетопке по Фишеру по-

лучается смолы 23%, пирогенном и гигроскопическом воды 9,0%, полукокса 58,3% и газа с потерями 9,1%.

месторождения четвертичных сланцев

Под четвертичными сланцами подразумеваются отложения органического вещества в водоемах или в бывших водоемах до и после ледникового периода. Известно лишь ограниченное число четвертичных месторождений сланцев, но не потому, что в более древние периоды существовали какие-то благоприятные условия, не сохранившиеся в наше время, а потому, что во многих случаях четвертичные водоемы сохранились до нашего времени и отложения этих водоемов называются сапропелями и их разновидностями.

С этой точки зрения сланцами четвертичного периода следует считать все сапропели, но мы выделяем ископаемые формы от тех, в которых процесс формирования залежей еще не закончился.

Все четвертичные сапропели отличаются очень высоким содержанием кислорода и азота, низким содержанием углерода, обычно не выше 55%. При перегонке получается мало смолы (до 16%), очень много подсмольной воды и газа, состоящего почти исключительно из углекислоты.

Месторождение Большая Кощь

(Калининская область)

Расположено недалеко от р. Волги, к юго-востоку от Селижарова. Мощность сланцевой свиты достигает 1,4 м, сланец выражен одним пластом, залегающим на глубине 6,5 м. На глубине 1 м, над кровлей сланцевого пласта, залегает слой торфа в 0,55 м. Анализов не имеется.

Корчевское месторождение

(Калининская область)

Месторождение расположено на левом берегу речки Бабельки, левого притока Волги, в районе ст. Завидово, Октябрьской ж. д. Возраст сапропеля ориентировочно постилиоденовый. Сапропель находится под слоем растительной почвы (0,25 м), под которой залегает слой песков, мощностью 1,05 м, затем слой различных глин в 0,7 м. Под глинами расположен небольшой слой торфа в 0,35 м и наконец, еще ниже — слой зеленовато-серого сапропеля мощностью в 2,37 м, под которым находится плотный сапропель с примесью глины, мощностью до 0,75 м. Перекрытие сапропеля торфом, наличие надвигов и песчаных ледниковых карманов позволяет рассматривать отложения сапропеля как результат донного отложения органического материала в заросшем и высохнувшем впоследствии небольшом ледниковом озере.

При перегонке сухого вещества сапропеля получено 22—23% летучих и 76—77% полукокса. Содержание органического вещества от 31 до 41%, золы 59—69%. Выход смолы 8—11%, содержание углерода в сапропеле: 7,55—19,70%.

Эти данные относятся к лучшим образцам, другие дают истучих гораздо меньше (6—7%).

Часть II ГЕНЕЗИС И ХИМИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

V. ГЕНЕЗИС САПРОПЕЛИТОВЫХ СЛАНЦЕВ

Общий вопрос о генезисе сланцев удобнее всего разрешать в порядке постановки отдельных проблем, из которых важнейшими являются: 1) возраст сланцев, 2) природа исходного материала, 3) механизм аккумулирования его в природе, 4) характер тех первичных изменений, которые переводят сапропель в последующие формы его превращений. Все эти явления осложняются параллельными или вторичными процессами, вроде приноса в аккумулированный сапропелевый материал остатков наземной растительности, минеральных ингредиентов и т. п.

Не все моменты образования сланцев одинаково полно остощаются теми или иными гипотезами кое-что еще не ясно. Во всяком случае, постадийное изучение процесса дает наиболее логическую сумму наших сведений по всему вопросу в целом.

возраст сланцев

Целый ряд признаков геологического характера во всех без исключения случаях говорит в пользу водного происхождения сапропелитовых ископаемых вообще и сланцев в частности. Постоянное нахождение в сланцах отпечатков организмов, не только определяющих геологический возраст сланцев, но часто связывающих отдельные месторождения сланцев глинами и известняками, не только указывает на водное происхождение, но часто позволяет составить представление относительно орографических условий аккумулирования исходного материала.

Если подразумевать под сланцами морфологически аналогичные образования, различающиеся только процентным содержанием минеральных примесей или углерода в керогене, то следует признать, что исходный материал сланцев мог аккумулироваться и действительно аккумулировался во все геологические эпохи, для которых необходимо допустить существование жизни, начиная с кембрия до наших дней. Сам по себе геологический возраст не является решающим фактором в отношении масштабов аккумулирования исходного материала сланцев. Далее увидим, что он не влияет также и на состав органического вещества сланцев. Однако, геологический возраст позволяет уточнить природу исходного материала или во всяком случае решить вопрос относительно роли животных и растительных организмов. В кембрии главной ареной биологиче-

ского прогресса живого вещества являлось море. Никаких достоверных признаков существования наземной жизни в кембрии еще нет. Только в силуре появляются первые указания на наземную растительность — псилофиты и наземный животный мир — различные членистоногие. И те и другие известны лишь из отложений верхнего силура и по образу жизни все еще тесно связаны с водной средой, выходцами которой они являлись. По сравнению с наземной жизнью жизнь водных бассейнов в эти эпохи была уже достаточно разнообразна. Если все-таки встречаются мощные скопления органических остатков в нижнем силуре, то, очевидно, мы не можем приписать их несуществовавшей тогда наземной флоре. В кембрии известны лишь низшие сине-зеленые водоросли Marpolia spissa, Newlandia, Camasia и другие. В силуре особенно известна водоросль того же типа Gloeocapsamorpha, напоминающая современные виды Gloeocapsa пресных вод. Эти мелкие организмы составляли целые колонии из гроздевидно соединенных клеток со слизистой оболочкой. В девоне и позднейших эпохах и наземная и водная жизнь достигает таких богатых форм развития, что геология уже не может дать ответа на вопрос о принципиальном характере того органического вещества, которое некогда образовало мощные скопления, дошедшие до нашего времени в виде различных органических ископаемых. Вопрос решается морфологическим изучением остатков как самого органического вещества, так и сопровождающих его окаменелостей, и решается он неизменно в пользу водного происхождения.

«Все живое имеет конец. Где много жизни, там много и смерти, потому что за жизнь платят смертью» (Блюммер). Здесь нет возможности подробно рассматривать вопрос об объеме этой жизни в минувшие эпохи. Несомненно, на заре жизни объем ее был невелик, но невозможно указать, в какой период истории земли живое вещество достигло равновесия с мертвой природой. Возможно, что это равновесие наступило уже очень давно и регулировалось условиями наличия и потребления нужных элементов, борьбы за условия жизни и самое существование и т. д. Если это так, то новые объемы жизни должны были развиваться за счет старых, и минеральные вещества включались в круговорот жизни лишь постольку, поскольку всегда существовала и существует надобность в компенсации жизненно важных элементов, возвращающихся снова в мертвую природу в виде карбонатов или временно выбывающих из круговорота живого вещества (углекислота, метан).

Геологическим возрастом не характеризуется кероген сланца. Многие третичные сланцы, например сланцы Колорадо, являются более богатыми не только в смысле содержания керогена, но и в смысле выхода смолы на чистый кероген. С другой стороны, древние сланцы часто оказываются в этих отношениях менее ценными. В одном и том же месторождении верхние слои сланца могут принадлежать более молодым, но смежным возрастам, например в Кендерлыке, где сланцы из верхнего карбона сменяются пермскими. В этих случаях, как и в случаях одинакового возраста, в значительной толще несомненно имеется ясное доказательство по-

стоянного режима накопления исходного материала. В других случаях, когда отложения, включающие сланец, относятся к несмеж-(Бразилия), случайное совпадение возрастам имеется месторождений генетически ничем не связанных сланцев. В большинстве случаев в геологически однородных комплексах кероген сланцев разнится лишь незначительно, причем эта разница может и не иметь последовательного характера, например, по содержанию углерода. В других случаях (Кендерлык), принадлежность разным возрастам сказывается в некотором изменении состава керогена. Особенно большие различия приходятся на случай географического совмещения генетически между собой не связанных месторождений (третичные и юрские сланцы Заволжья).

Главные месторождения сланцев по геологическому возрасту

Кембрий. Новый Брауншвейг в Канаде. Достоверных данных нет. Силур. Эстонская ССР, Гдов и Чудово. Диктионемовые сланцы.

Девон. Укта, р. Ижма, Лемеза на Южном Урале, Охайо, Кентукки. Запад-

ная Вирджиния и восточный Нью-Йорк в США. Мекензи в Канаде.

Карбон и пермь. Р. Лемеза на Южном Урале, р. Инзер. Кендерлык (верхний карбон и пермь). В Канаде: Нов. Шотландия (стелларит), Пикту, Квебек Нов. Брауншвейг, Нью-Фаундленд. Монтана в США (Дилль, Диллон). Бразилия (Мараньао). В Австралии: Тасмания (тасманит по р. Мерсей), Новая Зеландия (Монгонуи, Каикора). Нов. Южи. Уэльс. (Грета и Клайд). Во Франции: Отэн, Аллир, Берт, Бланзи, Крезо, Бриэ. В Испании: Педро Мартинец. Рубиелос де Мора. В Англии: Шотландия; Мансфельд в Германии и Вейссиг в Саксонии.

Триас. Тироль по р. Инн.

Юра. Многочисленные месторождения Поволжья и Заволжья. В Англии: Норфольк, Шотландия (Кимеридж).

Мел. Р. Турга в восточном Забайкалье. Сирия. Канада (Саскачеван, Пор-

купайн). Трентино в Италии (Сан Ремедио).

Третичные отложения. Калининская область. Сапропели многих ископаемых озер. В США: Юта, Уайоминг, Монтана (Биверхий), Западная Вирджиния (Мюдди Крик), Невада (Элько, Қарлин), Колорадо (Гарфильд), Уинта, Юта, В Бразилии: Алагоас, Бахия, Қамарагибе. В Австралии: Куинсленд (Кертис: Бэффль, Крик, Дуаринга). В Азии: Фушун в Манчжурии. Бирма и Сиам.

ИСХОДНЫЙ МАТЕРИАЛ САПРОПЕЛЕЙ

Одно довольно универсальное и принципиально важное обстоятельство обращает на себя внимание при исследовании условий образования скоплений сапропеля и сланцев. Во всех случаях, когда возможна точная диагностика, аккумулирование исходного материала сланцев и сапропелей приурочено к сравнительно мелководным бассейнам как пресноводным, так и морским, с отметкой глубины едва ли больше 300 м, часто гораздо меньше. Остатки организмов, встречающиеся в отложениях сланцев в настоящее время, живут на глубинах не свыше 200 м и относятся к таким стеногалинным формам как морские ежи, аммониты, белемниты и т. п. Аккумулирование исходного материала ограничивалось сравнительно узкими прибрежными зонами, шельфами материков той или иной эпохи, проливами, заливами, лагунами или отмелями. В наше время морской сапропель отлагается именно в подобных условиях. Это весьма важное обстоятельство, так как оно позволяет уточнить природу

начальных организмов, с одной стороны, а с другой — дост основоние к постановке вопроса об участии наземной растительности в виде детрита в построении массы исходного материала сланцев.

Водная среда, лишенная резких температурных колебаний, способствовала продолжительному сохранению первичных форм жизни. Но в мелководных бассейнах и на суше все это происходило иначе. Низшие организмы кембрия, силура и девона еще и в наше время, спустя по крайней мере 250 млн. лет, представлены аналогичными или близкими формами с теми же функциями. Таковы сине-зеленые, красные и другие водоросли. Плеченогие Lingula и Discina без заметных изменений сохранились до наших дней со времени кембрия.

Чем проще организм, тем менее существенны для него изменения условий существования, тем устойчивее его первоначальные формы. Поэтому мы имеем все основания экстраполировать современные биологические процессы водоемов в весьма отдаленные эпохи, во всяком случае, в отношении простейших организмов. Нет также ни малейших оснований считать, что самый состав живого вещества доисторических и современных организмов носил какие-либо отличия. Поэтому если мы и не можем воссоздать картину аккумулирования исходного материала сапропелитов в минувшие эпохи, если мы не можем точно определить его элементарный и групповой состав путем непосредственных наблюдений, то, во всяком случае, можем использовать многообещающий и законный в данном случае прием аналогии. Для этого следует изучить механизм и материал образования современного сапропеля частично в пресноводных бассейнах.

По этому поводу требуются однако дополнительные разъяснения. Надо отличать, прежде всего, случай накопления органического материала в прибрежных или лагунных частях соленых морей и случай, когда этот материал накоплялся в континентальных водных пространствах как соленых, так и пресных. Если не может быть сомнений в том, что силурийские кукерские и волжские юрские сланцы относятся к первому случаю, то другие образовались в обстановке второго случая: таковы переслаивающиеся с углями сибирские и кендерлыкские сланцы. Не имеется данных проводить какое-либо глубокое различие в элементарном составе морских и континентальных организмов, которые могли бы образовать в будущем кероген сланцев. Но зато в случае континентального происхождения сланцев необходимо предусматривать возможность значительного засорения аккумулированного животного материала растительным. Поэтому континентальные сланцы содержат относительно меньше водорода, т. е. содержат более заметную часть гумусового материала. Они также несколько иначе ведут себя при перегонке. Возможны, конечно, и промежуточные формы, к которым относятся некоторые юрские сланды. Короче говоря, необходимо иметь в виду фациальные различия сланцев одного и того же бассейна, в основе которых лежит различие в биоценозе данного водоема по его простиранию.

Очень сложен вопрос о характере тех водоемов, в которых отлагался исходный материал сапропелей. Существует опасение, что

распространенная вленід ца эта аодосмы, как на лагуны или вообще изолированные участки подной поверхности, несколько суживает круг тех водоемов, в которых отлагался сапропель. Юрские сланцы даже одного и того же яруса часто занимают площадь во много тысяч квадратных километров и в этом случае или надо отказаться от лагунного характера первоначальных местонакоплений органического материала, или предполагать, что древнее юрское море представляло собой какой-то сложный архипелаг из суши и множества лагун. Островной характер юрских сланцев, однако, не всегда можно объяснять явлениями последующего разрушения первоначально монолитной площади отложенного органического материала. Юрское море в основном сохранило в меловой период первоначальные очертания и поэтому не видно оснований предполагать в нем преобладание лагунного карактера. Даже если предположить, как это делает Залесский, возможность переноса органического материала течениями на сравнительно отдаленные от берегов расстояния, то все же трудно видеть в этом основную причину масштабов распространения сланцев одного возраста. Кассин полагает поэтому, что органический материал мог отлагаться и в открытом море на неглубоких местах и в очень больших заливах, вроде, например, Рижского или Кара-Бугаза и т. п. Розанов тоже считает, что исходный материал мог отлагаться в открытом море на некотором расстоянии от берегов, на поверхности подводных полей, покрытых, может быть, местами зарослями водорослей (фукоидов) и служивших местом обитания многочисленной фауны моллюсков и других мелких животных организмов, что в свою очередь привлекало аммонитов и рыб. К сожалению, современные наблюдения над характером донных осадков открытых морей, даже в Саргассовом море, не дают положительных указаний на возможность аккумулирования в этих условиях сколько-нибудь значительных количеств органического материала, так что лагунная гипотеза остается в силе, хотя несомненно нуждается в поправках и дополнениях. Часто в сланцевых месторождениях гумусовый материал обособляется в виде отдельных слоев гумусовых углей (например, в Кендерлыке), и тогда следует допускать местное нарушение общего режима накопления будущего керогена в силу изменившихся пространственных отношений суши и моря. Это хофощо увязывается с лагунной гипотезой, потому что подобное предположение, очевидно, должно быть построено на изменчивости береговой линии в связи с положительной или отрицательной трансгрессией моря и в повторяемости этого явления. Переслаивачие сланцев глинами, практически лишенными органического материала, также подтверждается явлениями трансгрессии моря, прежде всего выражавшейся в изменениях очертании именно наиболее мелких прибрежных участков. Сюда же надо отнести и явление неоднородности керогена сланцев одного и того же возраста и прежде всего засоренность чисто сапропелевого материала гумусовым.

Потопье отрицает возможность отложения органического материала по дис морей, указывая что пи в мелких, ни в более или ме-

нее глубоких морях, за исключением, конечно, абиссальных глубин, нет вполне анаэробной среды.

Биолога, конечно, больше всего должны интересовать виды организмов, принимающих участие в образовании сапропеля. Химика больше интересует состав этих организмов.

Разнообразны формы организмов, но не их состав. Формы могут быть различны в водоемах северных широт и под тропиками, но эти различия практически сводятся к нулю, как только дело касается состава.

Водные организмы представлены различными классами. Одни относятся к плавающим формам, другие обитают на дне, существование третьих связано с берегом и атмосферой, четвертые не нуждаются в кислороде воздуха. Но все организмы рано или поздно умирают и в дальнейшем или становятся пищей других видов или постепенно разлагаются за счет абиогенных реакций. В водоемах обитают различные виды диатомовых в дорослей (Cocconeis, Epithemia): сине-зеленые водоросли (Nostog Rivularia), ползающие в остатках детрита амебы, корненожки (Arcella, Difjlugia), многоклеточные организмы — кольчатые малощетинковые черви наиды, коловратки (Asplancha, Triarthura, Synchneta), мелкие рачки-остракоды и филлоподы, личинки ручейников (Рhry-"genala, Limnophilus), дафини (Daphne, Bosmina), кладоцеры, очень многие виды копепод (Diaptomus, Cyclops). Наконец, можно еще отметить присутствие высокоорганизованных животных, вгоде личинок комаров (Chironomus), червей (Tubifex, Planorbis). По берегам водоемов значительную роль могут играть высшие растения, доставляющие вместе с детритом наземной растительности основную массу клетчатки, пентозанов и лигнина. К числу этих растений относятся тростники (Phragmites), явощи (Equisetum), рогозы (Typhe), водяные лилии (Nymphea, Nuphar), рдесты (Fotamogeton) и многие другие.

В сделанном перечислении фигурируют пресноводные организмы, тогда как в образовании сланцев, особенно не континентальных, принимали участие, конечно, организмы морского типа. Тем не менее, приведенные примеры, взятые из непосредственных наблюдений, могут быть распространены и на условия морского образования сапропелей, потому что в основной бесформенной массе керогена сланца неоднократно находились остатки пыльцы, обрывфораминифер, личинки насекомых, ков древесины, раковины остатки членистых червей, фекальные массы и т. п. материал, характеризующий пресноводные сапропели. Надо особенно подчеркнуть неправильность широко распространенного мнения о том, что сине-зеленые водоросли или пыльца или какие бы то ни было другие обганизованные вещества составляют основную массу керогена. Все они являются лишь примесью, значение которой носит, главным образом, диагностический характер. Эти примеси пережили превращения главной массы органического вещества, окончательно потерявшей структуру, массы физически однородной, характеризующей не вид и не форму организма, а его химический состав, близкий для всех видов живых веществ.

140

После смерти органический материал или разрушается в результате окисления или претерпевает иные изменения в анаэробной среде, способствующей длительному сохранению органических остатков. Последнее условие всегда налицо в тех водоемах, в которых отсутствуют вертикальные и горизонтальные перемещения масс воды, несущих растворенный кислород атмосферы. замкнутые бассейны, лонные впадины ---Спокойные волы. все это создает необходимые предпосылки для отсутствия кислородного обмена и в этих именно водоемах возможно накопление сильно разрушенного, измененного остатка организмов. Здесь на дно постепенно осаждается так называемый пелоген в виде клочковатой, часто клопьевидной массы темного цвета коллоидальной структуры. В пелогене уже практически незаметны форменные остатки исходного материала, но попадаются вовлеченные в его массу те или иные организмы, раковины, кости рыб и т. п. вещества, заносимые в пелоген механически и не обязательно принимающие участие в формировании массы пелогена. Пелоген еще не связанная масса, способная к перемещению с одного места на другое. По мере накопления пелогена, он, во-первых, уплотняется в сплошную массу и, во-вторых, загрязняется минеральным материалом — глиной и песком, приносимым поверхностными водами.

Пелоген представляет собой тесно перемешанный материал, с уже стушеванными различиями элементарного состава отдельных организмов, из которых пелоген произошел. Эти различия более или менее значительны только для организмов с резко выраженными функциями для высших животных и растений. Наоборот, для низших форм различия не так велики, особенно для микроорганизмов со смешанными функциями, а мы уже видели, что в образовании пелогена и сапропеля именно эти организмы принимали видное участие. Таким образом, пелоген представляет сильно усредненное в отношении состава вещество.

Для того чтобы иллюстрировать степень этого статистического усреднения, интересно привести округленные данные по элементарному составу древесины, зоопланктона, пелогена и сапропеля (табл 78). Меньше всего углерода содержит клетчатка, затем следует древесина. Зоопланктон содержит заметно больше углерода, чем древесный материал и пелоген. Так как зоопланктон относительно богаче водородом, чем другие сопоставляемые объекты, то пелоген, в полном согласии с историей его образования, занимает промежуточное положение. Это следует понимать так, что в пелогене еще имеется значительная примесь растительного материала как детритового, так и планктонного происхождения.

Превращение пологена в сапрополь, в смысле усреднения состава, можно понимать как репультит исчезновения в первую очередь тех функциональных групповых комполентов, которые в создают различия между растительным и животпым материалом (клеттатки, пентозанов и белков). Том смышм, остаток относительно обогащается лигичном, гуминовыми кислотими, жирами и восками, а также прочими устойчивыми компонентами.

Статистическое усреднение состава пелогена при его превра-

щении в сапропель лишает всякого правдоподобия те гипотезы, которые усматривают причины различия состава керогенов сланцев, богхедов в даже нефтей в особенностях природы исходного материала. Если бы это было верно для позднейших продуктов превращения керогена, то тем более было бы заметно на первичных продуктах вроде различных сапропелитов. В действительности этих различий мы нигде не видим, если, конечно, исключить из обзора природные продукты естественной селекции, как например, балхашит, фимменит и т. п. минералы. Подобные природные образования промышленной роли не играют.

Таблица 78 Элементарный состав исходных веществ сапроневя (в %)

Виды вещества	С	Н	О
Клетчатка . Древесина . Пелоген Зоопланктон Сапропель	44.5 49—50 52—53 54—59 55—56	6,5 5,8-6,2 6-7 7-10	49,5 43—45 32—40 42—48 37—39

Отложения сапропеля могут иметь массовый характер, на первый взгляд как булто несовместимый с ничтожностью количества и размеров исходного материала. По этому поводу интересно привести слова Потонье: «Мелкие и мельчайшие организмы, влияние которых за короткий период человеческой жизни едва заслуживает внимания, в течение геологических периодов приобретают огромное значение». В наших широтах в 1-см3 воды может содержаться до 200 000 мелких организмов летом и только сотни — зимой. Слой сапропеля может достигать нескольких метров толщины, нногда на значительном протяжении. Так, в Красногорском озере (Ленинградская область) и в Валовом озере (Киевская область) слой достигает 10 м, но зарегистрированы случаи мощности в 30 м. Кремер и Спилькер подсчитали, на основании изучения органического вещества диатомовых, что на 900 га болот в Людвигстафене, при мощности слоя в 14 м, содержится до 2 млн. центнеров воскообразного вещества.

Отложения сапропеля имеют сезонный характер и усиливаются в период так называемого цветения вод, когда особенно интенсивно развивается деятельность тех или иных организмов. Сезонные колебания температуры имеют существенное влияние на объем жизни водоемов. Но если этих сезонных колебаний нет, если жизнь развивается в условиях постоянной и при том повышенной температуры, то процессы жизни, а значит и смерти, приобретают совсем особые размеры. Примером могут служить осадки тропических мангровых болот.

Органическая масса сапропеля большей частью совершенно однородна. Это относится в особенности к той тонкодисперсной

массе, которая образует основную миссу ещиненсии, но в пол молусодержаться и форменные элементы ристений или животных. Тонкий детрит составляет около 50% всей миссы сапропеля, примесигрубого детрита из остатков водорослей от 0 до 25%. Кроме того, могут содержаться различные диатомовые, обломки хитина, пыльца болотных и высших растений и т. п. материал, групповые компоненты которого достаточно устойчивы. В некоторых случаях заметны значительные, иногда преобладающие, количества пыльцы или специфических организмов — при этом нормальный сапропельпереходит в его специфические виды, например, балхашит или куронгит, а в будущем — в специальные виды липтобиолитов.

Сланиы, представляющие собой один из последних актов длинного процесса превращения сапронеля, также могут сохранять некоторые форменные элементы, во всяком случае в виде заметной примеси. Прибалтийские сланцы, например, содержат водоросль Gloeocapsamorpha prisca. Этог вид оыл выделен Залесским. 111. Хотя в реальности наблюдения сомневаться не приходится, но точное определение вида организма, как известно, встретило значительную критику. Линденбейн [2] не считает возможным сопоставлять исконаемую водоросль с современными видами Gloeocapsa и относит ее к вымершему классу. Эпик [3] не только не считает Glieocapsa мелководным организмом, но полагает, что он населял глубины более 200 м, с поверхностной температурей не ниже 15°. Фокин первый обнаружил в прибалтийских сланцах округлые тела размерами от 40 до 100 микронов. Сапропель Мойнанского соленого озера у Евпатории образован сине-зелеными водорослями Caroococcus sacrinides, ссе а торы, впрочем, согласны с тем что органическая масса прибалтийских сланцев имела морское водорослевое происхождение. Однако, самые включения форменных элементов часто оспаривались и ископаемые водоросли принимались даже не за организмы, а за особые стущения органического вещества коллоидной природы.

В шотландском торбаните также можно различить отдельные микроскопические округловатые массы с радиальной структурой, от 0,03 до 0,1 мм и еще более мелкие, до 0,01 мм, отчетливо полигональные. Бертран, Рено и Потоные считают их ископаемыми водорослями сине-зеленого класса и относятих к роду Pila и к виду Scotica. Для французских сланцев из Отэна водоросли относятся к виду P. bibractensis [5]. Австралийский богхед содержит другой вид Reinshia australis и трансваальские сланны из Эрмело — Reinschia capensis. Джеффри [6] утверждал, однако, что тонкие микроскопические срезы показывают присутствие не водорослей, а спор сосудистых тайнобрачных растений. Все эти авторы говорят о том, что организованные включения не составляют главную массу органического вещества сланцев; а только присутствуют в ней, и то же самое, повидимому, относится и к кукерситам Прибалтики. Эту основную массу органики сланца Бертран [7] назвал «желозой», а Рено допускает биологическое происхождение ее из клегчатки и других веществ в результате деятельности особых организмов (Micrococcus petroleu).

Исследуя волжские сланцы, Залесский не нашел в них организованных элементов и считает, что кероген сланца после осажденця претерпел сильные изменения, превратившие его в студнеобразную массу, которую он сравнивает с коагулированными гуминовыми кислотами. Не найдя следов организмов, Залесский все же обнаружил в шлифах кашпирского и общесыртовского сланцев остатки торфяного детрита (трахеиды хвойных и т. п.).

Но по этим составным элементам нельзя найденные «организмы» принимать за основной материал керогена сланцев: большее или меньшее количество остатков сине-зеленых водорослей известным образом изменяет свойства керогена (элементарный анализ или свойства при перегонке), но еще не определяет основные свойства керогена. Почти все богхеды, и особенно липтобиолитовые угли, содержат те или иные включения организованного материала. Чаще всего это остатки растений или их вегетативных органов, и еще чаще — отпечатки растений. В шотландских сланцах, особенно в торбаните, были найдены остатки стигмарий и сигиллярий (Бинни) [18], древовидного папоротника (Бальфур) [9]. Во многих сланцах находятся отпечатки раковин (юрские сланцы Поволжья), рыб (сланцы Мансфельда, Тироля, Азербайджана и другие). Таким образом, подобные включения часто приводят к едва ли правильным заключениям относительно участия этих высших организмов в построении массы керогена. Наоборот, все говорит за то, что эта основная масса имела характер тонкого органического детрита сап-

Все эти включения организованных элементов растений или животных, может быть, переоцениваются как материал сапропелей и сланцев, но несомненно, что они представляют большой интерес как свидетели тех обстоятельств, при которых шло формирование исходного материала.

Микроскопическое исследование сланцев в подавляющем большинстве случаев определенно говорит в пользу растительного происхождения. В определении же роли животных организмов микроскопическое изучение часто приводит к неправильной оценке. Именно отсюда происходят фантастические представления о роли, например, рыб в мансфельдском и других сланцах, часто называемых рыбными. С таким же, если не с большим правом можно приписывать юрским сланцам Поволжья происхождение из аммонитов, окаменелости которых в них весьма распространены.

Конахер [10] подверг детальному изучению под микроскопом ряд шотландских сланцев, причем были обнаружены мелкие обломки «обугленных» растений и изредка мелкие споры, желтые тельна водорослей, споры или мелкие капельки масел, осколки раковин, рыбых зубов и чешуи, а также песчинки. Сланцы из Ливенсита богаче других животными остатками, но они дают меньше всего смолы при перегонке. Верхние слои сланцев из:Торитон-Хилл содержат и животный и растительный материал, нижние — только животный, но эти сланцы тоже дают мало смолы. Кимериджские сланцы дают около 25% смолы, и их органическая масса имеет растительное происхождение, тогда как богатые раковинами сланцы

из Грейген-Глен дают только 19% масел. Сланцы из нью-фрэнсвика почти не содержат желтых телец, которыми так богаты богхеды. Конахер отмечает, что чем древнее возраст сланцев, содержащих желтые тельца, тем выше выход смолы при перегонке и чем больше в сланцах непрозрачных включений углистого материала, тем выше ўдельный вес смолы. Темное вещество автором рассматривается как остатки растений, с уже исчезнувшей вследствие разложения растительной структурой. Автор, впрочем, не убежден, как и многие другие, что желтые тельца являются альгами и полагает, что включения ни в чем не растворимых смолистых веществ могли бы дать подобные же образования. Не возбуждает никаких сомнений, что основным материалом сланцев являлись именно растительные вещества, давшие и азот сланцам.

Девис [11] также обнаружил мелкие водоросли и остатки богатой флоры в сланцах Колорадо и Юта. Тиссен и Рейнгарт [12], исследовав бурые девонские сланцы Иллинойса, Индианы, Охайо, Кентукки, Теннесси, Нью-Йорка, Невады, Юты и Шотландии, установили, что никаких определенных животных остатков в них не оказалось и что обычными компонентами являются споры, остатки разложенной древесины и кутиновые вещества. Особняком стоит мнение Такашихи и Джуничи [13], высказавших взгляд, согласно которому желтые тельца в сланцах состоят из радиальных пленок сернистого железа.

В 1915 г. Крэг [14] впервые выступил в печати с новой гипотезой образования сланцев из нефти. Эта гипотеза, как совершенно неправдоподобная, заслуженно встретила критику. Тем не менее, Крэг во многих статьях постоянно к ней возвращается [4]. Ряд затруднений заставил автора прибегнуть к очень натянутым объяснениям, так как вся гипотеза построена на чисто геологических предпосылках; химическая и физико-химическая же интерпретации автора не заслуживают внимания.

Слоистый характер сланцев можно объяснить переменой условий отложения органического и минерального материала. Тонкослоистый характер чистого сланцевого материала зависит от распределения в органической массе чешуйчатого, весьма тонкого минерального ингредиента. При перекрывании отложений органического материала толщей осадочных пород возникающее при этом высокое давление заставляет мелкие чешуйки располагаться перпендикулярно к направлению давления, что и является причиной листоватого строения сланцев. Листоватость иногда выражена слабо, например, в случае прибалтийских сланцев, иногда чрезвычайно ясно (кашпирские сланцы); еще яснее обнаруживается она после выветривания или высыхания сланцев на воздухе. Рассматриваемый механизм образования листоватости сланцев хорошо иллюстрируется находками в пластах сланцев раздавленных, сплющенных раковин, например Perisphinctes, Virgatites virgatus в юрских сланцах Поволжья.

Юрские сланды Русской платформы очень часто сопровождаются отложениями фосфоритов, часто допускающими промышленную эксплоатацию. Эти отложения фосфоритов нередко подстилают осадки нижневолжского яруса, иногда размещаются в кровле сланцевых свит. Происхождение фосфоритов, очевидно, связано с образованием и самих сланцев и, собственно говоря, на основании свойств русских юрских сланцев нельзя даже обсуждать генезис сланцев вне генезиса фосфоритов.

Гипотезы, предложенные для объяснения механизма возникновения фосфоритов на основе трудов Архангельского, Самойлова, Розанова, Казакова и других, представляют большой интерес для понимания генезиса сланцев, и их надо коснуться в кратких чертах. Фосфор фосфоритов всеми гипотезами рассматривается как фосфор протоплазмы организмов. По аналогии с современным образованием фосфоритов в прибрежных участках Южной Африки и Нью-Фаундленда предполагается, что фосфориты Общего Сырта образовались из организмов, погибших в стыке теплого и холодного течения в морях или океанах. Отсутствие обломочного материала ставится в связь с сильными донными течениями. Этот процесс отложения фосфоритов в значительных концентрациях с сильными донными течениями не является достоверным фактом, потому что эти же самые течения должны были препятствовать отложению органического материала сланцев. Другая гипотеза (Казакова), в сущности, является развитием предыдущих взглядов и для генезиса сланцев имеет особенное значение. Казаков нашел, что распределение фосфора и углекислоты в морских бассейнах очень своеобразно: глубины до 50 м характеризуются минимальным содержанием фосфора в воде (от 0 до 50 мг на литр); на глубине до 500 м содержание фосфора растет (до 300 мг на литр), после чего снова падает. Аналогичные изменения известны и для углекислоты. Так как с уменьшением содержания углекислоты падает растворимость фосфатов, то последние выпадают из растворов, образуя осадки, богатые фосфоритом. Отсюда следует, что осаждение фосфатов может происходить только в полосе шельфа, вдоль берегов, т. е. на незначительной глубине. Растворы, приносимые донными течениями из глубин к полосе шельфа, теряют углекислоту, как растворяющий фактор и, таким образом, фосфор погибших организмов может перемещаться из области скопления его, в виде погибших организмов, в более мелкие прибрежные места. Таким образом, условия образования сланцев, несущих в себе фосфориты, предполагали прежде всего неглубокое море (например, восточные окраины моря юры, в районе Общего Сырта). Органическое вещество сланцев накоплялось за счет водорослей типа современной зостеры (Страхов), в местах развития которой был характерен брахиоподово-пелециподовый биоценоз с массой аммонитов, кормившихся за счет пелеципод и брахнопод, также принимавших участие в построении органического вещества сланцев. Отступание моря в юрский период и позже происходило в основном по западной окраине моря; восточная часть юрского моря сохраняла свои очертания и в меловой период, так что существование восточных участков было более длительным и, в связи с этим, именно в восточных участках заметно особенно мощное развитие сланцевых юрских отложений, ясно выклинивающихся к западу и северо-западу. Нарисованная схема образования юрских горючих сланцев, вероятно, имела принципиально одинаковый характер и в другие эпохи, различаясь только деталями исходного материала и механизма его накопления.

УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ СЛАНЦЕВ

Горючие сланцы всегда залегают в осадочных породах в виде отдельных слоев, переслаивающихся минеральными осадочными породами. Во многих случаях площадь распространения отложения сланцев сокращается до таких размеров, что можно говорить о линзообразных залежах островного характера, в тех случаях, особенно, когда островной характер зависел не от последующих явлений размыва и разрушения, а от размеров первоначального скопления. Площадь распространения геологически однородной залежи колеблется в широких пределах и достигает громадных величин, позволяющих говорить о целых ареалах в тысячи квадратных километров. Таковы громадные площади, занятые юрскими сланцами по рекам Унже и Нее, по Среднему Поволжью, месторождения Общего Сырта и другие.

Чаще всего сланец залегает в месторождениях в виде нескольких пластов. Число их колеблется от трех до шести, но известны месторождения, где напластования значительно возрастают и притом не всегда в ущерб их мощности. Так например, в Канаде, в Нью-Фаундленде число слоев сланца достигает 32, при общей суммарной мощности в 146 м, т. е. в среднем около 4,5 м на «арифметический слой». На Ухте, по р. Чуть, в толще пород в 30,5 м встречено 59 слоев сланца (в среднем, следовательно, много меньше 1 м на один слой). В 48-метровой толще сланценосной свиты в Ново-Семеновском месторождении насчитывается до 12 слоев сланца с мощностями от 0,4 до 3,4 м. В Дергуновском месторождении, в свите в 59 м встречено 10 слоев сланца, из которых один обладает мошностью в 4 м. В последнем месторождении прослои глин достигают 15 м мощности. В Кендерлыке сланцы образуют свыше 50 слоев, с мощностями от 0,1 до 1,1 м.

Мощность по простиранию редко сохраняется на значительных протяжениях. Часты выклинивания пластов. Маркирующие горизонты иногда позволяют определить, какие именно слои занимают наибольшее протяжение и какие локализованы на более или менее малых площадях, что иногда дает руководящие указания на относительное распределение, если и не моря и суши, то во всяком случае — участков моря, благоприятствовавших отложению органического материала.

В большинстве главных месторождений СССР сланцы залегают почти горизонтально или с очень небольшими наклонами (прибалтийские и волжские сланцы). В некоторых случаях залежи подвергались значительным дислокациям и в настоящее время далеко отошли от горизонтального расположения. Глубина залегания сланцев зависит от сохранности прикрывающих отложений и от горизонтального расположения. Во многих случаях сланцы выходят на поверхность (Эстонская ССР), в других — погружены на де-

10*

сятки и сотии метров. Можные пласты сланцев, превышающие 2-3 м, редко бывают однородны по всей толщине слоя, что говорит за изменение условий отложения материала органической части и его засоренности минеральными примесями, потому что неоднородность в основном распространяется не на органическую, керогеновую часть, а на ее зольность. При обсуждении вопроса о причинах этих явлений нет возможности отрываться от чисто хронологических условий. Если, например, продолжительность юрского периода принять в среднем в 40 млн. лет и отнести на верхнюю юру примерно одну треть, т. е. 13 млн. лет, то становится очевидным, что формирование отдельных слоев сланца требовало во всяком случае несколько миллионов лет, и за этот промежуток времени могли происходить существенные изменения в режиме отложения органического материала. Серии битуминозных глин, разделяющие слои чистого сланца и содержащие • меньше — иногда доли процента - керогена, следует поэтому рассматривать как результат отложения преимущественно минерального вещества, что зависело от местных условий на том или ином этапе формирования месторождения.

НАКОПЛЕНИЕ ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА САПРОПЕЛЕЙ

В предыдущей главе было показано, что ближайшим исходным материалом сапропелей является пелоген. Накопление пелогена есть непрерывный процесс, продолжающийся до тех пор, пока не изменяются физические условия отложения на дне водоемов. Первоначальные изменения пелогена, касающиеся самой химической природы его, начинаются уже вскоре после аккумулирования пелогена. Они протекают под влиянием анаэробных организмов и подробнее рассматриваются в следующей главе. Накопление сапропеля может прекратиться совершенно в тех случаях, когда вследствие орографических изменений меняется уровень вод и если создаются условия притока кислорода в водную среду. Усыхание болота, зарастание его болотной растительностью могут создать условия для превращения сапропелевого режима в торфяной, после чего первоначальные условия могут восстановиться. В результате смены режимов должны были возникнуть смешанные слоистые торфяносапропелитовые скопления, с течением времени дававшие начало смешанным, полосатым углям или более значительным месторождениям, содержащим настоящие гумусовые угли в одних горизонтах и сапропелитовые в других. Очевидно, подобные переменные условия были более обычными для пресноводных или вообще континентальных бассейнов, нежели для морских. Многие континентальные сланцы и угли Восточной Сибири являются хорошей иллюстрацией. Менее понятен тот режим, который приводил к образованию тесно смещанных сапропелитово-гумусовых углей, лишенных полосатой структуры. Возможно, впрочем, что занос наземного или болотного детрита в сапропелевые отложения в качестве одновременно протекающего процесса создавал особые условия консервации древесины или ее лигнина. Во всяком случае, совместное осаждение не являлось редкостью и поэтому во многих сланцах

можно предполагать иногда значительную примесь древесинного материала, что выражается повышенными выходами фенолов при перегонке, содержанием гуминовых кислот в продуктах разложения сланцев и т. п. Отложения чисто сапропелевого материала, вероятно, представляют собой не такое частое явление. Из общей обстановки аккумулирования исходного материала скорее можно ожидать сравнительно чистых масс гумусового материала.

При микроскопическом исследовании всегда обнаруживается слоистое расположение масс сапропеля, отличающихся составом или только пветом, или, наконец, количеством, или характером минеральных примесей. Перфильев отожествляет их с годовыми слоями и в некоторых случаях даже определяет возраст сапропелей. Так например, черный ил Сакского озера, мощностью в 3 м, имеет возраст в 2400 лет. В этом случае ежегодный прирост сапропелевого материала составлял около 1,2 мм, но, конечно, эта величина определяет только ориентировочный порядок значений и в других местах; она может быть и выше и ниже. Слоистость сапропелей может быть дает объяснение переменному составу сланцевого керогена в отдельных пачках слоев. Разумеется: что мощность черных илов после удаления воды в результате выжимания или высыхания, а также коагуляции, сокращается во много раз, так как илы содержат до 80% воды; поэтому подобная слоистость не характерна для сланцев из пелогена морского происхождения. В условиях жизни моря сезонные колебания температур вообще имеют малое значение.

ХИМИЧЕСКИЙ И ГРУППОВОЙ СОСТАВ САПРОПЕЛЕЙ

Химический и групповой состав сапропелей есть прежде всего функция его возраста. О составе можно говорить не с большей определенностью, чем, например, о составе торфов. Но, подобно тому как молодые, близкие к современности торфы имеют все же очень сходный состав, так и сапропели молодого возраста, извлеченные из слоев, прилегающих к пелогену, также характеризуются более или менее сходными цифрами состава.

Средний элементарный анализ сапропелей показывает содержание (в %):

Углерод	. от 50,0 до	60,9
Водород	, 5,4	7,0
Кислород.	, 27,2	38,7
A30T .	"3,1"	5,2
Cepa.	. 0,8 "	1,2

Если отбросить крайние цифры, относящиеся то к пелогену, то к сильно превращенному сапропелю, средний состав сапропеля укладывается в более узкие рамки, позволяющие вывести средний арифметический состав на основе обработки более чем 25 анализов (в %):

Углерод . Водород .		52,3 до 6,0	57.2 7.1	71 Среднее 55,8 7,0
Кислород.	*	31.0	37.h	32,5
A30T		2.0	0.7	3.5
Cepa •		O,H	1,0	1,2

На основании среднего состава молодого сапропеля его эмпирический состав может быть выражен формулой C_{12} H_{18} O_6 , в которой сера и азот включены в количество кислорода. Так как сера и азот сапропелей связаны с наличем белковых и некоторых других веществ, вообще неустойчивых, то содержание этих элементов подвержено большим, вполне закономерным колебаниям. Для сапропеля Белего озера Орлова нашла следующие колебания содержания азота в зависимости от глубины залегания, т. е. степени перерождения:

Глубина в см	Азот в %	Зола в %
40	3.11	24,20
300	2.88	29.56
500	2.20	46.81
800	1.18	66,63
900	0,55	68,25

Остаток азота в глубоко превращенных сапропелях может быть и больше указанных цифр. Так например, в половчиновском сапропеле азота до 2%, в русиловском — до 4,5%. Эти устойчивые формы азота, вероятно, связаны с порфиринами и геминами, составляющими постоянную примесь к сапропелям и переходящими не только в древние сапропелиты, богхеды и кислородные асфальты, но даже в смолистые нефти.

Отношение углерода к водороду в сапропелях колеблется от 7,8 до 8,2. Очень часто это отношение меняется и с глубиной всегда падает. В озере Белом, например, оно падает до 7,2 на глубине 4,5 м и до 6,5 на глубине 6,6 м. Это равносильно увеличению концентрации водорода, имеющей, конечно, относительный характер. Разрушение клетчатки, бедной водородом, должно удельно повышать роль материала, происходящего из зоопланктона, а в нем это отношение равно 6,6 против 8,3 в древесине. За исключением игналинского сапропеля, все цифры содержания групповых компонентов одного порядка (табл. 79). Анализ этого сапропеля говорит о сильном загрязнении древесиной и его не следует принимать во внимание при выводе средних цифр. Если принять во внимание неустойчивость древесины, вернее — ее пентозанов и клетчатки, то главными компонентами сапропелей придется считать гуминовые кислоты, литнин и битумы. Это и есть основной материал, переходящий с течением времени в кероген горючих сланцев.

Под битумами сапропелей подразумеваются вещества, извлекаемые спирто-бензолом. Это один из наиболее интересных групповых компонентов, потому что с ним связаны различные гипотезы нефтесбразования. Чрезвычайно широко распространено мнение о какой-то выдающейся роли подобных веществ в сапропелях, хотя точные анализы показывают, что роль битумов значительно скромнее (табл. 80).

Воски и твердые углеводороды действительно играют главную роль в битумах сапропелей, но их содержание относительно органической массы так незначительно, что, конечно, не они опреде-

Озера	Орган. масса	Раство- римые в воде	Битумы	Пентозаны	Клетчатка	Гуминовые кислоты	Лигнин	Нераств. остаток	Азот
Туровское	45,0	9,5	6,0	18,0	6,2	38,1	9,0	13,0	4,6
Борковское	86,2	9,2	5,9	15,7	11,1	52.0	2,5	2,5	4,0
Нелаево	20,0	12,0	9,5	18,1	9,0	37,0	5,0	6,0	5,6
Карасино	12,2	9,6	8,0	12,0	9,8	45,0	8,0	2,5	2,3
Ница	62,0	10,7	9,0	22,0	7,5	20,9	10,0	13,4	1,8
Рыболовское	90,0	10,6	8,0	18,0	7,3	47,0	8,5	2.0	2,4
Половчиновское	64.4	12.5	7,7	16,1	7,0	30,0	9,2	14 4	2,2
Игиалинское	49,0	1,21	8,8	19,0	22,0	23,0	7,0	7,0	2,0

Групповой состав сапропелевых битумов (в %)

Таблица 80

Местонахождение	Орган. масса	Воски и твердые углеводо- "роды	Смола	Жиры, кислоты и жидкие углеводо- роды
Оз. Сяберо .	9.0	57,9	32,0	10,0
» Алешино	7.9	55,7	29,7	14,5
» Валовое	9.4	71,9	4,4	26,5
» Коломно	7.7	70—87	10—13	12—17

ляют поведение сапропелей в дальнейших процессах превращения. Вероятно, эти битумы в основном состоят из тех воскообразных веществ, которые содержатся и в живых организмах в качестве отбросного продукта их жизнедеятельности.

Жирные кислоты битумов сапропелей играют совершенно подчиненную роль. Возможно, что они образуются в результате какихто биологических процессов из высших кислот, хотя Нив и Бусвелл, Деви и Тейлор показали, что низшие жирные кислоты разлагаются организмами с выделением углекислоты в количествах, превышающих расчетное, исходя из карбоксилов. Если высшие кислоты разлагаются по тому же типу, то образование кислот сапропелей приходится считать результатом не созидательной деятельности, а разрушительной, и тогда роль этих кислот или их таинственных «полимеризатов» (Стадников) в формировании керогена сланцев практически равна нулю.

В противовес старым указаниям, отводившим жирам и воскам в сапропелях слишком большую роль, вероятно, под влиянием предполагаемой роли органической массы диатомовых, где эти вещества играют весьма большую роль, современные анализы заставляют отводить одно из главных мест гуминовым кислотам.

Гуминовые кислоты сапропеля не идентичны кислотам торфов и бурых углей (табл. 81), но эту разницу можно объяснить трудностью идентификации гуминовых кислот и некоторой расплывчатостью этого понятия. В природе процессы образования гуминовых кислот и их исходного материала так разнообразны, а превращения их протекают с такой легкостью, что едва ли возможно рассчитывать на полное сходство кислот различного происхождения и еще труднее составить представление об источниках гуминовых кислот в сапропелях.

Таблица 81 Содержание и свойства гуминовых кислот сапропелей торфа и бурого угля в %

	Гуминовые кислоты	С	н	N	0
Сапропель Половчинов- ский Алешинский Сяберовский Карасинский	29,5 67,0 44,0 45,0	57,4 55,0 60,2 56 1	5,75 6,02 6,62 5,65	4,4 — — 5,2	36,86 38,98 33,18 38,35
Торф Верховой Низинный .	25,1 46,2	57,4 57,7	5,2 5,5	2,5 3,9	37,4 36,7
Бурый уголь Бурый уголь.	- {	59,5 62,3	4,5 4,7	1,0	35 0 33,0

Сравнение этих цифр показывает, что сапропелевые гуминовые кислоты ближе к торфяным, чем к буроугольным, в которых процесс превращения кислот прошел дальше. Гуминовые кислоты имеют циклическое строение, притом очень сложное, так что в них можно видеть исходный материал тех сложных полициклических углеводородов, которые характерны для самых глубоких, бескислородных форм превращения сапропелей и которые граничат с асфальтами и нефтями смолистого типа. Гуминовые кислоты в чисто пресноводных сапропелях могут играть и большую роль, чем только что указано и, наоборот, роль этих кислот должна падать в случае сапропелей морских. Все эти сложные вопросы далеки еще от разрешения и к ним следует подходить с общих, а не частных точек зрения.

Основной составной частью сапропелей является вода. Ее содержание в свежих сапропелях достигает 95 %. Даже на значительных глубинах в 6—10 м от поверхностного слоя сапропели содержат часто до 90% воды, хотя и имеют консистенцию студня, сохраняющего свою форму. Сухой сапропель не набухает при смачивании водой и ведет себя как настоящий необратимый коллоид. Механизм превращения сапропеля в сапропелиты не совсем ясен. Повидимому, в связи с изменением химического и группового состава сапропель постепенно теряет коллоидальные свойства и отдает прежде удерживаемую воду даже в водной среде, т. е. свертывается и переходит в другую степень дисперсности. Может быть, в данном случае происходит явление своеобразного синерезиса.

Громадная обводненность молодого сапропеля имеет решающее значение в процессе загрязнения сапропеля минеральными частицами, обладающими более высоким удельным весом и поэтому проникающими всю толщу пелогена и сапропеля в его верхних горизонтах.

Необходимо остановиться и на минеральных примесях, которыми сапропель всегда богат. Эти примеси могут быть двоякогорода. Прежде всего это — акаустобиолиты. Днатомовые водоросли обладают кремневым скелетом, остатки которого постепенно отлагаются в массе пелогена (оз. Селигер). Затем кремнекислота может попадать в виде песка, особенно в близлежащих от берега участках водоемов. На основании содержания песчинок в сапропеле делались попытки определять некогда существовавшую границу сапропелевых водоемов. Известковые минеральные примеси происходят из карбонатов кальция жестких вод или изинкрустированных известью водорослей и водных растений. Весьма часто отложения известковых образований перерождаются в массе сапропеля за счет растворения и переосаждения, так что теряются морфологические стличия биогенной извести. Глинистые частицы очень обыкновенны в сапропелях, осаждающихся вдали ст берегов, потому что глинистая муть долго висит в воде и переносится на такие расстояния, которые не могут преодолеть, например, песчинки. Обычна примесь окислов железа, главным образом, закиси, так как сапропель образуется в резко восстановительной среде. Под влиянием сероводорода, выделяющегося при разложении органической массы, железо переходит в сульфиды, сообщающие некоторым сапропелям темную окраску. Сапропели с глинистыми минеральными примесями и сульфидами железа, вероятно, дали начало юрским сланцам волжского бассейна.

Минеральные примеси к сапропелю имеют самый разнообразный состав. «Известковые» сапропели оз. Неро, по сообщению Орловой, содержат в минеральной части 77% окиси кальция, 8,8% кремне-кислоты, 7,22% полуторных окислов, тогда как в сапропеле Екатерининского пруда в г. Пушкине кремнекислоты до 70%, полуторных окислов 6% и 21,2% извести. Магния всегда мало: 1—2%. Далее мы увидим, что зола сланцев также бедна магнием и содержит остальные перечисленные компоненты в таких же переменных количествах.

Остается еще рассмотреть принципиально важный вопрос относительно значительных количеств минеральных примесей, т. е. случай, когда органическая масса сланца составляет незначительную примесь, и второй случай, когда органическая масса резко преобладает над минеральной. Оба случая имеют место в природо. Всякая осадочная порода содержит ту или иную примесь органического материала, иногда доходящую до нескольких процентов, но чаще составляющую лишь доли процента. Образование подобных пород не представляет ничего принципиально нового, потому что жизнь чиовсеместна. Часто эта ничтожная примесь органического материала имеет гумусовый характер, но иногда, например, в майкопских темных глинах, в менилитовых сланцах Западной Украины, в темных сланцах Чироки и т. п. органический материал имеет явно не тумусовое происхождение. Может быть, это говорит о незначительном объеме жизни в тех районах, в которых отлагалась масса минерального материала. Случаи преобладания органического материала, когда минеральные примеси составляют незначительную часть (когда органическая часть представляет собою сапропелевое образование), известны в природе, например богхедовые угли. Как и в случае сланцев, массу их могут составлять в переменных количествах гумусовые и сапропелевые продукты превращения, но в настоящей книге затрагиваются только последние, в которых содержание водорода на органическую массу не падает ниже 7,3% при содержании углерода 60-65%, 7,8-9% при содержании углерода 65-75% и 9-9,6% при 75% углерода.

Условия образования богхедов соответствовали прежде всего таким водоемам, в которых практически отсутствовал занос минеральных веществ и, во-вторых, — обстановке последующего растворения или выщелачивания минеральных, особенно карбонатных примесей, своим возникновением обязанных биогенным процессам. Такое выщелачивание могло, например, протекать за счет растворяющего действия гуминовых кислот, сульфатного иона из продуктов распада пирита и т. п. Современное разграничение сланцев и богхедов построено на преобладании случайного момента в процессе образования каустобиолитов сапропелевого типа: оно совершенно искусственно и не научно по существу, так как в подавляющем большинстве случаев в керогене сланцев и в богхедовом веществе мы имеем один и тот же исходный материал и даже соответственно тождественную степень превращения. Табл. 82 дает сравнительный материал. В ней приводятся элементарные анализы мало- и многозольных каустобиолитов.

Таблица 82

Сравнительные ана	лизы кероген	ов сланцев и	богхедов (в	<u>%)</u>
Наименование	Зола	c	н	O (N, S)
Диктионемовый сланец Сапропель оз. Селигер Остопский сланец Сухо-Куятский богхед Сланец Коштялов, Чехия . Торбанит австралийский	80 16 55 8 76 20	58,3 58,3 76,6 76,8 82,7 82,6	6,3 6,9 9,1 8,9 10,3 10,1	35,4 34,8 14,3 14,3 7,0 7,3

Несмотря на то, что указанные примеры, число которых легко умножить, и приводимая далее треугольная диаграмма (фиг. 14) ясно определяют положение горючих сланцев среди других каустобиолитов, в литературе можно найти и другие взгляды, приписывающие сланцам совершенно обособленное положение. Так например, в известной книге «Горючие сланцы и их использование» (1932 г.) проф. Раковский, не приводя веских соображений, пишет: «непосредственной связи (между органическим веществом сланцев и углей) нет, и органическая масса сланцев очень сильно отличается и от сапропелитовых углей, и от сапропелей, не говоря уже про другие виды топлива... различие между сланцами и другими видамн твердого топлива не только в большом количестве золы — это различие более глубокое и оно как раз касается состава органической массы сланца... Единственное основание, по которому органическую массу сапропелей соединяют со сланцами — это близкое отношение количеств углерода к водороду... Весь комплекс свойств сланца исключает возможность такого сходства». Наконец, совсем наивно выглядит указание автора на то, что в керогене сланцев нет тех петрографических компонентов, которые установила Стопс гумусовых углей. Действительно, если мы будем сравнивать какой-нибудь низкоуглеродистый сланец, вроде захарьевского или лемезинского, с керогеном эстонских сланцев или с торбанитами, то не найдем между ними большого сходства ни в свойствах самих сланцев, ни в их смолах. Но если сравниваются ископаемые одного ряда по содержанию углерода, то сходство выступает в полной мере. Подобное сравнение ископаемых с совершенно различным содержанием углерода не более разумно, чем сравнение сланцев по выходу смолы, без учета содержания зольного материала, что неизбежно ведет к каррикатурному представлению об их природе; сланцы невозможно рассматривать в отрыве от их истории, как изолированный природный объект. Только динамика изменения сланцев, не случайное, а закономерное изменение их свойств позволяет примирить воображаемые различия между сапропелитами и керогеном горючих сланцев. Поэтому нам ближе то определение сланцев, которое было дано Потонье (сыном) и которое сводится к тому, что сланцы петрографически составляют один непосредственный ряд с сапропелитовыми углями и отличаются от них только повышенным содержанием золы. Неправ также Раковский, когда указывает, что граница между сланцами и сапропелитовыми углями совершенно произвольна. Эта точка врения неверна, потому что этой границы вообще не существует, если сравниваются ископаемые обоих рядов близкого геохимического превращения, т. е. с близким содержанием углерода.

Только в учете элементарного состава керогена сланцев возможно ближе подойти к тем взаимоотношениям, которые вытекают при сравнении некоторых свойств сланцев. С этой точки зрения невозможно согласиться с проф. Раковским, видящим какую-то причинную связь между содержанием летучей части в сланцах и азотом. Эта связь вовсе не очевидна даже при очень либеральном отношении к диаграмме, приводимой этим автором и показывающей

такой разброс точек, что трудно говорить о какой-либо закономерности. Действительно существующая связь — это связь между элементарным составом керогена сланцев и содержанием азота. Эта связь логична с точки зрения превращения исходного вещества сланцев и на диаграмме выражается совершенно убедительно. Почему-то на сланцы принято смотреть как на природное законченное образование, застывшее в своих формах, тогда как гумусовым углям никто не отказывает в последовательности изменения свойств в зависимости от содержания углерода. Между тем, если мы будем сравнивать торфы с тощими каменными углями, то и в свойствах самих объектов сравнения и в составе продуктов их перегонки заметим мало общего.

изменения сапропеля и переход его в сапропелиты

Состав сапропеля, как вещества более или менее близкого к пелогену, может, конечно, обнаруживать некоторые колебания в зависимости от случайного преобладания в пелогене животного или растительного материала, но эти колебания в общем невелики и, во всяком случае, уступают тем колебаниям, большей частью односторонним, которые зависят от самого возраста сапропеля, от глубины его первичных превращений. Эти изменения видны из сравнительных данных табл. 83.

Таблица 83 Элементарный состав пелогена и сапропеля (в %)

Водоем	Глубина взятия пробы, в см	С	Н	o	N	s	С/Н
Оз. Белое ¹	5	52,10	6,08	37,03	3,5	0,98	8,5
	45	53.03	6,94	35,07	4,3	0,67	7,6
	5	53.82	7,01	32,96	5,1	1,10	7,6
	45	55,61	7,64	28,64	6,2	0,92	7,2

Основное изменение пелогена состоит в увеличении содержания углерода и в падении содержания кислорода. Так как количество водорода при этом растет, ясно, что изменения заключаются, главным образом, в выделении углекислого газа. Разница по глубине в 40 см, соответствующая сравнительно коротким отрезкам времени, уже достаточна для констатирования происходящих изменений. Показательнее — изменения группового состава пелогена и сапропеля, потому что они позволяют определить поведение, например, клетичатки и белков и тем самым ближе подойти к вопросу о том реликтовом материале, который собственно и является основной массий сапропеля. Эти данные, полученные Казаковым и другими, принедены в табл. 84.

¹ На глубине 5 см — пелоген, на глубине 45 см — сапропель.

Групповой состав пелогена и сапропеля (в %)

Происхождение образца	Глубина взятия про- бы в см	Органическая масса	Битумы	Воднорастворимые ве- ицества	Пентозаны	Клетчатка	Лигиин	Гуминовые кислоты	Нерлстворимый оста- ток
Оз. Белое Пелоген . Сапропель . Оз. Коломно	5 45	64,3 78,0	3,8 3,2	13,0 11,2	30,9 25,0	6,2 2,6	3,0 2,9	29,0 33,5	3,5 5,3
Пелоген Сапропель Старый сапропель	5 45 —	49,1 50,7	3,5 2,8 7,8	12,3 10,8 10,6	27,0 22,0 17,2	8,5 4,6 8,3	2,0 4,0 7,5	32,0 34,0 37 7	6,6 7,0 7,6

Данные приведенной таблицы ясно показывают, что количество битумов и лигнина изменяется мало, но зато определенно падает содержание пентозанов и клетчатки и возрастает количество гуминовых кислот и нерастворимого остатка. В последней строке приведено содержание групповых компонентов в древнем сапропеле, на основе вывода средних цифр из многих анализов. Из этих данных ясно, что прежде всего резко возрастает содержание битумов, лигнина и гуминовых кислот за счет падения полисахаридов. Поэтому разрушение последних есть одно из важнейших направлений изменения вещества пелогена. Вместе с тем это обстоятельство сильно сокращает возможность участия клетчатки в построении вещества сапропеля, если, конечно, не считать, что лигнин и гуминовые кислоты являются продуктами превращения клетчатки, что вообще довольно сомнительно. Лигнин во всяком случае содержится в водорослях и этого достаточно, чтобы объяснить его присутствие в сапропеле вне зависимости от наземной растительности.

Разложение клетчатки происходит под влиянием микробов Cellvibrio, Cellfalcicola, Cytophaga, живущих, главным образом, в верхних горизонтах сапропеля, граничащих с пелогеном (до 3 м глубины). Хотя разложение клетчатки происходит за счет жизнедеятельности аэробных бактерий, но известны другие виды, осуществляющие процесс и в анаэробных условиях, так что распад клетчатки может заканчиваться в глубинных слоях сапропеля. Несомненно, одновременно идут и другие процессы разложения органического вещества, уменьшающие его массу. Поэтому относительно возрастает содержание минеральных примесей. Так, по данным. Свержинской, для сапропеля оз. Белого количество мине-

ральных примесей изменилось следующим образом: на поверхности (пелоген) 18,6%, на глубине 4,5 м уже 27,6%, на глубине 5,6 м — 32,72% и на глубине 6,6 м до 48,2%. Для Брагинского озера, Новгородской области, содержание золы с на глубине 40 см от поверхности сапропеля возрасло постепенно до 68,2% на 9-метровой глубине. Такой процесс минерализации, названный Омелянским «выгниванием» сапропеля, чрезвычайно сильно снижает концентрацию органического вещества, но то, что не разлагается, является более устойчивым веществом, впоследствии образующим органическую массу сланцевого керогена. Ясно, что из-за разрушения органического вещества минеральная часть резко преобладает над органической, что характерно для сланцев. Мыслимы, однако, и другие случаи, когда в сапропелевые водоемы минеральный материал не заносится в период отложения сапропеля и тогда нормально протекающий процесс разложения может быть и не связанным с относительным обогащением будущих сапропелитовых каустобиолитов зольными частями (путь образования малозольных богхедов).

Гуминовым кислотам принадлежит выдающаяся роль в сложной системе сапропеля. Они играют большую роль и в образовании керогена горючих сланцев. Как уже указывалось, туминовые кислоты сапропелей, несмотря на незначительные отклонения в составе благодаря примесям, все же представляют вещества со всеми свойствами гуминовых кислот. В древних сапропелях, однако, уже нет гуминовых кислот в свободном состоянии, потому что они полимеризуются или вообще химически изменяются довольно быстро и прежде всего теряют способносты растворяться в щелочи. Здесь имеется явление общее с превращениями гуминовых кислот в гумусовых углях. Некоторые сланцы, особенно из числа небогатых углеродом, при продолжительном кипячении со шелочью все же позволяют доказать надичие в них гуминовых кислот в химически измененном состоянии. Эти, изменения частично выяснены работами Штаха, показавшего, что при изменении гуминовых кислот прежде всего теряются не гидроксилы, а карбоксилы, что, конечно, переводит кислоты в совершенно другие соединения. Эта прочность гидроксильных групп, повидимому, объясняется фенольным характером гидроксилов. Стадников ставит в связь отсутствие нормальных гуминовых кислот в сланцах с той восстановительной средой, которая вообще характеризовала процессы аккумулирования сапропеля. Перерожденные кислоты, по мнению Стадникова, при перегонке уже не дают фенолов при низких температурах и превращаются в ароматические сложные углеводороды. С другой сторовы, гуминовые кислоты сланцев могли вступать в реакции конденсации и полимеризации. Таким образом, в сланцах, как и в каменных углях, гуминовые кислоты, или продукты их иэменений, находятся в измененном состоянии, сохраняя в то же время более или менее близкий элементарный состав, позволяющий значительную часть кислорода связывать именно с этими продуктами изменения. Так как в гуминовых кислотах мало водорода, присутствие в сланцах этих соединений прежде всего сказывается на общем снижении содержания водорода. Это вообще характерно для молодых видов сланца и в особенности для сапропелей.

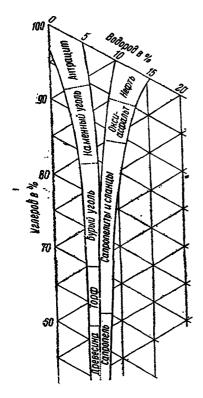
Основное направление химического изменения сапропеля в другие продукты состоит в потере кислорода, главным образом, в виде воды и углекислого газа. Одна весовая часть кислорода, выделяясь в виде углекислого газа, выводит из молекулы 0,375 частей углерода, а в случае выделения в виде воды — 0,125 частей водорода. Вероятнее всего одновременное выделение и воды и углекислого газа в том или ином соотношении, и тогда в результате должно получиться вещество, вовсе не содержащее кислорода, т. е. углеводород. Это простейшая схема образования из сапропелитовых минералов нефти, но этого вопроса не будем здесь касаться, так как нас интересуют, главным образом, промежуточные формы превращений, в которых еще содержится убывающее количество кислорода, т. е. различные сапропелевые каустобиолиты.

Сланцы всегда рассматривались как продукт обогащения углеродом исходного материала. Но это обогащение часто ставилось в связь с природой исходного материала. Отсюда появлялись часто совершенно фантастические гипотезы, предполагавшие возможность существования «рыбных» или «водорослевых» сланцев. Эти гипотезы в скрытой форме предполагают совершенно невероятный процесс превращения в кероген и битумы тех или иных групповых компонентов исходного живого вещества, или даже особый состав живого вещества в доисторические эпохи. Между тем процесс изменения сапропеля, — а значит и живого вещества — проходит очень длинный путь, и конечные свойства высокоуглеродистого керогена сланцев есть результат постепенного накопления свойств и превращения количества в качество.

Нас в особенности должно интересовать явление потери кислорода, потому что оно определяет, так сказать, балансовый итог происходящих изменений. Прежде всего надо выяснить, является ли этот процесс произвольным, т. е. может ли кислород выделяться преимущественно в виде воды или углекислого газа, или речь идет с строго координированном выделении обеих молекул в постоянном соотношении или в соотношении, изменяющемся закономерно. Задача сводится к решению вопроса о том, есть ли элементарный состав керогена линейная функция рассматриваемого процесса или она носит сложный характер.

Если элементарный состав каустобиолитов наносить на треугольную диаграмму, по сторонам которой отложены проценты углерода, водорода и суммы кислорода, азота и серы, то каждый вид каустобиолита будет выражаться точкой на площади диаграммы. На фиг. 14 изображена только та часть треугольника, на которой располагаются точки, соответствующие элементарным анализам различных углей гумусового происхождения и сапропелитовых минералов. Отчетливо видно, что все точки располагаются на двух кривых, имеющих на значительном протяжении линейный характер. Левая кривая соответствует гумусовым ископаемым, и в области высоких процентов углерода она загибается влево, в сто-

рону чистого углерода. Правая кривая — сапропелитовая, в области высоких содержаний углерода загибается вправо и постепенно сливается со стороной треугольника, соответствующей углеводородным, бескислородным веществам, т. е. нефтям. Линейный характер обеих кривых на значительном протяжении ясно говорит о том, что в обоих случаях мы имеем какой-то закономерный процесс потери кислорода в постоянном отношении к водороду, т. е., что кислород теряется одновременно с водородом, что получающаяся при этом



Фиг. 14. Генетическая классификация горючих сланцев

вода и углекислый газ находятся в по-**МОННКОТЭ** отношении друг к другу. Если бы мы могли определить это отношение, то мы имели бы ключ к пониманию самого процесса дезоксидирования, и смогли бы, так элементарный состав предсказывать хинготужемодп форм различных каустобиолитов. Это оиношение можно вывести математически, исследуя положение точек на диаграмме при различных соотношениях Н2О и СО2, но можно подойти к нему и с химической стороны.

Древесина в основном состоит из содержащей клетчатки, практически весь кислород в виде гидроксилов лигнина, в котором имеются и гидроксилы, и метоксильные группы, и эфирносвязанный кислород. Кроме того, в древесине содержатся еще небольшие количества веществ более сложной природы, содержащие карбоксильную группу. Органическая химия дает множество примеров, показывающих, что гидроксил выделяется всегда в виде воды, карбоксил — в виде углекислого таза. Эфирный кислород, кислород карбонильной группы при доступе воздуха, а иногда и без него, выделяются в виде углекислого газа или

углерода. Учитывая удельное значение функциональных групп в групповых компонентах древеснны, можно видеть, что главная масса кислорода должна выделяться в виде воды. Углекислый газ может выделяться в количестве одной молекулы на 4—6 молекул воды, в среднем в отношении 5 $H_2O:1$ CO_2 .

Сапропель представляет собою менее однородное вещество, чем древесина. В нем явно не преобладает ни одно соединение. Мы уже знакомы с составом сапропелей: в них содержатся кислоты, особенно гуминовая, воски, незначительное количество пентозанов, клетчатки и других. Гидроксильная группа явно не имеет того значения, которым она характеризуется в древесине. Значительно большее

значение имеют карбоксильные, эфирные группы. Поэтому, применяя тот же метод подсчета, учитывая гидроксилы лигнина, клетчатки и роль кислот в сапропеле, примерное соотношение между гидроксилом и карбоксилом можно принять равным 1:1, т. е. вода должна выделяться в количестве одной молекулы на одну молекулу утлекислого газа.

Проверка указанных выводов не составляет никакого труда. Представим себе, что средний состав древесины выражается эмпирической формулой $C_{42}H_{60}O_{28}$ и что весь кислород древесины выделяется по частям вместе с водой и углекислым газом в постоянном отношении 5:1. Полное удаление кислорода прошло бы по уравнению:

 $C_{42}H_{60}O_{28} = C_{38}H_{20} + 20 H_2O + 4 CO_2$.

Но если принять весь потенциал кислорода за 100% и отнимать кислород каждый раз частями, например, по одному проценту, то получим целую гамму остатков со все время падающим содержанием кислорода, т. е. всю серию гумусовых углей, начиная с древесины и кончая настоящими каменными углями. Подсчет такого рода привел к данным табл. 85, показывающей очень хорошее совпадение вычисленных данных с эмпирическими анализами углей, и подтверждающей основную идею о том, что в процессе распада клетчатки или древесины главное направление реакции есть выделение воды и СО2 примерно в отношении 5:1.

Таблица 85
Вычисленные и экспериментально найденные элементарные анализы гумусовых каустобиолитов

		Элементэрный состав									
Потеря О в виде 5H ₂ O+CO ₂ , выраженная в % от всего О	тео	• ретиче	ский		экспериментальный						
	С	н	0	С	н	0	месторождение ископаемого				
37,5 50,0	59,95 64 ,88	5,54 5,38	34,51 29,74	60,10 64,75	5,62 5,51	34,28 29,72	Торф шатурский Бур. уголь Ре- генсбурга				
62,5	70,02	5,16	24,81	70,70	5,30	24,00	Подмосковный уголь				
75,0	76,71	4,91	18,38	76,96	4,58	18,46	Камен. уголь из Гардан, Фран- ция				
87,5	85,08	4,60	10,32	85,12	5,18	9,70	Камен. уголь Сталино, ПЖ				

Предлагаемое нами уравнение распада выгодно отличается от аналогичных уравнений Радзишевского [15], Яцунского [16], Рено [17] и Бергиуса [18] именно тем, что, по-первых, вывод всех

¹¹ Горючие сланцы. Зак. 1161.

эмпирических формул и составов строится на основе одного и того же соотношения H_2O и CO_2 , требуемого характером кривой на треугольной диаграмме; а во-вторых, тем, что расчетные данные приводят к цифрам, более близким к реальным, чем это получается по формулам указанных авторов.

Посмотрим теперь, что дает аналогичный подсчет для сапропелей. Эмпирическая формула сапропеля — $C_{12}H_{18}O_6$. Отнятие углекислого газа и воды в отношении 1:1 допускает выделение двух молекул угольной кислоты — H_2CO_3 , причем должен получиться остаток $C_{10}H_{14}$, близкий к нефтям тяжелого смолистого типа. Дробное же выделение потенциала углекислоты дает ряд сапропелитов, аналогичный такому же для гумусовых производных. В табл. 86 приведены расчетные данные и для сравнения — экспериментальные данные для некоторых сапропелитов, с близким или тождественным содержанием углерода. Совпадение эмпирических и расчетных данных подтверждает основную гипотезу, положенную в приведенный расчет 1.

Превращения сапропеля, приводящие через серию сланцев к богхедам и затем к торбанитам и кислородсодержащим асфальтам, протекают в природе постепенно под влиянием биологических или физико-химических факторов, о которых в своем месте будет. сказано. В молодых сапропелях, близких к пелогену, еще содержится в небольших количествах примесь полисахаридов, и поэтому количество водорода в начальных стадиях превращений должно быть несколько ниже рассчитанного, что действительно и имеет место в некоторых случаях. Так например, сланец из Либмюля в Пруссии содержит не 7.0% водорода, как следует по расчету, а всего около 6.1%. В веществе сланца содержится слишком много разнородных молекул и невозможно рассчитывать, что все они, независимо от молекулярного веса и строения, будут разрушаться с одинаковыми скоростями. Возможно, что некоторые из них по пути превращения дойдут до стадии очень близкой к углеводородам. т. е. потеряют почти весь кислород, превратившись в битуминозные, растворимые вещества. Одновременно с этим другие молекулы могут еще находиться в стадии неглубокого превращения. Поэтому логично ожидать, что высокоуглеродистые сланцы могут содержать растворимые вещества или во всяком случае вещества, легко переходящие в растворимую форму при нагревании. И действительно, как увидим далее, только сильно превращенные сланцы, вроде кукерситовых, при термической обработке дают значительные количества пиробитума, тогда как подобная обработка молодых (по степени превращения) кашпирских сландев практически не дает пиробитума. В связи с рассматриваемой идеей легко понять, почему некоторые торбаниты и богхеды содержат на 0,2—0,5% больше водорода, чем это требуется по расчету.

По мере того, как исчерпывается гидроксильный материал

¹ Разумеется, что элементарные анализы сланцев, приведенные в табл. 86 относятся не к целому месторождению, а к отдельным пластам сланца. Вещество сланца большей частью непостоянно в свойствах, а потому приведенные в таблице данные могут быть и не типичны для месторождения с целом. ≟

сапропели, по мере того, как заканчиваются реакции дегидроксилирования, протеклющие легче, чем реакции декарбоксилирования, все большее и большее удельное значение приобретают именно Таблица 86

Теоретические и экспериментально найденные элементарные анализы сапропелятов

			л	RTOB								
		Элементарный состав (в %)										
Потеря H ₂ CO ₃ в % от потен-	тео	ретиче	жий		экспериментальный							
циала	С	н	0	С	н	0	Месторождение сапропелитов					
2	56,3	7,0	36,7	56,3	7,3	36,3	Сапропель Толпо- ловский					
7 15 25 26 28	57,1 58,6 60,8 61,0 61,5	7,0 7,2 7,3 7,4 7,4	35,9 34,2 31,9 31,6 31,1	57,1 58,5 60,9 61,0 61,5	7,0 7,3 7,3 7,3 7,3	35,9 34,2 31,8 31,7 31,2	Лемезинский сланец Сапропель оз. Белое Шигалинский сланец Колорадский сланец Кашпирский сланец					
35 42 48	63,1 65,0 66,8	7,6 7,8 8,0	29,3 27,2 25,2	63,1 65,1 66,8	7,6 8,4 7,8	29,3 26,5 25,4	Общесыртовский сланец Мессельский сланец Общесыртовский					
57	69,6	8,3	22,1	69,5	8,4	22,1	сланец Сланец из Гарниш, Германия					
€0 62	70,4 71,2	8,4 8,6	21,2	70,4 71,2	8,4 8,4	21,2	Дергуновский сланец Сланец из Оберки- жена					
69 73,5 75,5 76	73,8 75,8 76,6 76,8	8,7 9,0 9,1 9,1	17,6 15,2 14,3 14,1	73,8 75,8 76,6 76,8	8,6 9,1 9,1 8,9	17,6 15,1 14,3 13,9	Гдовский сланец Веймариский сланец Кероген кукерсита Сухокуятский бог-					
78 -80	77,7	9,1 9,0	13,2	77,6 78,4	9,0	13,4	хед Мансфельдский сланец					
82	78,5 79,6	9,4	12,5 11,0	79,5	9,1 9,6	12,5 10,9	Сланец Кладно, Чехия Подмосковный бог-					
82	79,6	9,4	11,0	79,6.	9,8	10,6	хед Сланец, Н. Ю. Уэльс					
86 88	81,5 82,6	9,5 9,7	9.0 7,7	81,7 82,6	9,8 10,6	8,5 7,3	Рурский богхед Торбанит австра- лийский					
93	85,4	10,0	4,6	85,3	10,5	4,2	Торбанит Карлсруэ					

последние реакции. В конце превращения кислород отщепляется не в виде воды и углекислого газа в отношении 1:1, а с относительным преобладанием реакций отщепления карбоксила. Это сразу повышает водородный баланс в остатке. Если кероген сапропелита

с 78,2% С, 9,1% Н и 12,7% Опотеряет весь кислород только в виде углекислого газа, то получится остаток состава 89% С и 11% Н. Допущение, что вода и углекислый газ всегда отщепляются в отношении 1 І правильно только в первом приближении: в конце превращений сапропеля это отношение должно быть изменено в сторону увеличения выхода углекислого газа. Поэтому в конце превращений кривая на треугольной диаграмме поворачивает вправо, подчеркивая тем самым принципиальный характер превращения — относительную гидрогенизацию, приводящую сапропель в конце концов в нефтеобразные продукты.

Такова общая схема превращения сапропелей. Из нее следуют не лишенные интереса выводы, касающиеся химии сланцев, их поведения при перегонке, выходов смолы и пирогенетической воды, состава газа и т. п. Здесь следует осветить только один вопрос, касающийся морфологии превращенных сапропелитов. Известно, что сланцы всегда многозольны, богхеды и торбаниты менее зольны. Так как все эти сапропелиты хорошо умещаются на треугольной диаграмме как отдельные стадии изменения сапропеля, то следует думать, что принципиальной разницы в органической массе сланцев и богхедов при одинаковом составе нет. Можно привести в качестве примера сланцы из Нов. Юж. Уэльса и подмосковный богхед, имеющие один и тот же элементарный состав, или кероген кукерсита и сухокуятский богхед с весьма близкими данными анализа. Ни состав, ни выход продуктов сухой перегонки тех и других, ни, наконец, химические реакции часто не позволяют различить оба вида ископаемых. Единственное различие — это содержание минеральных примесей, но оно никакого отношения к органической массе не имеет и может рассматриваться только как случайный признак. Никто не сомневается в том, что органическое вещество гумусового углистого сланца есть тот же каменный уголь, и для сланцев с богхедами нет оснований делать исключение. Руда остается рудой независимо от того, содержится ли в ней 1% чистого рудного вещества или все 100%. Собственно говоря, в плоскости сопоставления и отожествления сланцев с богхедами нет возможности говорить даже о том явлении, которое углехимики любят называть «изомерией» углей и в содержании которого лежит не столько выясненное научное наблюдение, сколько незнание внутренних свойств подобных «изомерных» углей.

Превращение сапропеля связано с потерей его массы. Полнос удаление кислорода уменьшает массу сапропеля вдвое. Поэтому, если в стадии сапропеля в каустобиолите содержалось, например, 40% минеральных примесей, то в стадии полного превращения количество золы должно возрасти до 80%. Сланец с 50% минеральных примесей содержал их в стадии сапропеля не более 30%. В этом одна из причин сильной озоленности сланцев. Для гумусовых углей отношения иные: потеря всего или почти всего кислорода уменьшает массу исходного материала, скажем торфа, вдвое (47%). Так как торф содержит мало золы, обычно от 2 до 10%, то вещество торфа в каменноугольной стадии будет содержать от 4

до 20%, как это и наблюдается практически.

В свете этих взаимоотношений не может не представить интереса дальнейшая судьба керогена сланцев. Процесс потери кислорода, как уже было показано, надо представлять себе таким образом, что часть молекул, входящих в состав керогена, теряет его полностью, другая — частично, в том случае, если соединения, заключающие кислород, оказываются более устойчивыми. Поэтому одновременно протекают параллельные процессы изменения состава керогена, приводящие к большому разнообразию образующихся продуктов. Ближайшими веществами, получающимися из керогена, должны быть смолистые, асфальтовые. В районах развития сланцевых отложений, главным образом древних возрастов, теоретически не исключается возможность встречи подобных асфальтовых минералов, содержащих повышенное против нормы для обыкновенных асфальтов количество кислорода и азота. Действительно, в Эстонской ССР такие находки делались неоднократно - в известняках силурийского возраста, в Порт-Кунда, Кукрузе и других местах. Состав этих асфальтов по данным Когермана следующий (в %):

	С	H	N	S	0	Зола
Из Кукрузе, Кохтла-Ярве у порт-Кунда	87,90 84,78 83,28	8,89 8.66 8,53	1,51	3,21 6,56 2,16	3,81	0,71
» »	81,4 83,0 82,52	9,4 9,4 9,10	1,20 0,48	7, 0,93	٠,	0,33

В последних двух строках приведен состав термобитума, сходство которого с асфальтами так велико, что Лутс, например, называет термобитум просто асфальтом. Месторождения так называемого асфальта в Поволжье и в Татарской республике также обычны. Здесь асфальт приурочен к верхнему карбону и пермокарбону. Битуминозны также юрские пески (гудронные песчаники). Некоторые типичные анализы подобных асфальтовых минералов приведены в табл. 87.

Таблица 87 Элементарный состав кислородсодержащих асфальтов Заволжья и Самарской Луки (в %)

Местонахождение	С	н	N	S	0	с/н
Река Сок Дер. Батраки Самарская Лукз Дер. Бахилова (жид- кий) Дер. Бахилова (360)	74,0 77,8 78,6 .75,7 82,4	8,6 9,2 9,1 9,2 9,9	0,35 0,5 0,37 0,01 0,3	5,1 5,3 6,2 4,4 4,5	12,0 9,2 5.6 10,7 2,9	8,6 8,4 8,6 8,2 8,4

Отношение С/Н в кислородсодержищих исфальтах в среднем не ниже 8.4, что вообще характерно дли кероголи слищев, содержа-

щего более 65% С, в то же время для настоящих бескислородных асфальтов, образующихся, несомненно, путем испарения нефти, это отношение не поднимается выше 7,6. Вещество керогена может, таким образом, при соответствующих условиях переходить в кислородсодержащие асфальты, а затем — в смолистые нефти, но ясно, что подобный переход не является неизбежным во всех случаях и химический механизм этого превращения еще требует обоснования.

Конечным продуктом превращения керогена сланцев являются смолистые вещества типа мальт или кислородсодержащих асфальтов. Здесь надо сказать несколько слов относительно содержания понятия о кислородсодержащем асфальте.

При полнейшем внешнем сходстве этих асфальтов с обычными асфальтами, происходящими в результате испарения нефти, кислородсодержащие асфальты характеризуются некоторыми существенными отличиями химического порядка. Не говоря уже о содержании кислорода, доходящего в некоторых случаях до 4—5 и больше процентов, отношение С/Н в них, как уже указывалось только что, достаточно характерно и говорит прежде всего о том. что в подобных продуктах процесс обогащения водородом не дошел еще до той стадии, которая типична для нефтей и ее дериватов. Полная потеря кислорода в керогене привела бы к образованию продукта, содержащего приблизительно 89% С и 11% Н. Элементарные анализы кислородных асфальтов, рассчитанные на вещество, лишенное кислорода, примеры которых приведены в таблице, показывают, что содержание водорода в них того же порядка от 10,4 до 10,7%. Такой же расчет для нефтяных асфальтов приводит к совсем иным цифрам содержания водорода, доходящего до 12-13%. Таким образом, кислородсодержащие асфальты представляют собою ископаемое совершенно особого характера. Мальты, кислородсодержащие асфальты или, как мы будем называть их в дальнейшем, оксиасфальты имеют различную консистенцию от жидких до легкоплавких разновидностей. По растворимости, коксуемости и характеру дистиллатов при сухой перегонке они практически не отличимы от термобитумов керогена сланцев. Низкое в общем содержание водорода не позволяет предполагать в оксиасфальтах, как и в термобитумах, наличия заметных количеств предельных или нафтеновых углеводородов. Скорее всего они составлены преимущественно из полициклических полиметиленовых и, может быть, ароматических углеводородов. Легких фракций в них также не содержится и молекулярный вес высок.

Оксиасфальты часто содержат заметные количества ванадия и азота. В этом отношении они гораздо ближе к керогенам сланцев, чем к нефтям, в которых эти примеси постепенно исчезают в результате многообразных изменений нефтяного вещества. Если рассматривать тяжелые нефти как продукт испарения нефтей, тогда, учитывая содержание азота и ванадия, пришлось бы допустить испарение по крайней мере 85% массы нефти, что экию невозможно уже потому, что одних нелетучих смолистых компонситов в нефтях этого типа больше 15%. Совершенно неправленодобых

было бы допущение позднейшего заноса азота в испаренную нефть.

Отстутсвие парафина в тяжелых нефтях или меньшее содержание его, чем в обычных нефтях, также не говорит в пользу вторичного происхождения тяжелых нефтей из более легких. Постоянное содержание сернистых соединений в тяжелых нефтях доказывает сильно восстановительную среду, сопровождавшую образование и сохранение тяжелой нефти. Эта восстановительная среда совершенно не вяжется с предполагаемым окислением нефти.

Оксиасфальты во всем совершенно аналогичны тяжелым нефтям и связь их с продуктами превращения керогена очевидна.

Превращение керогена в оксиасфальты не является обязательным процессом, но, вероятно, в природе в отдельных случаях могли создаваться условия, благоприятные для такого превращения. В других случаях подобный процесс мог приобрести региональный характер и дать начало рассеянным формам нефти и оксиасфальтов, аккумулирование которых в промышленных месторождениях совершалось уже под влиянием физических и механических факторов.

Исключительную важность и интерес представляет вопрос о роли гуминовых веществ в образовании сланцев. Представления о том, что содержание гуминовых веществ в сланцах может колебаться в широких пределах, определяя тем самым тип сланцевого керогена, до такой степени распространены, что, казалось бы, самая попытка ревизии этого вопроса неуместна или должна идти в разрез с общепринятыми взглядами. Нет сомнения в том, что гуминовые вещества в их крайних степенях превращений являются часто основным веществом сланцев, может быть, даже подавляющим массу тех эключений смолистых, или жировых телец, которые часто рассматриваются как основной источник смолы при перегонке. Все это заставляет, однако, действительно подвергнуть ревизии вопрос о гуминовых веществах.

Если кероген сланцев содержит слишком мало водорода, например 4-5%, то это обычно считается надежным признаком преобладания гумусового материала над «жировым». Во многих случаях нельзя с этим не согласиться. Гумусовые угли всегда бедны водородом ввиду отсутствия восстановительной среды в период формирования их отложения. Но когда речьидет о сланцах и о восстановительной среде в период их образования и превращений, то приходится предполагать, что гумусовые вещества обогащаются водородом. В этом случае исчезает критерий, позволяющий судить о роли гумусового вещества, потому что в превращенном виде оно уже не может быть надежно открыто теми или иными методами анализа. Низкое содержание водорода в керогене без учета содержания углерода не может иметь еще решающего значения. Исходное вещество сапропеля содержит в среднем не более 6,5-6,8%. водорода, хотя в нем несомненно содержание гумусовых веществ. Но оно растет параллельно с ростом содержания углерода, вне зависимости от относительного преобладания так называемых жировых веществ. В пользу преобладания в керогене того или иного

материала очень часто приводится выход смолы: гуминовые вещества дают мало смолы, а жировые — много. Может быть это соображение и имело бы какую-нибудь ценность, если бы существовали керогены, содержащие при высоком содержании углерода слишком мало водорода при сохранении всех типичных для сланцев условий. вроде отложения в водной среде, отсутствия заметных остатков наземной растительности и т. п., но таких сланцев мы не знаем. Выход смолы есть не столько функция преобладания того или иного материала, сколько функция отношения водорода, углерода и кислорода. Обрисованный в общих чертах генетический ряд сапропелевых каустобиолитов уже дает основную наметку того, что мы можем ожидать в этом направлении. Для каждого керогена, классифицированного по содержанию углерода, можно, пользуясь этой скемой, указать нормальное содержание водорода. Очень редко в практических случаях оно оказывается выше предусмотренного, например в шотландских сланцах, где очевидно повышенное содержание липтобиолитового материала, но зато обычны случаи более низкого содержания водорода, и тогда мы уже не можем обойтись без допущения повышенной примеси гумусового материала, не восстановленного по тем или иным причинам. Если, например, кашпирский кероген содержит при 67% углерода 8.0% водорода, то здесь уже невозможна примесь настоящего гумусового материала в его недовосстановленной форме. Но если кероген Захарьевского месторождения при 68,5% углерода содержит всего 7,2% водорода. вместо должных 8,2%, то нельзя не допустить в нем примеси гумусового материала. Принимая во внимание ожидаемое и действительно найденное содержание водорода при данном содержании углерода, можно ориентировочно оценить роль гумусового невосстановленного материала. Так, в предыдущих примерах содержание гумусового материала в кашпирском керогене надо признать близким к нулю, а в захарьевском — до 45%, если исходить из нормального содержания водорода в гумусовых углях в 6%. Таким образом, не следует переоценивать роль аналитически не открываемого гумусового материала в тех случаях, когда невысокое содержание водорода все же не выходит из нормы для данной концентрации углерода в керогене.

ХИМИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЙ САПРОПЕЛЕЙ В КЕРОГЕН СЛАНЦЕВ

Химизм превращений сапропеля в вещество керогена сланцев и в дадынейшие продукты его изменения является наиболее трудным и наименее изученным. Причинами этого превращения являются, несомненно, биологические процессы, особенно в начальных стадиях, вероятно, также каталитические, хотя природа носледних в настоящее время еще не может быть уточнена. Взаимное расположение атомов и их группировок в молекулах веществ, образующих сапропель, создавалось в результате тех энергетических особенностей, которые характеризуют всякое вещество биогенного происхождения. Можно себе представить, что после прекращения созидающей деятельности организма исчезает и причина, обеспечивавшая устойчивость исходного скелета молекулы, которая в новых

условиях должна переити в новое строение, отвечающее принципу наибольшей сохранности уже вне зависимости от биологического процесса. Все подобные изменения должны протекать с малыми скоростями, при температурах не слишком отличающихся от обычных на поверхности земли или ее биосферы. Они не могут быть воспроизведены искусственно и это обстоятельство крайне затрудняет толкование этих изменений. Химик оперирует лишь со схемами или с предполагаемыми реакциями, доказать которые возможно только методом исключений. Единственный путь, кажущийся наименее искусственным, — это критический разбор изменений групповых компонентов, доступный прямому наблюдению.

Клетчатка, попадающая в сапропель в качестве растительного детрита или входившая в состав исходного вещества организмов, давших начало сапропелю, разрушается настолько быстро, что нет ни малейшей возможности принимать ее участие в построенчи массы керогена сапропелитов. Это разрушение может совершаться как в аэробном среде под влиянием организмов типа Celluibrio, Cytophaga, Cellfalcicola, живущих главны и образом в верхних частях отложений сапропеля, на границе с пелогеном, так и в среде анаэробной. В лабораторных условиях клетчатка, внесенная в сапрспель, разрушается за 20 дней на 41% (Казаков) [19]. Среднее содержание клетчатки для более чем 60 образцов сапропеля оказалось от 6.5 до 12%. Кузнецов для 128 подмосковных озер указывает цифру 7,5% [20]. Аэробные организмы не живут в восстановительной среде отложений глубже 2-3 м. Они сменяются другими организмами, область распространения которых не определена. точно. Распад клетчатки совершается под их влиянием уже иначе: вместо СО2 и воды существенным продуктом является метан. С повышением глубины в сапропелевых отложениях количество клетчатки падает очень быстро. То же самое относится и к пентозанам. Если клетчатка имеет древесинное происхождение, то следует еще иметь в виду лигнин — групповой компонент несомненно более устойчивый, чем клетчатка и поэтому относительно накопляющийся в сапронеле по мере его старения. Устойчивость лигнина видна, например, из наблюдений Митчелла и Риттера [21], показавших, что остатки сосны, кедра и секвойи в миоценовых пескаж Калифорнии на глубине 200 футов свидетельствуют об увеличении содержания лигнина с 30 до 85% у кедра и до 90% у сосны. Поэтому мы не можем сбрасывать со счета лигнин так же легко, как клетчатку.

Что касается белковых веществ, то участие их в построении сапропеля невероятно на тех же основаниях. В воде, сопровождающей сапропели, найдены ферменты, попадающие сюда из живых организмов, быстро разрушающие белок. Роль белковых веществ, более или менее значительная в молодом сапропеле, очень быстро сходит на нет в более углубленных слоях. В лучшем случае, во внимание следует принимать не самые белки, а продукты их ферментативного расщепления, главным образом, аминокислоты или продукты их дальнейшего изменения. Этот вопрос еще требует проработки, но уже и теперь многое говорит за то, что азот сапропелей

связан не с оелками или их продуктами распада, а с гуминовыми веществами, которые не обязательно должны иметь белковое происхождение.

Воски в сапропелях вовсе не имеют того преобладающего значения, какое им приписывалось раньше. Гуминовые вещества во всяком случае подавляют их количество. Воски и жиры относятся к числу второстепенных примесей. Под влиянием линолитических ферментов они переходят в глицерин или высшие спирты с одной стороны, и в жирные кислоты -- с другой. Едва ли можно сомневаться в том, что жирные кислоты сапропеля имеют какое-нибудь иное происхождение. Это только остатки жиров, причем достаточно устойчивые. В молодых сапропелях кислоты еще могут быть обнаружены анализом, но в сапропелях древних, как и в керогенах, только кипячение со спиртовой щелочью позволяет, и то иногда, открыть некоторые жирные кислоты в количествах, впрочем, весьма далеких от количеств основной массы сапропелита. Повидимому, жирные кислоты, по крайней мере высшие, являются оксикислотами, но еще нельзя сказать: образуется ли их гидроксильная группа в результате окисления или гидратирования кратной связи. Отсутствие жирных кислот в керогенах часто объясняется полимеризацией, но здесь же надо отметить, что причины и механизм подобной полимеризации совершенно ничего не говорят химику. Еще можно долускать подобный процесс для оксикислот через эстолиды, т. е. сложные эфиры, образованные путем отнятия воды от гидроксила и карбоксила двух или большего числа молекул или для непредельных кислот путем обычной полимеризации, но все же не совсем ясны условия, вызывавшие эти процессы в восстановительной среде.

Если сбросить со счета клетчатку и лентозаны, то на первое место в сапропеде можно поставить гуминовые кислоты или вообще тумусовые вещества, на долю которых приходится до 50% и больше сапропеля, а на долю так называемых битумов — до 10—12%. Но в этих битумах не более четверти всего их количества составляют жиры. Мы можем, однако, причислить к жирам воски, составляюиме до 75% всей массы битумов сапропеля. Все же и с этими поправками очевидно, что не жиры составляют массу органического вещества сапропеля и не они, следовательно, являются исходным материалом керогена. Вывод этот позволяет не углубляться особенно в таинственные дебри «полимеризации кислот», - процесса практически необратимого в случае керогенов. Основной материал керогена — гуминовые вещества. Происхождение их до сих пор не ясно и существует множество гипотез объяснения этого явления. Возможно, наиболее вероятной является гипотеза образования гуминовых кислот из лигнина и хотя ресурсы лигнина в сапропелях не велики, но зато гуминовых веществ достаточно много. Интересно сопоставление содержания лигнина и гуминовых кислот в сапропелях. Табл. 79 показывает, что большому количеству лигняна соответствует малое содержание гуминовых кислот, что находится в согласии с гипотезой превращения лигнина в гуминовые кислоты тем более, что лигнина больше, а кислот меньше как раз в молодых сапропелях. Механизм превращения лигнина в гуминовые кислоты до сих вор не находит себе химического разъяснения. Гуминовые кислоты содержат меньше водорода, чем лигнин, и такой результат мог бы получиться, например, в случае отщепления у лигнина, главным образом, гидроксильных групп (дегидратация). образовавшиеся гуминовые кислоты должны преимущественно углекислоту из карбоксильных групп. В настоящее время хорошо известно, на основе работ Свен Огдена [22], Эллера [23] и Стадникова [24], что гуминовые кислоты действительно легко теряют CO₂ при нагревании уже до 100° и особенно легко при повышенных температурах. Однако, образующееся при этом гумусовое вещество еще не богато водородом, даже бедно им и поэтому рассматриваемый процесс едва ли мог вести к образованию из лигнина богатого водородом керогена. Простой подсчет показывает, что даже полное удаление всего кислорода кислот, в виде СО2, в конечном счете дало бы вещество, по крайней мере, с 92% углерода и 8% водорода. Поэтому является необходимым допускать в превращениях сапропеля участие каких-то гидрирующих факторов, но, конечно, не за счет водорода извне, а за счет диспропорционирования водорода с образованием богатых углеродом соединений.

Другое объяснение заключается в том, что сравнительно богатые водородом жировые вещества, даже присутствуя в подчиненных количествах, все же могут несколько «исправить» отношение углерода к кислороду. Так например, кислоты, выделенные спиртовой щелочью из богхедов, показывают содержание водорода в 11—12% при содержании углерода в 75—78%.

Для типичного керогена характерно содержание не более 9—9,2% водорода при том же содержании углерода, поэтому ясно, что получается некоторый запас водорода, позволяющий рассматривать состав керогена как среднее арифметическое из бедных водородом гумусовых веществ и богатых водородом жировых веществ. Так например, емесь из гуминовых веществ состава С — 62% и Н — 5%, и жирового вещества состава С — 76% и Н — 12%, в отношении 1:1 дала бы вещество состава С — 69% и Н — 8,5%, что хорошо соответствовало бы составу некоторых керогенов и не находилось бы в противоречии с химическими свойствами керогенового вещества.

Возможно, что именно в смеси жирового и гумусового вещества лежит причина разнообразия керогенов. Молодые керогены, вроде например, каменецподольских сланцев, дают даже бурую щелочную вытяжку, свидетельствующую о еще не вполне законченном цикле превращений гумусового вещества. В некоторых богхедах, наоборот, гумусовая часть не может быть обнаружена, зато возможно присутствие некоторых жирных и оксикислот. Понятно, что преобладание того или иного материала зависело в каждом отдельном случае от местных условий. Содержание компонентов могло меняться даже в соседних слоях одного и того же месторождения.

В некоторых керогенах самый точный анализ обнаруживает иногда заниженное содержание водорода, в других, наоборот, водорода больше, чем это полагается в среднем для данного содержания углерода. Очевидно, в первом случае следует допускать преобла-

дание гумусового материала, во втором — жирового. В природе, однако, трудно допустить естественную селекцию, которая привоцила бы к слишком резким различиям в содержании обоих типов
основного материала. Виоценоз животного и растительного материала в водоемах находится в своего рода равновесии: отмирание
и накопление обоих видов исходного материала совершалось параллельно, потому что, где имелась жизнь, там имелась и смерть.
В результате для водных образований, какими являются сапропели,
участие животного и растительного материала примерно равноценно и следствием его является значительно усредненный состав
сапропелей, что позволяет говорить и о некотором среднем отношении углерода к водороду в керогенах сланцев.

VI. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ общий вид

Горючие сапропелитовые сланцы чаще всего имеют внешний видобычных осадочных пород, напоминая известняки, мергели, глины и глинистые сланцы. Сланцы могут обладать различной плотностью и твердостью, иногда они очень рыхлы; в воде сланцы не разбухают, но вода способствует их разрыхлению. Большей частью горючие сланцы однородны: в них попадаются только относительно крупные включения пород, не содержащих органического материала или содержащих его очень мало. Во многих случаях наличие подобных включений характерно для поверхностных слоев сланцевого пласта. Кроме того, обычны включения ископаемых раковин или их отпечатков, во многих случаях просто перегружающих сланец. Обычны также отпечатки водорослей. Прибалтийские сланцы очень бедны организованными включениями или отпечатками, наоборот, ими богаты юрские сланцы (аммониты, дихотомические водоросли). По трешинам сланцев, иногда и в их массе, встречаются кальцит, гипс, пирит и другие минералы; пирит часто присутствует в массе сланца в тонко распыленном состоянии. Вследствие присутствия сернистых соединений и резко восстановительной среды в сланцах иногда встречаются различные сульфидные руды меди, цинка и других металлов (мансфельдские сланцы).

Сланцы, содержащие рудную влагу, имеют более темный цвет и после высыхания на воздухе расслаиваются на тонкие листочки, большей частью перпендикулярно напластованию. Возможно, что при этом известную роль играет изменение объема при окислении пирита или органических соединений.

Большинство сланцев имеет листоватый характер. В некоторых случаях сланцы расшепляются на тонкие листочки площалью в несколько дециметров, при толщине в 2—3 мм и меньше. Такие сланцы получили название «бумажных» (сланцы Альберты, частично некоторые волжские). Очены часто листоватость служит признаком богатства сланцев органическим материалом, однако не всегда. Богатые керогеном кукерситы вовсе лишены сланцеватости. Повидимому, сланцеватость зависит не столько от органического материала, сколько от характера золы: листоватый характер имеют,

главным образом, глинистые сланцы, к которым и сиписится большинство волжских. Наоборот, известковистые лишены этой характерной текстуры.

Твердость сланцев определяется в основном природой и характером минеральной части, она не превосходит 3 по шкале Мооса, но обычно ниже. В свежем виде многие сланцы режутся ножом и даже дают стружку, особенно богатые органическим материалом.

цвет сланцев

Сланцы большей частью окрашены в темные цвета: бурый, черный, шоколадный и другие. Светлые сланцы, например, прибалтийские, некоторые сланцы Вюртемберга и США имеют светлокоричневый и даже желтый цвет, но это — исключение. Цвет определяется в основном органической составной частью или рассеянным пиритом. Окраска часто нестабильна и меняется при высыхании и особенно при поверхностном окислении.

Геологически молодые третичные сланцы часто сохраняют зеленоватый цвет. Сернистые сланцы обычно темного цвета. В одном и том же месторождении сланцы могут иметь различные цвета по пластам.

УДЕЛЬНЫЙ ВЕС

Удельный вес сланцев зависит от удельных весов самого керогена, минеральной части сланцев и от пористости всей породы и, ваконец, от содержания воды. Удельный вес глины колеблется от

2.5 до 2.7. Та же величина и для кальцита, но известняки, как пориматериал, имеют меньший удельный вес — около 2,4. Так как пористость известняков выше пористости глинистых материалов и так как удельный вес чистого керогена колеблется в узких пределах около 1,2, то в первом приближении можно сказать, что удельный вес сланцев в целом зависит, главным образом, от содержания минеральных примесей. Однако, точной зависимости здесь нет. потому что при одном и том же составе породы и керогена и при одном и том же содержании оргинической массы колебания удельного веса зависят от пористости, т. е. уплотнения породы. Хотя объ-

Таблица 88 Удельный вес горючих сланцев

Сланцы	Удельный
	вес
Чудовский	1,444 - 2,698 1,26 - 1,71 1,510 - 2,210 1,45 - 1,82 1,99 - 2,22 1,48 - 2,23 1,45 - 2,31 1,46 1,97 - 1,88 1,8 - 2,2 1,4 - 2,7 0,8

ем, приходящийся на поры, но аввисит от их исличины, тем не менее процессы последующей минераливации могут внести существенные изменения в пористость. Все это ведет к чому, что для одного и того же месторождении ислебании удельного всеа сланцев из различных пластов могут достигать вначительных всличин, как это видно из табл. 88.

Удельный вес чистого керогена известен только для эстонского керогена. В этом случае величина определена приблизительно в 1,2 по плаванию в смеси четырехклористого углерода и сероуглерода. Определение удельного веса в водных растворах солей, по указанию Лутса, не дает точных цифр вследствие явления флотации: Возможно, что богатые серой и кислородом юрские керогены имеют более высокий удельный вес, приближающийся к удельному весу малозольных сапропелитовых углей.

теплопроводность и теплоемкость

Теплопроводность сланцев зависит от содержания органического вещества, от характера минеральной части сланца и от пористости сланца, так как воздух плохой проводник тепла. Так как пористость известковых пород выше чем у глинистых, то для величины теплопроводности сланца получаются различные значения. По данным Мак Ки и Лайдера [25], для одного американского сланца была получена величина 0,00086. Для кукерсита, по Винклеру, — 0,0005. Гэвин и Шарп [26] для колорадского сланца нашли очень высокую величину 0,00382 (для мрамора — 0,0060, для мела — 0,0022). Чем выше содержание керогена в сланце, тем ниже его теплопроводность.

Теплоемкость керогена в чистом состоянии составляет по Лутсу

Теплоемкость керогена в чистом состоянии составляет по Лутсу 0,36 ккал. Для каменного угля известна величина 0,31 ккал. Минеральные породы имеют меньшую теплоемкость, поэтому эта величина для сланцев тем выше, чем больше содержание керогена. Сланец с 50% керогена имеет теплоемкость около 0,27 ккал.

Мак Ки и Лайдер и Горное бюро сообщают следующие данные по теллоемкости для некоторых сланцев:

Сланец Де-Бек,	Қолорадо	0,265		OT	20°	до	90°
» »	»	0,273—0,280	Ð	D)	D)	Ð	»
Парашюте	»	0,242	»	*	n	»	*
Полукокс слани	тевый	0,223	*	»	D)	>>	»

теплотворная способность

Теплотворная способность сланцев зависит от содержания в сланце горючего материала, т. е. керогена, от его состава и от ряда добавочных обстоятельств — содержания серы, сгорающей в сернистый газ, диссоциации карбонатов сланцевой минеральной части и т. п. При одинаковом химическом составе керогена зависимость между теплотворной способностью и количеством керогена носит линейный характер.

Наиболее высокоуглеродистый кероген имеет теплотворную способность около 9500 ккал (при 80% С), наименее карбонизованный — до 4500 ккал (при 55% С).

Было предложено несколько упрощенных формул для подсчета теплотворной способности, исходя из элементарного состава. Раковский, например, считает, что приблизительную теплотпорную способность можно получить, если считать, что каждый процент углерода дает 105 ккал. Лутс указывает другие уравнения:

$$Q = 200 \times \% C = 9300 \text{ kmaa}$$
 (1);

$$Q = \frac{\% C = 36.4}{0.00452}$$
 (2).

Все это, в конце концов, уравнения прямой линии; и они верым лишь постольку, поскольку отношение С/Н может быть выражено прямой линией. Несомненно, на небольших отрезках кривой, выражающей это отношение, можно принять, что кривая имеет характер весьма близкий к прямой, но этого нельзя сказать о всем диапазоне изменений содержания углерода и водорода, потому что оно не выражается прямой линией. Для низко- и высокоуглеродистых керогенов отношение С/Н составляет около 8, для керогенов, содержащих от 60 до 75% углерода уже 8,4.

Во всех такого рода формулах не учитывается также рольсеры, теплота сгорания которой составляет около 1/4 от теплоты сгорания угля. Для кашпирского керогена состава: 62,9% углерода, 7,5% водорода, 6,0% серы, 1,2% азота и 22,4% кислорода по формуле Дюлонга вычисляется теплотворная способность в 6606 ккал, по Раковскому 6604 ккал, по Лутсу — по первой формуле 6080 ккал и по второй 5863 ккал. Совпадение результатов по Дюлонгу и Раковскому не следует, впрочем, переоценивать: для керогена, состава 76,2% углерода, 9,1% водорода, 1,0% серы, 0,5% азота в 13,2% кислорода, по Дюлонгу получается 8369 ккал, по Раковскому 8547 ккал, по Лутсу 8740 ккал и 8865 ккал. Из этих примеров хорошо видно, что вычисление по упрощенным эмпирическим формулам только тогда может иметь некоторый смысл, когда этн формулы специально составлены для сланцев одного какого-нибудь. типа, отличающихся очень небольшим диапазоном содержания углерода в крайних образцах и содержащих примерно постоянное небольшое количество серы. Диаграмма (фиг. 15) показывает расхождение результатов подсчета по разным формулам. Так как род связей кислорода с углеродом и водородом неизвестен и заключение Дюлонга о том, что весь кислород связан с водородом, — неправильно, то можно было попытаться дать эмпирическую формулу, предполагающую связь кислорода и с углеродом и с водородом. Так как эмпирических формул можно предложить сколько угодно, а в основе их лежат, в сущности, неизвестные нам соотношения, то не имеет смысла строить их на какой бы то ни было базе, и проще выработать эмпирическую формулу, связывающую экспериментальные данные с точностью, достаточной для грубой оценки теплотворной способности. Такой формулой может быть:

$$Q = 100 \text{ C} + 0.1 \text{ (C} - 55)^3 + 210 + 22 \text{ S} \kappa \kappa a \Lambda$$

для содержания C от 55 до 80%, где C и S — содержание углерода и серы в процентах.

Формула выведена в предположении закономерного соотношения водорода к углероду в чисто сапропелевом веществе.

Для простоты вычислений в табл. 89 приведены уже готовые результаты, с указанием количества калорий, приходящихся на 0,1% углерода.

% C	ккал	на 0,1% С прибавить, ккал	% C.	ккал	на 0.1% С прибавить, ккал
55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65	5710 5810 5911 6013 6116 6222 6331 6444 6561 6683 6810	10 10 10 10 11 11 11 12 12 12 13	68 69 70 71 72 73 74 75 76 77	7229 7384 7547 7720 7901 8093 8296 8510 8736 8974	15 16 17 18 19 20 21 22 24 25 27
66 67	6943 7083	14	79 80	9493 9772	29

Совпадение вычисленных и экспериментально найденных значений для надежно определенных величин теплотворной способности керогена видно из следующего сопоставления (табл. 90).

Таблица 90 Теплотворная способность

	1	Найдено, <i>кка</i>	л
% C	эксперимен- тально	теоретиче- ски	разность
64,6 0	6831	6849	+ 18
71,62	7826	7831	<u> </u>
74,00	8300	8296	_ 4
74,80	8450	8464	+ 14
74,90	8450	8485	+ 35
75,60	8659	8642	+ 14 + 35 - 17
76,60	8900	8880	÷ 20:

На фиг. 15 (стр. 178) дана диаграмма соотношения теплотворных способностей и процентного содержания углерода и нанесены кривые, отвечающие формулам Лутса (2 и 3), Раковского (4) Дюлонга (1) и формуле, выведенной в настоящем параграфе (5).

РАСТВОРИМОСТЬ СЛАНЦЕВ

Вещество сланцев, как правило, нерастворимо в различных органических растворителях, если, конечно, речь идет о настоящих керогеновых, а не нефтяных сланцах, и если температура растворения не слишком высока. Табл. 91 содержит некоторый материал

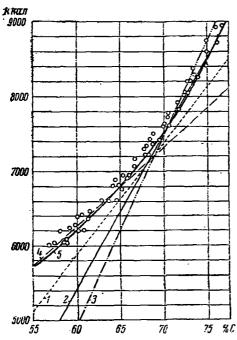
> Таблица 91 Растворимость керогена некоторых сланцев

racisophilotis Achorena negotophia Changes									
	_		Pac	ат в	o p	и т	е д	и	
Месторождения сланцев	Спирт без. водный	Эфир	Сероугле-	Ацетон	Хлороформ	четыр.х- хлористый углерод	Бензол	Пиридин	Ксилол
Шотландия (Броксберн) Шотландия (Тор-	_	1,66	2,04	_	~	_	_	_	. —
банит)	-	0,3	-	-		-	-	-	
Новый Браун- швейг Швеция (Скания) Эстонская ССР . Кентукки Юта. Солджер	1,5	2,2 2,0 -	2,8 — 0,49 0,015	2,6 2,9 0,27	2,2 - 0,22 0,14	2,26 2,20 0,04	3,2 0,4 0,43 0,06	2,6 0,70 —	
Суммит Колорадо, Де-Бек	_	<u>-</u>	0,76 1,85	0,53 1,33	1,05 2,41	0,74 2,04	0,94 2,23	_	_
Уайоминг, Грин- Ривср Калифорния, Ион Рейтлинген, поси-	6.9	-	1,27 5,83	1,22 10,98	1,75 10,1	1,19 7,55	1,37	<u>-</u>	_
дониевый . Тасмания .	1,28	 1,18	1,58	_	_	_	0,6 0,28	_	=
Галиция, менили- товый	=		0,8		2,0	_ _ _	0,85 3,0 1,4	=	_ _ _

для различных сланцев. Прежде всего надо отметить, что хотя увеличение содержания керогена в сланце вполне естественно влечет за собой также увеличение экстрактивных веществ, тем не менее это обстоятельство еще не определяет общую картину. Сланцы Колорадо и Юта практически содержат одно и то же количество керогена, тем не менее из сланцев Колорадо экстрагируется вдвое больше материала в разных растворителях. Природа керогена имеет решающее значение. Никаких заключений относительно природы растворителя, извлекающего наибольшее количество веществ, также сделать нельзя. Ацетои и хлороформ извлекают лучше всего,

но и здесь порядок веществ по растворяющей способности различен для разных керогенов.

Предварительное нагревание сланца сразу повышает выход экстрагируемых веществ. В химии гумусовых углей давно замечено, что экстрагируемых веществ получается тем больше, чем выше температура кипения растворителя; в этом отношении особенно сильно выделяется антрацен и антраценовое масло, извлекающее из углей десятки процентов веществ (бензол извлекает доли одного процента). Абрахам [27] нашел, что посидониевый сланец из Рейтлингена отдает бензолу только 0,6%, но через 48 часов нагревания до 300° количество экстракта возросло до 3,24%. Сланец из Нов. Южн. Уэльса дает только 1,4% экстракта бензолом, но через 48 часов нагревания до 250° получается дополнительно



Фиг. 15. Соотношение между теплотворной способностью и содержанием углерода в сланцах

еще 1,33%. При нагреве до 300° в течение двух дней количество экстракта еще увеличилось и дошло до 28,5%. Подобные же опыты проводились Энглером [28].

Когерманн [29] нашел, что четыреххлористый углерод при взаимодействии со сланцем (кукерситом) восстанавливается до гексахлорэтана, повидимому, за счет водорода керогена.

Экстрагирование сланцев после предварительной термической обработки дает уже вторичные продукты, свойственные этому процессу. Состав их, конечно, отличается от состава керогена. Шнейдер [30] извлек после нагревания керогена эстонского сланца до 250° под давлением — около 1% вязкой массы. Клевер и Маух [31] через 12 часов нагревания до 250° получили 1,86% асфальтообразного вещества соста-

ва: С — 80,59%, Н — 8,89%, N — 0,12%, S — 2,64% и О — 7,76%. Когерманн [32] при 240° извлек 4%, при 260—280° уже около 8% этого вещества. Лутс [33] проанализировал эфирный экстракт и нашел в нем: С — 77,9% Н — 10,4%, прочие — 17,6%, что указывает на значительное сходство этого вещества с экстрактом одного бурого угля, полученным Шнейдером [34]: С — 78,4%, Н — 10,5%, S — 1,3%. Во всех этих случаях получалась сложная смесь веществ, в которых отдельные авторы находили фенолы, углеводороды и другие соединения вторичного характера.

Патрыши щелочь, по Клеверу и Мауху, извлекает из кукерсити от 0,025 до 0,07% гуминовых кислот состава (в %):

С	Н	0
66,13	6,55	27,32
62,12	6,79	31,09
65,05	7,16	27,79

Все эти кислоты едва-ли чисты, так как содержание водорода в них слишком высокое.

VII. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ СОСТАВ САПРОПЕЛИТОВ

Элементарный состав сапропелитов кроме наличия в них углерода, водорода и кислорода показывает постоянное присутствие серы и азота. Множество анализов показывает, что количество азота больше количества серы и больше, чем во всех гумусовых ископаемых горючих.

Анализы сланцевых керогенов и сапропелей приведены в таблицах 92 и 93.

Если исключить из нескольких десятков опубликованных анализов сапропелей два или три с необыкновенно низким содержанием углерода и, вероятно, ошибочным, то содержание углерода в сапропелях колеблется от 50 до 60%, водорода — от 6 до 8%. Для подавляющего большинства сапропелей пределы колебаний значительно уже по углероду: от 52 до 58%. Среднее отношение С/Н колеблется от 7,5 до 8,2, для пелогена от 7,3 до 8,5, чем устанавливается генетическая близость обоих веществ.

Для керогена сланцев содержание углерода и водорода колеблется в широких пределах от 56 до 82% для С и от 5,8 до 10% для Н, причем едва ли эти пределы могут быть сужены. Возможно, верхний предел содержания углерода может быть понижен до 80%, так как более богатые углеродом сланцы содержат значительное количество битумов, растворимых в бензоле и не являющихся первичным керогеном. Отношение С/Н лежит в узких пределах 8—8,5.

Сравнение сапропелей и керогена сланцев показывает, что области сапропелей и низкоуглеродистых сланцев перекрывают друг друга и что провести резкую границу между ними невозможно. Табл. 94 дает сравнительный материал по составу близких сапропелей и сланцев.

Элементарный состав керогена сланцев не остается постоянным для разных пластов одного и того же месторождения. Это явление наблюдалось для многих месторождений — Эстонского, Гдовского, Кендерлыкского, некоторых Средне-Волжских и других. Если для некоторых месторождений еще есть сомнение в реальности различия элементарного состава керогена, то для таких хорошо изученных, как Эстонское — сомнения нет.

Обыкновенно с углублением пласта сланцев содержание в них углерода возрастает на 1, 2 и даже 3%, сднако, явной последова-

Элементарный состав сапропелей (в %)

			<u> </u>		
Местонахождение	С	н	N	S	0
Местонахождение Шитово, Калининская область Боровое, Харьковская » Толполово, Ленинградская область Ней-Бабельсберг, Берлин Болото 3, Новосибирская область Коноваловский лиман, Кубанская область Черное озеро, Калининская » Аргаяш-Мяасс, Челябинская » Аргаяш-Мяасс, Челябинская » Аргаяш-Мяасс, Челябинская область Белое озеро, Калининская область Белое озеро, Калининская область Белое озеро, Калининская область Велицгоф, Германия Толполово, Ленинградская область Красный Мох, БССР Пурпессельн, Пруссия Карасинское, Ленинградская область Ваш-озеро, Карело-Финская ССР Болото Самара, оз. Селигер, Калининская обл. Карасинское, Ленинградская область Ваш-озеро, Карело-Финская ССР Болото Самара, оз. Селигер, Калининская обл. Карасинское, Челябинская » Сяберо, Ленинградская » Сяберо, Ленинградская » Толполово, Ленинградская » Толполово, Ленинградская » Половчиновское, Ивановская область Белосарайское, Чалининская Либмоль, Пруссия Половчиновское, Ивановская область Болото Самара, оз. Селигер, Калининская обл. Оз. Селигер, Калининская область Болото Самара, оз. Селигер, Калининская обл. Оз. Селигер, Калининская область Болото Самара, оз. Селигер, Калининская обл. Оз. Селигер, Калининская область Болото Самара, оз. Селигер, Калининская обл. Оз. Селигер, Калининская область Болото Самара, оз. Селигер, Селигер Валининская область Болото Самара, оз. Селигер, Селигер Валининская область Валиновское, Ивановская область Валиновское, Ивановская область Валиновское, Ивановская область Валиновское, Ивановская область Валиновское Валиновское Валиновское Валиновска	43,9,9 43,9,9 50,0,1 50,0,5 50	5,13 4,8 6,2 6,4 7,0 5,4	N - 3,5 4,57 4,57 4,57 4,57 4,57 4,57 4,50 5,06 4,64 4,3 5,5 5,02 2,5 3,5 4,5 5,5 6,4 2,0 - 5,96 4,75 3,95 5,25 5,96 4,75 3,98 5,96 4,75 5,96 4,75 5,96 4,75 5,96 4,75 5,96 5,96 5,96 5,96 5,96 5,96 5,96 5,9	1,6 	49,01 51,3 42,4 38,43 4 ,21 38,06 37,53 36,92 37,03 36,92 35,98 35,98 35,8 35,5 35,8 35,5 35,8 35,5 35,8 35,5 35,8 35,1 34,8 35,1 34,8 35,1 31,0 31,0 31,0 31,0 31,0 31,0 31,0 31

Элементарный состав керогена некоторых сланцев (в %)

Сланцы	с	н	N	S	0
Пуштос, Коми АССР .	56,7	5,8	0,9	_	36,4
Захарьевский .	56.8	8,3	1 -	6,6	26.4
Лемезинский	57,5	7,0	2,0		33.9
Онтики, диктионемовый .	58,3	6,3	2,0	_	34.0
Балтийский Порт, Эстонская ССР	59.2	6,5	2,8	1 —	31,5
Буинский	60,2	7,4	l <u>-</u>	4,7	27,7
Общесыртовский .	60.3	7,0	1,1	7,6	24.0
Озинковский .	60.4	8,5	<u>'</u>	4,5	24,3
Коми ACCP 1 .	60,9	8.0	0,7	1 -	26,6
Шигалинский	60,9	7.3		l	31.8
Колорадо, США .	61.0	7,3	1,4	1,5 6,5	28,8
Кашпирский .	61,1	73	1,4	6.5	23.7
Буинский .	61,3	7,3	} <u> </u>	1 0,0	31.4
Ульяновский .	61,6	7,7	1 _	1 _	30,7
Вурнарский .	61.6	7,4	1 _	l _	31,0
Савельевский	61,6	72	1,2	6,2	23,8
Кендерлыкский .	61,8	7,2 6,2	0,5	0,2	31,5
Мантуровский .	62,2	7,5	1,6	5,7	22,9
Кашпирский .	62,3	7,4	1,0	0,1	29.2
Савельевский	62.8	7,9	1.,0	9,7	19,6
	63,6	5,2	2,7	9,1	28.5
Поповка, диктионемовый .	63,6	7.8	1,2	8,1	19,3
Общесыртовский .	64,7	8,2	1,2	0,1	26.1
Вюртембергский .	65.1	8,5	2,3	-	
Мессельский, I .		6.0	2,3	i –	24,0
Лемезинский .	65,5	7,4	2,4		26,1
Кашпирский .	66,4		-	7,3	18,9
Терегли-Тау	66,4	7,8	1,8	2,4	23,1
Кендерлыкский.	66,5	7,8	1,0	105	24,6
Общесыртовский .	66,8	7,8	2.	10,7	14,7
Лемезинский .	67,7	6,3	2,1		23,9
Байсунский	68,0	7,7	-	2,3	21,0
Пулково, диктионемовый .	68,2	6,6	2,2	2,4	20,5
Кашпирский	68.3	7,9		70	16,8
Кимериджский, Англия	69,0	7,6	1,4	8,3	13,7
Элько, Невада, США .	69,0	9,5	0,7	1,8	19,0
Гарниш, Германия	69,5	8,4	2,3	1 -	19,7
Шотландский торбанит .	69,7	101	3,1	1,3	15.6
Захарьевский	70,1	9,1	ı –	11,1	9,7
Вальдау, Остерфельдт .	70,4	8,2	1 –	l	21.4
Дергуновский	70,4	8,4	! -	7.4	13,8
Мессельский, II .	71,0	9,5	2,0	1.5	16,0
Оберкиржен	71,1	8,4	1,0	l –	193
Кохат, Британская Индия .	72,6	8,1	13	0.8	17,1
Байсунский .	73,1	8.0	2,8	4,3	11,8
Кендерлыкский .	73,4	7,9	<u> </u>	2,0	16,9
Веймарнский	74,2	8,3	1,2	1,3 6,5	14,9
Черно-Затонский	74,5	8,2	-	6,5	10,8
Торбанит, Нов. Шотландия	75,3	10,5	l –		14.2
Гдовский	75,5	8,5	09	1,8	13.2
Веймарнский	75,8	9,1	l –	1,5	13,6

 $^{^{1}}$ Для этих и некоторых других сланцев приводятся анализы отдельных пластов.

Сланцы	С	н	N	s	0
Гольцмаден, Германия Эстонский Чудовский Кендерлыкский Кохтла-Ярве Мансфельд, Германия Кладно, Чехия Дуннет, Шотпандия Нов. Южн. Уэльс Эрмело, Трансвааль Памферстон, Шотландия Броксберн, Шотландия Рейтлинген, Германия Отэн, Франция Шотландия Нов. Южн. Уэльс Шотландия Коштялов, Чехия	76,2 76,6 76,6 77,0 77,3 77,6 78,5 78,6 79,7 79,0 80,6 80,8 80,4 81,1 81,8 81,2 81,4 82,7	10,2 9,1 7,8 8,6 9,0 9,0 8,2 9,8 7,6 8,6 11,1 9,8 11,7 12,5 11,2 10,3	2.0 1,0 - 0,2 3 1 1,4 2.6 - 1,5 2,3 2,3 1,3 3,0 - 0,3 1,0 3,5	1.6 - 1.5 - 3.5 0.8 - 1.2 0.6 0.1 - 0.3 -	11,5 11,7 14,3 15,2 12,4 10,3 7,6 9,6 9,6 9,4 8,6 6,8 6,1 7,1 5,6 5,9 3,6

Таблица 94 Сопоставление близких по составу сапропелей и сландев (в %)

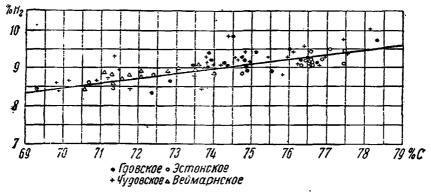
Каустобиолиты	С	Н	O (N, S)
Лемезинский сланец Оз. Самара, сапропель Общий Сырт, сланец Половчиновский сапропель Шигалинский сланец Оз. Валовое, сапропель	57,5	7,0	35,5
	57,5	7,0	35,5
	60,3	7,0	32,7
	59,8	7,0	32,2
	60,9	7,3	31,8
	60,9	6,9	32,2

тельности все-таки нет. Так например, в Эстонии пласт А, т. е. самый глубокий, содержит кероген с 77,49% углерода, пласт Е, т. е. верхний — 76,93%. Однако, пласт В, соседний с пластом А, дает уже для керогена всего 76,25% углерода. В некоторых месторождениях нижние пачки сланца в одном и том же пласте содержат отличающийся по составу кероген. Короче говоря, прямой последовательности в изменениях состава керогена нет и это более интересно тем, что расстояние между такими горизонтами часто очень невелико (меньше 1 м).

Хуже исследовано изменение состава керогена по протяжению пласта. В первом приближении кероген Прибалтики по мере продвижения вдоль пласта к востоку несколько теряет в содержании углерода; но так как сланцевые пласты в том же направлении уходят вглубь, то трудно сказать, имеет ли тут значение протяжение пласта или его углубление. Впрочем и здесь нет простой по

еледовательности. Все явление очень часто объяснялось окислительными реакциями за счет атмосферного кислорода, однако, такое объяснение не всегда приемлемо и, во всяком случае, не универсально (фиг. 16).

Колебания в элементарном составе керогена сланцев часто бывают очень значительны. Не во всех случаях они совершенно реальны и, вероятно, объясняются неточностью анализов, но с другой стороны, известны повторные анализы, когда эта причина отпадает.



Фир. 16. Элементарный состав керогена прибалтийских сланцев Содержание С и Н

В табл. 95 приводятся данные повторных анализов, показывающие расхождение.

Таблица 95 Сопоставление анализов на элементарный состав сланцев для разных пластов (в %)

Сланец	С	H	N	s	0
Эстонский » Мантуровский » Ульяновский »	72,4 77 5 52,1 70 8 58,8 69.9	8.4 9.4 6,7 9,5 7.0 8,3	3,3 2,1 —	 1,7 5,4 8,4 4,2 6,7	20,1 11,3 32,5 9,2 29,9 5,0

Эти данные относятся к трем месторождениям, но к различным пластам. Существует две попытки объяснить подобное расхождение данных элементарного анализа. Чаще всего причину видят в окислении керогена сландев за счет атмосферного или растворенного в вадозных водах кислорода. Другой причиной считают неодинаковое участие гумусового материала в массе керогена. Все это рассматривается более подробно в главе VII, где и будет показано, что общей причины во всех случаях нет.

Значительно чаще колебания и элементарном составе для одного и того же месторождения неполники и объясняются неточностью анализа. Элементарный состав сланцевого керогена не может быть точно определен при сжигании навески сланца с золой, потому что присутствие силикатной воды искажает цифры для водорода. Определение кислорода по разности при элементарном анализе органической массы также неточно, потому что последняя не может быть определена абсолютно точно. Лутс, изучая кероген эстонских сланцев и выделяя его из породы по удельному весу и флотацией, говорит, что состав керогена, если он не выветрен, всегда один и тот же, несмотря на колебания в элементарном составе, рассчитанном из данных анализа керогена в присутствии золы. Это может быть правильно для прибалтийских сланцев, месторождения которых разбросаны на сравнительно небольшой территории, но совершенно иначе выглядит состав керогенов тех месторождений, которые хотя и относятся к одному и тому же геологическому возрасту и образовались, повидимому, в тождественной обстановке, но разбросаны на громадной территории. Так например, сланцы юрского возраста обнаруживают очень значительные колебания в составе. В данном случае, даже с учетом различных погрешностей в анализе, нельзя сколько-нибудь сузить пределы колебаний. В фействительности, они даже больше, чем это показано в табл. 96, в которую не вошли единичные анализы, показавшие 40%. С в одном образце мантуровского сланца и около 75% для сланца из Черного Затона.

Таблица 96 Элементарный состав керогена некоторых юрских сланцев (в %)

Сланец	c	н	N	o	s
Озинковский . Шигалинский .	60,2 60,9	7,3 7,3	_	27,2 31,8	4,7
Буинский . · · Ульяновский	61,3 61,6 61,8	7,3 7,3 7,3 7,7 7,2 7,4 7,9 7,9	 0,5	27,2 31,8 31,4 30,7 30,5 22,3 19,6 19,3	<u> </u>
Вурнарский	62.7 62.8	7, <u>4</u> 7,9	1,8 0,5	22,3 19,6	5,8 9,7
Общесыртовский . Захарьевский .	63, 5 70,1	7,9 8,1	1,2	19,3 10,7 13,8	9,7 8,1 11,1
Дергуновский	70,4 73,1 74,5	8,1 8,4 8,0 8,2	2,8	11,8 11,8 10,8	7,4 4.3 6.5

Примечание: Содержание элемента, для которого данные не приведены, входит в цифру для кислорода.

Азот керогенов сланцев является постоянной примесью. Его содержание в керогене доходит в некоторых случаях до 5%, обычно же меньше (табл. 96). Весь азот связан с органической массой сланца в виде неопределенных соединений. Азотистые соединения смолы всегда имеют вторичный характер и не объясняют строения первичных азотистых соединений. Здесь имеется полная аналогия

динения этих групп неоднократно констатировались в сланцах, богхедах и других сапропелитовых ископаемых. В пелогене содержание азота колеблется от 2 до 5,7%, но уже в сапропеле содержание азота относительно возрастает вследствие потери безазотистой массы вещества. То же самое наблюдается для торфов. Кероген сланцев содержит несколько меньше азота по той причине, что погребенные пелогены подвергаются биологическим процессам, выводящим часть азота. Мало превращенные керогены всегда содержат больше азота, чем древние, сильно измененные.

с азотистыми соединениями нефти. Имеются веские основания считать их азот связанным в виде геминов или порфиринов. Сое-

Таблица 97

Содержание азота в керогене сланцев в зависимости от содержания углерода (в %).

Сланцы	N	С
Сапропель .	поб	53-58
Диктионемовый Лемезинский .	1 00	£7—59
Кендерлыкский Савельевский	1,7	62-65
Шотландский	1.5	02-00
Кашпирский Общесыртовский	0,7	65—70
Элько, Невада Эстонский .	0,4	
Веймарнский Гловский	0,3	74—76

Так как превращение керогенов связано с увеличением содержания углерода, то понятна зависимость, существующая между количеством углерода и азота. Выход смолы при перегонке тем выше, чем богаче сланец (точнее — его кероген) углеродом. Только с этой точки зрения можно и должно понимать приводимую Раковским диаграмму, связывающую содержание азота с количеством «органической массы, переходящей в масло». Хотя рассматриваемая зависимость и носит достаточно общий характер, однако, известны и отклонения от нее. Так например, байсунские сланцы богаты азотом, но содержат углерода больше 72% (требуется, впрочем, уточнение этой цифры).

Высокий молекулярный вес азотистых соединений керогена подтверждается также распределением азота в продуктах перегонки. Оказывается, что в общесыртовском сланце в смолу переходит около 9% азота, в газ — ничтожно мало, в подсмольную воду — около 7% и свыше 83% остается в полукоксе. Для кашпирского керогена в полукоксе остается около 66% азота и т. д.

Содержание хлора в сланцах констатировано в кукерситах. В них найдено, считая на кероген, до 0,7% хлора, но форма его неизвестна. Скорее всего — это хлор солей, находящихся в сопутствующих водных растворах. Для нефти также давно известно содержание хлора, не пропорциональное содержанию воды, притом
хлор частично находится в негидролизуемой форме. Хлор, как известно, не извлекается водными организмами из растворов, в противоположность брому и особенно иоду, поэтому трудно рассчитывать на то, что сланцевый хлор имеет органически связаннуюформу. О содержании иода и брома в сланцах данных нет.

Лутс специально изучал содержание хлора в кукерситах и нашел прежде всего, что сам сланец не содержит растворимых солей, содержащих хлор, полагая поэтому, что хлор содержится в силикатах минеральной части сланца. Но это не весь хлор, а по расчетам Лутса — от 10 до 40% ¹. Все остальное количество связано с органической частью.

Для некоторых других сланцев содержание хлора также известно: так, сланец из Колорадо содержит 0,06% хлора, отэнский из Франции — до 0,25—0,18%, посидониевый — до 0,10% и т. д.

Сера в горючих сланцах присутствует постоянно. Лишь в редких случаях содержание ее падает ниже 1%. Обычны концентрации в 5 и больше процентов. Подобная универсальная особенность стоит в прямой связи с исходным веществом сланцевого керогена и имеет причиной распространение в исходном материале белковых и других органических веществ. Незначительная роль серы в растительных организмах отчасти заставляет предполагать относительное преобладание животных организмов в образовании керогена сланцев. Сера в сланцах может относиться к различным типам: пиритная сера в сланце связана с минеральной частью, но она имеет несомненно вторичный характер и получается в результате сероводородного распада, причем сероводород может реагировать с окислами железа с образованием пирита и других металлических сульфидов 2. С другой стороны, органический материал при посредстве бактериальных процессов может восстанавливать сульфаты до сульфидов. Так как сульфаты сами являются вторичным продуктом окисления сульфидов, то мы имеем в сланцах комплекс различных реакций, общее направление которых может чзменяться вместе с изменением характера среды. Пирит может переосаждаться: нередки случаи, когда его кристаллы выстилают полости аммонитов и других организмов. Обычны также настоящие окаменелости, полностью состоящие из пирита. Роль мельниковита - коллондального пирита - представляется весьма вероятной, поскольку этот минерал часто обнаруживается в темных илах водоемов.

Сульфатная сера представлена в сланцах чаще всего гипсом чили сульфатами железа. Восстановительная среда, в которой протекают процессы превращений сланцев, переводит сульфаты в сульфиды, но в зонах аэрации возможно вторичное образование сульфатов из сульфидов по известным уравнениям. Поэтому значительное содержание сульфатов всегда поэволяет предполагать окислительные процессы. Сланцы, как правило, бедны сульфатами, но этот тип серы может стать преобладающим в поверхностно-обнаженных сланцевых месторождениях [примером может служить байсунский сланец (табл. 98), с содержанием 69% сульфатной

1 От общего содержания хлора.

² В атличие от пирита, мельниковит легко растворяется в слабой соляной кислоте. Так как в сланцах невозможно предполагать существование сульфидов щелочных и щелочно-земельных элементов, то при отсутствии сульфидов цинка, появление сероводорода при действия кислоты на слансц может дать указания на мельниковит.

•		Насл	танец		Ha co	сернисть сединения	ie i
Сланец	сбщая	сульфатная	пиритная	органиче- ская	(ульфат- ная	пиригная	органиче- ская
Кашпирский ¹ .	8,42	0,29	4,13	4,00	3,4	49,0	47,6
» .	4,70	0,25	2,03	2,42	5,3	43,2	51,5
Савельевский .	1,69	0,5	57	1,12	33	,8	66,2
Байсунский 1	5,21	0,12	3,48	1,61	2,3	66,8	30,9
-	4,84	0,09	3,13	1,62	1,8	64,7	33,5
	1,58	1,09	0,24	0,25	68,9	15,2	15,8
Общесыртовский ¹	5,61	0,18	1,23	4,20	3,3	21,9	74,8
	3,74	0,69	0,58	2,47	18,5	155	66,0
Ульяновский ¹ .	4,18	0,10	2,46	1.62	2,5	588	38,7
	3,80	0,06	1,86	1,88	1,6	49,0	49,4
	2,94	0,09	1,26	1,59	3,1	42,9	54,0
	4,61	0,04	1,44	2,63	11,8	31,2	57,0
Общесыртовский 1	7,52	0,07	2,59	4,86	1,0	34,4	64,6
	7,60	0,06	2,34	5,20	0,8	308	68,4
Озинковский 1	7,46	0,22	6,98	0,26	3,0	93,5	3,5
-	2,24	0,19	1,56	0,49	8,9	69,2	21,9
	4,65	87,0	1,97	2,50	4,0	42,3	53,7
	3,93	0,13	1,13	2,67	3,5	28,6	67,9
-	1,93	0,13	1,04	0,76	6,8	53,9	39,3
Из Невады	4,94	0,40	3,59	0,95	8,7	72,4	18,9
Из Юта 🐌	1,10	0,14	0,41	0,54	13,3	37,2	49,5
-	1,37	0,64	0,08	0,65	46,4	6,4	47,2

^{&#}x27;Дин этих и некоторых других сланцев приводятся анализы отдельных пластов

серы]. Обычное содержание сульфатной серы не превышает немногих процентов от всей серы керогена или сланца. Разность между общим содержанием серы и суммой пиритной и сульфатной относится обычно к органически связанной сере. Количество последней всегда значительно: от 30 до 50% и больше. В некоторых сланцах органическая сера является главным типом сернистых соединений. Формы этой серы совершенно не известны. Если можно проводить аналогию между сландами и углями, то не лишено будет интереса наблюдение Парра и Поуэлла, показавшее, что органическая сера присутствует в виде каких-то смолистых соединений, частично растворимых в феноле, а частично — в гумусовых веществах, в феноле нерастворимых. Различные растворители, способные извлекать из сланцев экстракты, извлекают и часть органической серы в виде высокомолекулярных соединений. Сернистые соединения, так или иначе определяемые в продуктах перегонки сланцев, - все имеют вторичный характер и не дают указаний на первичные формы ее. Все же во многих случаях содержание органической серы кажется преувеличенным и возможно, что определение ее по разности — неправильно, так как на результат ложатся все ошибки анализа.

ВЗАИМООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЭЛЕМЕНТАРНЫМ СОСТАВОМ КЕРОГЕНА И ГЕОЛОГИЧЕСКИМ ВОЗРАСТОМ СЛАНЦЕВ

Существует довольно широко распространенное мнение о том, что керогены древних геологических возрастов богаче углеродом, чем более молодые. Иногда даже указывается, что древние керогены имеют более темный цвет. Ярым проводником этой концепции является Штремме [37], составивший даже приводимую ниже табл. 99.

Таблица 99 Возраст и состав керогена сапропелитов

Возраст		%	Н на
	С	Н	100 ч. С
Четвертичный Третичный Мезозойский Палеозойский	50 - 57 63 69,5- 76 75-8 3	6-7 8,5-9 8,5-12 7,5-10	12 13 14 11

Изучая ряд сапропелитов, автор нашел, что большинство исследованных образцов соответствует его представлениям. Однако, ожидая найти особенно высокое содержание углерода в кембрийском (точнее нижнесилурийском) сланце из диктионемовых пластов и образец изучая

д. Поповки, Штремме, к удивлению, обнаружил в нем всего от 59 до 62% С. Далее оказалось, что пермский сланец из д. Вейссига, у д. Пильница и менилитовый сланец из миоцена в Галиции содержали соответственно 47,5 и 47,24% С. Посидониевый сланец Гольцмадена (лейасс) и совершенно аналогичный ему по возрасту битуминозный мергелистый известняк Уайтби в Англии показали 76,2% углерода для первого и

71,67% для второго. Короче говоря, в разрез с представлениями Штремме древние керогены оказались бедны углеродом, а молодые — богаты им. Как это всегда и бывает с немецкими учеными. Штремме решил, что если и имеется расхождение с его теоретическими представлениями, то тем хуже для этих расхождений и пытался втиснуть природу в рамки своей гипотезы. Для этого он прежде всего решил сбросить со счета пиритную серу, что впрочем не позволило ему поднять содержание углерода в менилитовом сланце выше 57%. Для вейссигского пермского сланца пришлось допустить, что содержание углерода снижается силикатной водой, не удаляемой высушиванием при 100° в вакууме над фосфоршым ангидридом. Поэтому было скинуто со счета еще 10% воды, что однако, позволило повысить содержание углерода только до 55%, вместо ожидаемых 80%. Убедившись в бесплодности арифметических упражнений, Штремме пришел к заключению, что имевшиеся в его распоряжении образцы из музея просто окислились при лежании, но что замеченная им зависимость, конечно, «совершенно правильна».

В настоящее время уже известно, что самые свежие образцы диктионемового сланца, даже из глубинных керновых проб, содер-

Таблица 100 Сопоставление элементарного состава сланцев и их геологического возраста

_	Состав в %			
Возраст и месторождение	С	н	O (N, S)	
Кембрий				
Диктионемовый (Онтяки)	58,3	6,3	35,4	
CUAVO	23,0	•-		
Эстонский	76,2	9,1	14 7	
Девон	•			
Лемезинский	71,0	7,3	21,7	
Карбон	,	•	1	
Подмосковный (богхед)	79.5	9,6	10 9	
Шотландский	78,6	8,2	13,1	
Пермь			1	
Кендерлыкский	82,3	9,5	8,2	
Отэнский (Франция)	81,1.	9,8	9,1	
Tpu ac			1	
Гарнишский (Германия)	69,5	8,4	22,1	
Юра				
Кашпирский	62,2	7,4	30,3	
Рейтлинген (Германия)	80,8	11,1	8,1	
Третичная система	653	٥,	25.6	
Рандеги (Германия)	65,3	9,1	25,6	
Четвертичная система	E0 E	50	242	
Сапропель, оз. Белое	58,5	7,3	34,2	

жат от 47 до 59% углерода, но не больше. Приведенная только что табл. 100 показывает, что зависимость отмеченная Штремме, в действительности вовсе не так отчетлива, как этого требует его обобщение. Наиболее богатые углеродом сланцы встречаются в карбоне и перми, но, само собой разумеется, из этого не следует делать никаких выводов универсального характера, потому что, возможно, будут найдены высокоуглеродистые сланцы очень древнего возраста. Вывод может быть только один, что элементарный состав сланцев только в первом приближении зависит от возраста, и что возможны исключения из этого правила, достаточно многочисленные для того, чтобы отказаться видеть в одном лишь возрасте какой-то самодовлеющий фактор.

Элементарный состав керогена сланцев находится в равновесию с окружающей средой до тех пор, пока не появляется какой-вибудь новый фактор, помимо геологического возраста: Такими факторами могли быть температура, давление, каталитические влияния, особенно — соленость воды, концентрация водородных ионов и другие. Вполне естественно предполагать, что сланцы, очень долго пролежавшие в недрах, больше подвергались влиянию перечисленных факторов, чем сланцы молодого возраста. Таким образом, общая концепция относительно влияния геологического возраста статистически верна, но в ней имеется много исключений. Все эти рассуждения полностью приложимы и к конечному продукту превращения керогена — к нефти. Взамен понятия о геологическом возрасте правильнее ввести понятие о «химическом возрасте», более или менее эквивалентное английскому термину «эрелость углей».

СВОЙСТВА СЛАНЦЕВ КАК ФУНКЦИЯ ИХ ЭЛЕМЕНТАРНОГО СОСТАВА

Мы уже видели, что некоторые свойства сланцев являются очевидной функцией их элементарного состава, как например, теплотворная способность, количество летучих и т. п. В настоящей главе

Таблица 101 Отношение углерода к водороду в различных сланцах по содержанию углерода

% C	С/Н	На 100 ч. углерода приходится частей водорода
50 - 55	7,9	12,7
55 - 60	8,0	12,5
60 - 65	8,4	11,8
65 70	8,6	11,6
70 - 75	8,4	11,9
75 - 80	8,3	12,0
80 - 85	8,1	12,8

Среднее С/Н для С = 55-80% составляєт 8.3. весь этот вопрос обсуждается подробнее, так как решение его может облегчить рациональную классификацию сланцев.

Когда речь идет об элементарном составе сланцевого керогена, то, очевидно, прежде всего надо иметь в виду содержание кислорода, потому что отношение углерода к водороду изменяется, как показывает табл. 101, весьма мало или, во всяком случае, колебания этого отношения лежат в достаточно узких пределах.

Всякое изменение керогена, ведущее к уменьшению содержания кислорода, равносильно выделению последнего в виде воды, углекислого газа сли слиги угле рода. Если кислорода в керогене много, то вместе с ним удаляетсямного и углерода. Часть кислорода и водорода уходит в виде воды. Если мы примем во внимание, что уже термобитум содержит лишь немного кислорода по сравнению с исходным керогеном, что сланцевая смола еще беднее им, что отношение С/Н в смоле различных сланцев обнаруживает лишь небольшие колебания, соответствующие обычному равновесию между углеродом и водородом в пирогенных продуктах, — то становится очевидно, что керогены, богатые-кислородом, не могут давать много смолы — значительная часть их углерода уходит в газ. Таким образом, устанавливается первая важная зависимость между выходом смолы при швелевании и элементарным составом.

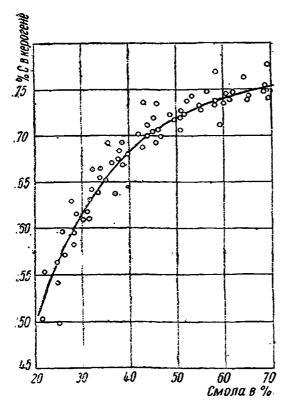
На тех же основаниях можно установить и вторую зависимость между выходами газа и пирогенетической воды, но в данном случае эта зависимость иного рода. Выходы газа и воды падают параллельно с увеличением содержания углерода в керогене. Сам сапропель дает при перегонке, считая на беззольное вещество, от 12 до 20% смолы, от 20 до 25% воды, 30—35% газа по весу.

Выход кокса или полукокса является дополнением до 100% по... выходу смолы, воды и газа. Очевидно поэтому, что выход полукокса должен падать с увеличением содержания углерода в газе. Когда кероген при нагревании переходит в термобитум, тогда отношение С/Н в последнем равно 8,5, и на 100 ч. углерода приходится 11,6 ч. водорода. При этом смолы еще нет, как нет и полукокса, откуда следует, что 11,6 ч. водорода на 100 ч. углерода есть тот крайний случай, когда еще нет «водородного голода». Отношение С/Н в смоле примерно то же — от 8 до 8,5. При высоких температурах оно может падать еще немного ниже,... но во всяком случае понятно, что при нагревании керогена должен ваступить момент, когда для всего наличного углерода уже нехватит водорода и тогда начинает сказываться водородный голод, т. е. часть углерода должна выделиться в виде полукокса или:. в виде очень богатого углеродом соединения, чем восстанавливается необходимое равновесие между углеродом и водородом в летучей части. Очевидно, что чем богаче кероген водородом, тем менее резко сказывается водородный голод и поэтому керогены, в которых на 100 ч. углерода приходится больше водорода, должны давать меньше кокса при перегонке. Нефть есть крайний предел превращения керогена, в ней на 100 ч. углерода приходится больше 16 ч. водорода и при перегонке она образует, незначительное количество кокса. Некоторые кислородсодержащие асфальты дают уже больше кокса, потому что для них характерно содержание до 13-14 ч. водорода на 100 ч. углерода. В табл. 101 бедные углеродом керогены показывают высокое содержание водорода, но они дают тем не менее много кокса, так как часть водорода при перегонке удаляется в виде воды и тогда оказывается, что по отношению к углероду водорода остается слишком мало.

Содержание азота обыкновенно достигает максимальных величин и керогенах, бедных углеродом. Азот в значительной мере

Приблизительные выходы продуктов перегонки сланцев в зависимости от содержания углерода в керогене (в %)

c		Выход н	а кероген	_
в керогене	СМОЛЫ	воды	газа	полукокса
50—55 55—60 60—65 65—70 70—75 75—80	10—15 15—25 25—38 38—48 48—57 57—67	22-25 18-22 15-18 10-15 7-10 5-7	31—35 28 31 26—28 23—26 17—23 11—13	35-40 28-35 22-28 18-22 13-18 13-17



• Фиг. 17. Выход смолы в зависимости от содержания углерода в керогене

сохраняется в полукоксе и поэтому его мало в твердых остатках от перегонки высоко 'карбонизованных керогенов.

Все эти наблюдения и расчеты позволяют разбить керогены сланцев на несколько категорий и наориентировочные метить выходы продуктов швелевания (фиг 17). Для высокосернистых сланцев органической cepou) пинешонто требуют еще некоторых коррективов. Внедрение серы в вещество керогена не меняет отношения С/Н, но меняет содержание углерода и водорода, которое припересчитывать ходится на бессернистый кероген. Например. если анапоказывает 62% С. лиз 75% Н. 8% S, то после пересчета получается уже 67,4% С, и тогда выпоказанный ход. табл. 102 для продуктов перегонки сланцев, оказы-

вается соответствующим действительности.

кероген эстонского сланца, содержащий 75,8% С, при перегонке дает: смолы 54—59%, воды 7,7—9,3%, полукокса 12—19% и газа 17—22%. Для среднего кашпирского сланца с 62,7% С практически получается: смолы 28—34%, воды от 14 до 20%, полукокса 20—27% и газа 16—25%. Следовательно, соответствие с табличными данными, выведенными из множества анализов различных сланцев, довольно хорошее. Конечно, в отдельных случаях возможны отклонения, особенно для аналитически трудно учитываемых газа и воды. Значение приведенной таблицы не только в том, что она позволяет ориентировочно намечать предполагаемые выходы, но и в том, что она иллюстрирует те общие закономерности, которые вытекают из элементарного состава керогена сланцев. Эти закономерности позволяют наметить черты рациональной классификации сланцев.

Падение выхода смолы при перегонке, по мере увеличения содержания кислорода в сланце, иначе трактуется Лутсом. Прежде всего, Лутс совершенно не сомневается в том, что повышенное содер-

жание кислорода в сланце есть результат окисления сланца. Характерным признаком этого процесса Лутс ечитает падение содержания водорода и поэтому все изменения свойств сланца относит за счет содержания водорода. Любопытно, что суммируя свои наблюдения выхода смолы в зависимости от содержания водорода, Лутс приводит следующую таблицу, в которую мы ввели еще содержание углерода, так как оно связано с содержанием водорода (табл. 103).

Таблица 103

Сопоставление выходов смолы по данным Лутса и в зависимости от содержания углерода в керогене (в %)

•		Выход смолы		
С	н	по Лутсу	по нашим средним данным	
79,2	9,2	66,0 58,2	62	
75,5	9,2 8,9 8,7 8,2	58,2	58	
73,6 68,8	8.7	51,4 47,6	52 44	
63.5	7,6	35,0	34	

Наши цифры выведены без всякого предположения о фантастическом окислении керогена в подземных условиях, тогда как о цифрах Лутса можно только выразить удивление, что эти цифры полностью совпадают с нашими. Это окисление керогена действительно представляет собою удивительный процесс: оно дает те цифры, какие выводятся без этой сомнительной предпосылки. И в этом случае, как и во многих других, одно и то же явление нами и Лутсом объясняется с противоположных точек зрения: то, что по мнению Лутса есть окисленный сланец, по нашему мнению есть еще не дошедший до нормального в данном месторождении сланец. Став на точку зрения Лутса, нам остается только идти еще дальше и вместе со Штремме предположить, что кероген при окислении возвращается в свое первоначальное состояние, чуть ли не в сапропель, при сохранении всех типичных взаимоотношений между элементами, характерными для всякого данного сапропе-

лита. Это — нелепый вывод, потому что он вытекает из основного неправильного постулата. Мы опять считаем необходимым оговориться, что не отрицаем окисления керогена в принципе, когда для этого создаются несомненно благоприятные моменты в истории сланца, но мы далеки от мысли рассматривать это окисление как некоторый обязательный процесс, протекающий даже тогда, когда для него не имеется реальных условий. Мы также не можем согласиться с тем, что окисление может изменить содержание углерода больше чем на каких-нибудь 2—5%, причем, конечно, отношение углерода к водороду уже не может сохранять величину, типичную для настоящих членов генетического ряда сапропелевых каустобиолитов.

ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО СОСТАВА КЕРОГЕНА В СВЯЗИ С ПРОЦЕС САМИ ПОВЕРХНОСТНОГО ОКИСЛЕНИЯ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

В предыдущей главе было указано, что в пределах одного и того же месторождения на различной глубине кероген сланцев может иметь не одинаковый элементарный состав. Особенно хорошо это явление изучено на эстонских сланцах, где оно не обнаруживает прямой зависимости от глубины. То же наблюдается в более резкой форме, например в Мантуровском месторождении, по которому имеется большой материал. Здесь зарегистрирована разница в элементарном составе для слоев, отделенных друг от друга всего в 0,5 м, и тем не менее нижний слой содержит почти на 4% меньше углерода, чем вышерасположенный. Для другой скважины разница на 6,4% при вертикальном расстоянии меньше 1 м. Для всего месторождения разность в содержании углерода в керогене достигает 12,2%, а если принять во внимание один анализ с очень низким содержанием углерода — даже 24%. Для Ульяновского месторождения разность достигает 17,5%. Все эти отклонения от высшей величины обычно приписываются окислительному действию воздуха, в результате которого относительно снижается роль углерода; поэтому появляется необходимость выяснить механизм этого окислительного действия.

Когда речь идет об окислении керогена на поверхности или вблизи ее, тогда окислительная теория становится правдоподобной, хотя бы уже потому, что она основывается на давно известных аналогичных случаях окисления вещества каменных и особенно бурых углей. Однако, в случае углей мы действительно имеем строго последовательное явление возрастания содержания углерода с глубиной. Для сланцев подобная зависимость не является необходимостью. Наоборот, в указанных месторождениях наблюдается изменение состава с глубиной как в сторону повышения, так и в сторону понижения содержания углерода. Для объяснения этого пришлось прибегнуть к гипотезам об окислении растворенным в вадозных водах кислородом. Согласно этим представлениям, вода может проникать в тот или иной пласт вне зависимости от глубивы его залегания — по удобнейшим путям проникновения. Лутс [33] подробно разбирает все явления проникновения воды. приводит ряд наблюдений над своеобразными карстовыми явлениями, но все это относится к пласту Е, самому верхнему, хотя автор и подчеркивает, что явление выщелачивания карбонатов в одной из скважин Иерви происходило на глубине 8 м. Но автор совсем не касается вопроса о том, почему в Кохтла-Ярве наименее богатый углеродом кероген относится к пласту В, т. е. глубинному, хотя автор и развивает свои соображения с принципиальной целью показать, что выщелачивание открывает доступ кислорода к керогену сланца. Явление окисления сланцев кажется Лутсу до такой степени очевидным, что он даже считает возможным говорить о степени выветривания, о зависимости теплотворной способности сланца от выветривания и т. п., хотя в действительности понижение теплотворной способности есть результат обогащения кислородом, безразлично к тому, откуда этот кислород появился.

Химизм окисления совершенно неясен даже с количественной стороны. В случае окисления кислород может внедряться в вещество керогена, не вызывая убыли его веса. Только в этом случае количество углерода в керогене может падать, конечно, относительно, причем отношение углерода к водороду остается постоянным. Если окисление сопровождается отщеплением СО2, то количество углерода в элементарном составе керогена повышается и одновременно понижается отношение С/Н. Наконец, если отщепляется только вода, то количество углерода в остатке также растет, хотя и медленнее, и отношение С/Н повышается. Поэтому, если выветрившийся кероген при анализе показывает снижение содержания углерода и одновременно повышается отношение С/Н, что соответствует реальному случаю (Лутс), то мы должны заключить, что процесс выветривания состоял не только в поглощении кислорода, но и в отщеплении воды, причем между обеими реакциями могут устанавливаться любые количественные соотношения с преобладанием, во всяком случае, поглощения кислорода, расходуемого на образование гидроксилов, ангидридов кислот и т. п. Так можно толковать процесс выветривания славца при его длительном лежании на воздухе, особенно при сезонных переменах температур и влажности воздуха. Выветрелый сланец всегда содержит меньше углерода и водорода, отношение С/Н лежит в пределах, например для эстонского сланца, от 8,5 до 8,8, редко больше, против нормального 8,4-8,3.

Вопрос о выветривании сланцев совершенно не изучен ни с качественной, ни с количественной сторон. Имеющиеся работы Лутса, Вальгиса и Струнникова не дают ответа на важнейший вопрос о том, наблюдается ли при выветривании керогена прибыль или убыль веса? Невозможно также распространять результаты, полученные на гумусовых углях на угли сапропелитовые и на сланцы, особенно если окисление велось при повышенных температурах. Опыты Лутса именно и велись при 100°. Угли при комнатных температурах обычно прибывают в весе, т. е. при скислении ничего не выделяется (Мук). Рихтер находит, что одновременно идет и присоединение кислорода и выделение углекислоты, но при 100° наблюдается убыль веса, при одновременном падения содержания углерода в остаточной массе. Гуминовые кислоты при 100° теряют углемислогу (не гидроксилы), и остаток обогащается углеродом. іШтремме и Шпете в любопытной, но устаревшей работе вскользь договариваются до совсем странного вывода: «Можно бы, казалось, допустить, что при этом окислении в них снова появляются некоторые вещества, которые содержатся в сапропелитах новейшего происхождения».

Не может быть сомнений в том, что при длительном лежании сланец действительно окисляется и что содержание углерода в нем падает, в связи с чем падает и выход смолы.

Принудительное окисление при нагревании или при действии перекиси водорода, хамелеона или азотной кислоты, конечно, приводит к окислению. Сланцевая мелочь с развитой поверхностью тоже легко окисляется. Если окисление протекает в естественных условиях, то оно обыкновенно идет не слишком глубоко, и содержание углерода изменяется в сторону снижения на 4—6%. В таком случае, по отношению углерода к водороду трудно установить факт окисления, по зато он легко определяется падением выхода смолы. Если окисление прошло дальше, то получается разница в составе, легко открываемая элементарным анализом (отношение С/Н).

Но в одном и том же месторождении встречаются такие сланцы, в которых разница в содержании углерода достигает 10%, и даже больше. Расположение таких бедных углеродом сланцев в верхних зонах месторождения обыкновенно связывается с окислением и выветриванием сланцев, и это представление подкрепляется малым выходом смолы при перегонке. Эти сланцы показывают такой элементарный состав и отношение С/Н, каким должны были бы обладать низшие стадии превращения сапропеля в кероген сланцев, и тогда можно поставить вопрос о том, действительно ли мы имеем дело с окисленными сланцами или с веществом еще не дошедшим до стадии керогена, типичного для данного месторождення? Если такой «выветрелый» сланец залегает к тому же в верхних, более молодых отложениях, то мы с одинаковым правом можем считать подобный сланец еще не дошедшим до степени превращения, характеризующей более глубокие слои. Таким образом, ни элементарный состав, ни выход смолы еще не являются решающими при определении выветрелости или окисленности сланца. По всей вероятности, представления о выветрелости сланца в его кореннем залегании в месторождении часто, если не всегда, являются преувеличенными. Весь этот вопрос требует тщательной проверки в лаборатории с учетом не только элементарного состава, но и изменения веса при хранении в условиях предполагаемого окисления.

Если, например, эстонский сланец состава: С — 71,5%, Н — 8,4% и О — 21,1%, считается выветрившимся, то нельзя забывать, что состав предыдущего члена генетического ряда превращения сапропеля имеет, согласно вычислению, совершенно тот же состав с точностью до десятых долей процента. Допущение о невозможности выветривания in situ необходимо уже потому, что этим объясняется существование низкоуглеродистых керогенов, залегающих под высокоуглеродистыми, как следствие различной степени превращения исходного материала.

Лутс давно высказал мысль о том, что керогеновое вещество эстонских сланцев тождественно: колебания в его элементариом составе он относит за счет вторичных явлений окисления. Однородность керогена в одном и том же локализованном месторождении, конечно, легко представить как следствие тождественности исходного материала. Можно представить также, что подобные условия будут сохраняться на значительных протяжениях. Но как быть с такими месторождениями, в которых, несмотря продолжительно тождественные условия генезиса наблюдаются отчетливые региональные различия в элементарном составе? Хорошим примером могут быть прибалтийские сланцы. с очень большим числом анализов, в правильности которых невозможно сомневаться. Диаграмма 16 отчетливо показывает, что веймариские и алексеевские сланцы, пласты которых легко коррелируются с пластами Эстонии, дают несколько заниженное содержание углерода, в среднем от 71 до 74%. Гдовские сланиы содержат углерода от 73 до 76%, главным образом от 74 до 75%; эстонские от 76 до 77%, чудовские от 70 до 77% без резкого обрасобления. С точки зрения Лутса надо думать, что веймариские сланцы окислены, хотя они залегают глубже эстонски, ским глубинным сланцам это объяснение вообще неприложимо. Кажется странным региональный характер этого окисления. Если стать на точку зрения Лутса и объяснять окисление вадозными водами, то мы должны были бы ожидать особенно эффектного проявления окисления в сильно обводненных Чудовских месторождениях, но здесь не имеется никакой зависимости между водонасыщенностью и окисленностью. Диаграмма показывает также, что отношение углерода к водороду имеет практически линейный характер и ясно говорят в пользу того, что если окисление и имело место, то оно не изменило отношения С/Н, т. е. что окисление состояло просто в присоединении кислорода без потери массы С и Н. Мы даже не можем думать, что меньшее содержание углерода в веймарнских сланцах объясняется относительно более высоким участием гумусового материала, потому что тогда мы имели бы меньшее содержание водорода, чего не наблюдается. Все эти затруднения разъясняются представлениями о нормальном прогрессирующем процессе превращения керогенового вещества, которое может стимулироваться или, наоборот, задерживаться местными условиями геологического и стратиграфического порядка.

Говоря об однородности керогенового вещества в его начальных формах сапропеля, мы все же не имеем данных распространять подобные представления на все разнообразие сланцев. Уже ранее было показано, что некоторые керогены относительно богаче водородом, чем другие и, что важно, богаче, чем гипотетические керогены, выведенные из формулы сапропеля. Известно, что шотландские сланцы в расчете на кероген дают до 10% парафина, отэнские до 7% и т. д. В то же время ни один из сланцев СССР, если не считать богхедов, не дает при перегонке сколько-нибудь заметных количеств парафина. Подобные парафиновые дистиллаты

г жаются, повидимому, из сланцев, в образовании которых прив жели участие специфические вещества, отсутствоваешие в друнях. Может быть, такими веществами являлись торфы наземного происхождения или селективные концентраты жировых веществ.

Говоря о среднем составе сапропеля, мы имеем в виду лишь подавляющее большинство случаев, но вовсе не все те возможные случаи, к которым неизбежно приводит громадное разнообразие природных процессов. Точно также вполне реальны и такие случаи, когда в веществе сапропеля принимают говышенное участие компоненты наземной растительности.

ГРУППОВОЙ СОСТАВ КЕРОГЕНА СЛАНЦЕВ

При разрешении вопроса о групповом составе керогена нет необходимости принимать во внимание серу и азот, потому что эти элементы связаны с высокомолекулярными соединениями, о которых невозможно иметь даже ориенти овочное представление. Задача может состоять только в определении функции кислорода в керогене, т. е. природы или класса соединений, составляющих основную массу керогенового вещества.

Групповой состав сапропеля уже дает кое-какие сведения по затронутому вопросу. В сапропеле имеются гуминовые кислоты, немпого жиров и восков, еще меньше углеводородов. Все те методы, которыми устанавливается природа компонентов сапропеля, совершенно неприменимы в случае сланцев, и поэтому в науке давно установилось мнение, что все подобные групповые компоненты сапропеля в керогене переходят в иную форму сильно полимеризованных веществ. Такая формулировка только скрывает незнание и вовсе не содействует вляснению истинного положения вещей.

Совершенно ясно, что при изучении керогена в отношении группового состава надо прежде всего выделить чистое органическое вещество. На основании опубликованных материалов нельзя сказать, что выделенный кероген действительно во всех отношениях соответствует керогену до удаления из него золы, т. е., что кероген изменяет свой состав в процессе обработки теми или иными реагентами. Гайсер и Бадер [38] например, обрабатывали вюртембергский посидониевый сланец сначала соляной кислотой, потом щелочью в автоклаве при 80 ат. При этом был получен почти беззольный продукт, особенно после повторной обработки кислотой. Авторы считают, что обработка расплавленной натровой щелочью мало изменяет кероген, что, конечно, совершенно невероятно. Гентце [39] нашел, что обработка керогена кукерсита разбавленной соляной и плавиковой кислотами на холоду вызывает заметные изменения состава керогена. Орлов, изучая кероген гдовского сланца, пользовался для удаления золы 3-% соляной кислотой. После такой обработки сланен все же содержал 16,81% золы, 1,69% серы и 0,27% минеральной углекислоты. Элементарный состав оказался следующим: C - 77.48%, H - 9.38%, N - 0.25% и O + S -12.89%.

Не было недостатка в попытках извлечь кероген или хотя бы часть его растворителями. Нарбут [41] пользовался фенантреном,

пофтолином и т. п. веществами. Орлов [40] применял спиртовую щелочь под давлением при 150° (амиловый спирт). Количество полученного экстракта во всех случаях было очень мало: обработка различными растворителями, в том числе и спиртовой щелочью, в сумме дает не более 5—6% вещества. Конечно, его изучение имеет определенный интерес, однако, какие бы заключения ни делались о составе на основании исследования этих 5% или даже меньших количеств, ясно, что их невозможно распространять на всю массу керогена.

Экстрактивные вещества (спиртобензольный экстракт), по Орлову, показали элементарный состав, близкий к кислотам жирных рядов: $C_nH_{2n-2}O_2$ и $C_nH_{2n-4}O_2$, с 7 или 8 атомами углерсда. Интересно, что после всех обработок растворителями органическая масса, оставшаяся нерастворенной, имела C-77,56% и H-9,74%, т. е. была близка к исходному веществу керогена.

Опыты обогащения сланца керогеном и попытки выделения его в чистом виде, т. е. беззольным, не приводили к результатам, которые были бы надежными в смысле возможных изменений состава и убедительными в отношении массы керогена. Поэтому все выводы, сделанные теми или иными авторами, собственно говоря, относятся не к керогену, а к тому веществу, которое получалось в руках исследователей, а так как кероген, несомненно, термически крайне неустойчив, то обработка его растворителями, особенно высококипящими, должна давать заведомо искаженные результаты, относящиеся к продуктам термического распада. Эти продукты не могут считаться надежными для каких бы то ни было выводов относительно химического группового состава.

Одной из попыток разрешения интересующего нас вопроса являются представления и расчеты Лутса. Автор справедливо относит появление в газе при швелевании сланца углекислого газа за счет отщепления карбоксильных групп. Этот процесс возможен не только с настоящими кислотами, но и с их ангидридами, эфирами и т. п. производными кислот и оксикислот. Так как кукерсит при швелевании дает 15 вес. % газа, содержашего 25% СО2, это составляет 3,75% СО2, считая на чистый кероген. Далее автор принимает средний молекулярный вес кислот за 300 единиц, хотя основания для такого предположения не вполне ясны, и вычисляет приблизительное количество кислот в кукерсите в 24—25%. Такого количества кислот в действительности не имеется, но можно предположить, что они существуют в кукерсите в скрытой форме. Таким образом, около 2,5% кислорода следует, согласно автору, принимать как связанные в форме кислот.

Подобным же образом Лутс рассчитывает содержание карбонильных соединений (кетонов и альдегидов или более сложных соединений, заключающих эти группировки атомов). Правда, карбонильные соединения расщепляются с выделением не столько СО₂, сколько окиси углерода, но мы можем ориентировочно не принимать это обстоятельство во внимание. Лутс рассчитывает, на основании своих опытов, среднее содержание карбонильного кислореда в 1-2%, что при том же молекулярном весе 300 соответствует

приблизительно 30-40% карбонильных соединений.

Количество фенолов по Лутсу определяется в среднем в 30% на чистый кероген (эта цифра кажется несколько завышенной). При молекулярном весе 300 это соответствует 5,5% кислорода или на 30% фенолов из керогена — около 0,5 до 0,6% кислорода. Итого получается (в %):

Кислотные соед	инения	25
Карб онильные	b	40
Фенолы	*	20

Количество связанного кислорода в сумме составляет около 5%, а так как в керогене в среднем 10% кислорода, то половина его остается, так сказать, не пристроенной. Весь этот расчет не кажется слишком убедительным, потому что фенолы даже при 600° разлагаются с трудом и воды дать не могут или дают ее очень мало. Распад же кислот и карбонильных соединений не обязательно связан с выделением воды; поэтому остается неясным, откуда получается до 9% воды при швелевании керогена, в которых содержится 8% кислорода. Если мы отнесем этот кислород к оставшимся 15% вещества керогена, то получим совершенно неправдоподобное содержание кислорода, из чего следует, что вода выделяется одновременно с углекислотой, а это вносит существенные изменения в распределение предполагаемых групповых компонентов.

Стадников подошел к разрешению вопроса о групповом составе керогена вначе. Прежде всего он отметил, что весь тот материал, который обычно считается фенолами, в действительности содержит лишь сравнительно малое количество этих соединений и в основном, согласно автору, представляет собою циклические двухатомные алкоголи и кетоноалкоголи. Не отказываясь от принятия гипотезы о значительной роли гумусовых веществ в построении керогена, автор примиряет отсутствие гуминовых кислот в керогене глубоко зашедшим процессом восстановления их, так что при перегонке получаются не фенолы, а ароматические углеводороды. Свою позицию автор отстаивает, опираясь на ряд соображений, с которыми следует познакомиться в оригинале [42]. Нельзя, однако, не отметить, что автору приходится сделать парадоксальный вывод, с которым было бы лучше не оперировать. Дело в том, что кашпирская смола очень богата кислородом, тогда как, по Стадникову, исходным материалом кашпирского керогена являлись гумусовые вещества, которые при перегонке должны давать мало кислородных соединений по сравнению с жировой массой богхедов. Став на эту весьма шаткую позицию, автор должен был сделать, по крайней мере, странный вывод: «высокое содержание кислородных соединений в легких маслах сланцевого дегтя приводит к заключению, что органическая масса сланцев подверглась значительному восстановлению». Может ли химик принять такой постулат, когда вещество при восстановлении сбогащается кислородом? Ведь это то же самое, что утверждать, будто бы вещество

при окислении обогащается водородом. Вообще сложность заключений автора, часто противоречащих обычным и достаточно общим представлениям, производит невыгодное, надуманное впечатление. Свои выводы он переносит также на самый процесс образования сланцев Поволжья, с чем трудно согласиться, потому что автор явно смешивает причину со следствием.

Никаких конкретных данных о групповом составе керогена Стадников не дает. Он только ближе определяет природу исходного материала, переоценивая роль гумусового материала и в дальнейшем проводит нараллель с изменением его в процессе образования углей. Поэтому вопрос о групповом составе керогенов предлагается решать путем аналогии. Тем не менее ценно подчеркивание автором роли гумусового материала. В работах Штаха поведение этого материала вносит ясность в толкование процесса возникновения ароматических углеводородов и несколько вскрывает причину, почему гумусовый материал сапропелитов не обнаруживает реакций, свойственных гуминовым кислотам.

Наиболее замечательным в химии керогенов является высокое содержание кислорода в некоторых сланцах. Оно не раз служило основанием допускать какие-то явления окисления или специфического заноса наземного гумусового материала в отложении сапропеля. Во всяком случае, высокое содержание кислорода сближлет некоторые сланцы с их исходным материалом и не всегда доказывает окисление керогена.

Возвращаясь к вопросу о содержании гуминовых кислот в сланцах и определения их количества методом кипячения со щелочью, необходимо указать на работы Вальгиса [43], доказавшего, что вещество, по свойствам вполне соответствующее гуминовым кислотам, может получиться из материала, ничего общего не имеющего с ними. В частности ему не удалось найти гуминовые кислоты в керогенах кукерситов. Таким образом, весь вопрос о групповом составе керогена, даже при весьма либеральном отношении к гумусовым веществам и их характеристике, не получил до сих порудовлетворительного разрешения: собственно говоря, дело сводится к тому, что гуминовые кислоты или их дериваты принимали большюе участие в созидании керогена, но доказать это нет возможности, потому что кислоты слишком глубоко изменились. Мнекажется, что весь вопрос о керогеновом веществе в настоящее время не может быть решен в каких-либо конкретных формах. Едва ли научная любознательность оправдывает форсирование разрешения тех или иных проблем даже тогда, когда ученый не располагает для этого соответствующим экспериментальным аппаратом... В настоящее время возможно только наметить общую схему решения вопроса, не углубляясь в детали.

В этом плане важно отметить некоторые особенности.

- 1. Кероген даже под микроскопом обнаруживает совершенно однородную структуру с включениями форменных элементов, далеко не создающих основную массу керогена.
- 2. Вещество керогена не содержит никаких селективно выделяемых веществ.

- 3. Кероген практически ни в каких веществах не растворяется и несомненно имеет все свойства сильно полимеризованного вещества.
- 4. Вещество керогена любого сланца является членом общего ряда превращений сапропеля, причем все члены ряда происходят из вещества сапропеля путем отнятия тех или иных количеств $H_2\mathrm{CO}_3$. Все члены этого ряда обладают переходящими и перекрывающими друг друга свойствами.
- 5. При перегонке керогена получаются переменные, но закономерные количества воды и углекислого газа и смола, элементарный состав которой обнаруживает меньшие колебания, чем состав исходного керогена.

Все эти особенности можно объяснить только при одном допущении: кероген не только не является гомогенным в смысле индивидуальности веществом, но даже не является смесью нескольких веществ. Он является смесью громадного количества веществ, обладающих близкими признаками, теряющимися в массе этих индивидуальных веществ. Отщепление H₂CO₃ надо понимать не так, что одна какая-нибудь молекула теряет сразу H₂O и CO₂ в отношении 1:1, а так, что из множества близких, но разнородных молекул одна теряет только воду, другая — только СО2, третья обе группы в том или ином соотношении. Сложность смеси обезличивает частные различия, и отщепление воды и углекислого газа в постоянном отношении 1:1 есть только суммарный, статистический результат, постоянный именно потому, что в сапропеле мы уже имеем сложную смесь, не отражающую на себе случайного преобладания того или иного исходного материала. Поэтому нельзя характеризовать кероген, например, содержанием восковых или гумусовых веществ, даже если бы таковые удалось выделить, как нельзя характеризовать тип населения какого-нибудь города, опираясь на тип первых двух прохожих, из которых одному может быть 5, а другому 80 лет, хотя и несомненно, что оба прохожие обладают одинаковыми человеческими функциями.

Не только в сапропеле, но даже еще раньше — в пелогене мы уже имеем статистически усредненный материал. Это усреднение по мере превращения только прогрессирует. И если в сапропеле мы уже не имеем древесины как таковой, а имеем лишь незначительное содержание лигнина и постоянное содержание гуминовых кислот нли материала, который приравнивается к ним, то, очевидно, в этом направлении и надо искать разгадку вещества керогена. К сожалению, химия гуминовых веществ развивается недостаточно быстро.

Неоднократно делались попытки установить природу керогена методом окисления. Этот метод дал довольно интересные результаты в случае гумусовых углей: удалось выделить, например, полижарбоксильные ароматические кислоты, во всяком случае говорящие в пользу ароматической природы окисленной части. Этот же метод в приложении к керогену сланцев дал менее определенные результаты. Однако, лишь некоторые сланцы дают в этом случае бензолкарбоновые кислоты. Другие сланцы, например, кукерситы при окислении хамелеоном дают, по данным Кокурина, а затем и

Ланина, только щавелевую кислоту, янтарную и т. п. При неполном окислении удается также выделить какие-то кислоты, возможно содержащие гидроксильную группу. Образование двуосновных кислот, вообще говоря, не доказывает еще циклическую природу компонентов керогена, потому что и парафин при окислении в известных условиях способен давать двуосновные кислоты (очень мало, правда). Так как выходы бензолкарбоновых кислот при окислении некоторых сланцев, например, кашпирского, вообще не стоят ни в каком соответствии с ожиданиями, то следует думать, что ароматические компоненты даже в кашпирском керогене не доминируют — в таком случае есть все основания считать эту примесь несущественной. С другой стороны, термическая обработка даже при относительно низких температурах, порядка 200°, уже превращает кероген или часть его в смолистые вещества, вероятно, циклического строения, бедные кислородом. Надо вообще очень осторожно относиться к результатам окисления керогена, потому что такие мелкие осколки молекулы как щавелевая и даже бензолкарбоновые кислоты позволяют судить о строении керогена не больше, чем один кирпич об архитектуре здания [45].

Виноградов [44] выделил из керогена прибалтийских сланцев и из балхашита пектиновые вещества, правда, в виде уроновых кислот. Содержание их оказалось весьма высоким — до 28,7% в случае кукерсита, считая на органическую массу. Автор приписывает пектиновым веществам большую роль в процессе образования сапропелитов, хотя многие наблюдения подчеркивают непрочность пектиновых веществ, разлагающихся при посредстве бактерий лишь несколько слабее клетчатки. Многие сланцы обладают зеленоватым оттенком, который, может быть, зависит от присутствия хлорофилла. Трейбс спектроскопически обнаружил в одном из сланцев 0,4% зеленого пигмента растений. Хлорофилл был найден также во многих сапропелитах, углях и асфальтах. Возможно, что азот сланцев следует связывать с хлорофиллом или вообще с порфиринами. Так как исследовательского материала недостаточно, то сейчас нельзя делать заключения о том, имел ли этот клорофилл наземное или водное происхождение.

зола сланцев

Подобно прочим каустобиолитам горючие сланцы могут содержать переменные количества минеральных примесей, остающихся носле сжигания керогена сланца в виде золы и поэтому часто называемых «золой». Зола может быть внутренней и внешней. Из процесса сланцеобразования понятно, что внешняя зола, т. е. извнезанесенная в органическую массу керогена на той или иной стадни его превращения, должна количественно преобладать. Под внутренней золой имеется в виду минеральная масса, входящая в состав того органического вещества, из которого образовался сперва сапропель, а затем керогены сланцев.

Внутренняя зола не обязательно сохраняет состав и формы исходных продуктов или отбросов жизнедеятельности организмов. В среде, бого гой подпорастворенной углекислотой, возможна пере-

кристаллизация карбонатов, приобретающих кристаллический характер, которым раньше они не обладали. Растворяющее действие гуминовых и других кислот могло оказывать разрушительное действие на силикаты и наоборот, кремнекислота организмов могла перейти в другие формы. Изменяются также формы железа, особенно в тех случаях, когда восстановительная среда сменяется на окислительную. То же самое относится к магнию, марганцу и другим элементам. Исключительное содержание в золе сланцев карбонатов или кремнекислоты находится в связи с характером организмов, послуживших для образования масс керогена.

Внешняя зола происходит из тех минеральных примесей, которые приносятся в водоемы реками и почвенными водами. Это может быть песок, глина и т. п. материалы. Вместе с ними в вещество сланца могут попадать и такие элементы, которые в силу местных условий присутствовали в минеральных породах, подвергшихся разрушению и сносу в водоемы. Золото в сланцевой золе [47] имеет без сомнения именно такое происхождение (0,85 г на тонну сланца) 1. Медь, молибден, никель и свинец (мансфельдские сланцы) также являются элементами, чуждыми органическому веществу. Несколько раз в сапропелитовых каустобиолитах находили редкие элементы: уран, торий и церий, притом в таких относительно больших количествах, что можно говорить о вторичном обогащении этими элементами в результате сорбции их из почвенных растворов, быть может, уже в стадии настоящих сланцев.

Роль ванадия не совсем ясна. Он обнаружен во многих сланцах [48] Татарской АССР. Нейброннер [49] отмечает резкую концентрацию этого элемента в швабском посидониевом сланце, в котором найдены также иод и молибден (0,035% окиси ванадия и 0,01% окиси молибдена). Зола диктионемовых сланцев содержит до 0,28% пятиокиси ванадия. Ванадий не найден в продуктах перегонки кукерского сланца, но он присутствует в экстракте пиробитума, полученного из этого сланца (до 5% на золу пиробитумового экстракта). Возможно, что ванадий входит в состав порфиринового комплекса керогена, и тогда его надо относить к внутренней золе.

В литературе описано множество анализов сланцевой золы, так как она является продуктом промышленной переработки на цементы, для чего часто приходится «исправлять» состав золы. Много анализов приведено в I части монографии, здесь же приводится несколько типичных анализов для главных месторождений (табл. 104).

Табл. 104 показывает, что во многих случаях преобладает чистое вещество глины (Гдов, пласт III, Кашпира и другие). В искоторых сланцах имеется свободная кремнекислота (Касмалия) и наконец, есть сланцы, в которых содержатся свободные полуторные окислы, что мало понятно (австралийский керосиновый сланец). Магний обычно ассоцируется с кальцием в виде доломици.

¹ Эта цифра, повидимому, сильно завышена. Уайт, Крью и Тиссен [50] но многих сланцах Кентукки находили более низкие значения (на тошу): дли серебра 0.01-0.28 г и для золота от 0.005 до 0.02 г.

Месторождения	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
Гдовское, пласт I пласт II пласт III пласт IV Эстонское, пласт Е пласт В Савельевск ое Капширск ое, смесь Кендерлыкское Шотландское, Юта, США Элько, Невада Касмалия, Калифорния Ион, Калифорния Грин Ривер	32,71 32,66 26,91 40,05 30,8 28,8 48,08 35,34 57,28 55,6 50,4 65,5 75,8 43,0 29,6 41,9	15, 12, 5.5 7,2 16,30	40 89 45 10,7 6,8 4,75 93 10 77 9 5 1	38,55 48,04 51,60 26,91 40,1 42,9 24,45 27,785 1,55 14,8 0,6 1,4 8,7 1,4	4,43 3,19 2,22 3,78 1,5 1,8 2,12 1,89 0,83 следы 6,8 0,9 2,5 0,3 10,9	3,83 3,15 4,40 4,07 7,9 9,3 1,65 13,4 7,30 —

ДЕЙСТВИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КЕРОГЕН СЛАНЦЕВ

В отличие от сапропелей, для которых примерный групповой состав более или менее известен, кероген сланцев, потерявший значительную часть кислорода, представляет собой весьма сложную смесь веществ, природа которых также мало известна, как и химическая природа вещества гумусовых углей. Поэтому при обсуждении химизма действия температуры на кероген можно говорить, самое большее, о поведении различных функциональных групп. Выделение их в виде тех или пных продуктов при не слишком высоких температурах более или менее одинаково во всех случаях и характеризует процесс распада.

Гидроксил ОН всегда выделяется в виде воды, но устойчивость его в молекуле сильно зависит от строения последней и других причин, в том числе и молекулярного веса.

Эфирносвязанный кислород в алифатическом ряду выделяется в виде окиси углерода СО, в некоторых случаях в виде альдегидной группы, например в случае этилового эфира, или в виде кетонной группы. В конце концов, и альдегидная и кетонная группы переходят в карбонильную, т. е. в СО. В ароматическом ряду эфирный кислород приводит к образованию фенолов, при высокой температуре восстанавливающихся за счет водорода в ароматические углеводороды.

Кислоты и их производные дают, главным образом, углекислый газ вследствие распада карбоксильной группы. Ангидриды кислот образуют вместо углекислого газа окись углерода.

Азотистые соединения с азотом в ядре (пиррол) и боковой целью превращаются в пиридины. Большинство азотистых соеди-

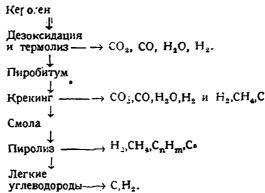
псиии других типов распадается с выделением азота или аммиака, однако, устойчивость азотистых соединений так велика, что большая часть азота керогена остается в коксе и выделяется только при температурах, сильно превышающих температуры полукоксования.

Сернистые соединения при действии повышенных температур образуют сероводород. Последний в свою очередь реагирует с друдругими продуктами распада, образуя вторично сернистые соединения.

Из этого краткого обзора ясно, что главными продуктами распада керогена являются вода, окись углерода, углекислый газ, аммиак, азот и сероводород. Все легкие углеводороды имеют вторичный характер и их образование не связано с начальными формами термических превращений.

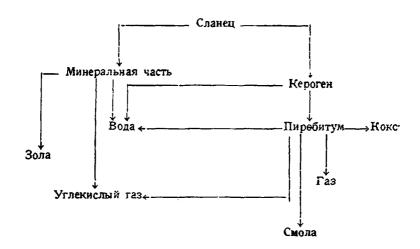
Основной принцип всяких пирогенных реакций состоит в том, что малоустойчивые вещества переходят в более устойчивые при используемых температурах. В первую очередь протекают реакции, связанные с наименьшим изменением запаса энергии молекулы и выражаются в явлениях полимеризации или деполимеризации, изомеризации, конденсации и т. п. Если эти процессы невозможны или если их возможность исчерпана, то начинается распад с выделением групп или молекул, связь которых с исходной молекулой была наименее прочной. Сюда относится выделение воды, СО и СО2. Поэтому начальные формы термического воздействия на кероген не носят еще слишком глубокого характера и масса керогена изменяется в общем незначительно, хотя природа его приобретает совершенно иной характер: вещество относительно обогащается углеродом. Кероген приобретает способность плавиться или спекаться, растворяться, но он еще имеет твердую консистенцию. Такой термически обработанный кероген называется пиробитумом. Во многих отношениях он близок к кислородсодержащим асфальтам. При дальнейшем повышении температуры пиробитум разлагается с выделением тех же продуктов, но к ним еще примешиваются легкие углеводороды, особенно метан, а также водород. В результате перегонки получается смола, имеющая в основном углеводородный характер.

Схему превращений керогена можно представить следующим образом:



нако, в отличие от крекинга углеводородов, обладающих менее различающимися характеристиками в смысле устойчивости, в случае-керогена устойчивость сырья лежит ниже устойчивости углеводородов и поэтому удается, в большинстве случаев, резко разделить процессы термолиза от собственно крекинга.

Разложение керогена и сланца вообще, под влиянием повышения температуры, можно выразить следующей схемой:



Согласно этой схеме сланец, содержащий гигроскопическуюводу, при термическом воздействии образует воду влажности, воду силикатов, не удаляемую при 100°, но уходящую при 450°, и воду от пирогенного распада керогена. Углекислый газ может образоваться из керогена или пиробитума при их возникновении и из карбонатов минеральной части, хотя этот второй источник и не может дать значительных количеств при относительно скромных температурах перегонки. Газ, кроме СО₂, получается из керогена или пиробитума и из этого же источника образуется кокс и смола.

В этом перядке и рассматриваются далее все продукты перегонки сланцев.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КЕРОГЕНА СЛАНЦЕВ

При нагревании сланцев до температур порядка 190—250°, в зависимости от свойств его керогена, происходят еще очень мало исследованные явления, связанные с изменением состава. Очень часто кероген темнеет, в нем появляется большее количество веществ, извлекаемых растворителями, но эти экстрактывные веще-

ства еще не являются углеводородами и имеют твердую или полужидкую консистенцию. При еще более высоких температурах наблюдается углубление процесса и, кроме того, выделяются заметные количества газа и воды. Газ состоит преимущественно из углекислого газа. Таким образом, термическая обработка, по существу дела, является продолжением процессов превращения керов естественных условиях, уже рассмотренных нами. при еще более высоких температурах, 450°—500°, начинается крекинг образовавшихся ранее битуминозных веществ с выделением новых количеств газа, воды и смолы. Процесс образования битума или, как его правильнее назвать, пиробитума часто называется деполимеризацией. Этот термин совершенно неудачен и им вовсе не следует пользоваться даже в ограничительном понимании. Несомненно, что при термической обработке керогена молекулярный вес уменьшается, как и должно быть при деполимеризации, но одновременное выделение воды и газов делает процесс необратимым, между тем для деполимеризации всегда предполагается возможной обратная полимеризация. Разложение керогена полностью отвечает понятию о крекинге в его начальных формах, и если вообще нужно создавать особый термин для того, что неправильно называется деполимеризацией. то во всяком случае он не должен ориентировать на несуществующие в действительности явления или явления, которым принадлежит не главная роль в процессе. Термическая обработка назы-.вается «термолизом», в отличие от пиролиза — процесса, протекающего при более высоких температурах. Продукт, получающийся при термолизе и называемый обычно асфальтом или пиробитумом, логично назвать «термобитумом».

Явление термолиза впервые наблюдал Энглер [51] при обработко эстонского сланца при 350-400°, причем было отмечено, что органическое вещество сланца переходит в растворимую форму. Затем, в 1921 г. термолиз был изучен Мак-Ки, Ральфом и Лайдером. Найдено было, что при 400° кероген сперва превращается в вязкую воскообразную или асфальтообразную массу, при дальнейшем нагревании которой происходит настоящий крекинг с образованием обычной смолы швелевания. Расход тепла при этом достигает 421—481 ккал на 1 г смолы и газа [52]. Франк и Гудьир [54] также наблюдали, что колорадский сланец при 300— .350° испытывает аналогичное изменение. Хотя образование термобитума наблюдалось уже через 8 часов нагревания, тем не менее, полное превращение керогена произошло в этих температурных условиях через 129 часов. Авторы не считают это явление деполимеризацией, так как оно не локализовано по температуре и протекает на довольно широком интервале. Позднейшие исследования других авторов не позволяют все-таки считать этот температурный интервал очень широким. Природа керогена, превращенного в термобитум, зависит от температуры. Может быть, в связи с этим стоит наблюдение Мак-Ки и Гудвина [53] относительно того, что при медленной перегонке сланца получаемая смола содержит меньше непредельных соединений. При термолизе в вакууме Ланин и Цыбасов наблюдали меньшее выделение термобитума, причем остаток получался более хрупким, рыхлым, чем при обыкновенном давлении. Это обстоятельство авторами объясняется улетучиванием легких фракций. Повидимому, этим летучим фракциям следует приписать роль растворителя для более тяжелой части измененного керогена, аналогично тому, как это объясняется в механизме коксообразования. Под давлением водорода, по данным опыта Копвилемма [55], температура термолиза, однако, не уменьшается.

Судя по тому, что в настоящее время известно о термолизе, можно думать, что основное направление его — это выделение кислорода, с образованием соединений более бедных этим элементом, а потому более устойчивых в новых температурных условиях. Необходим некоторый подъем температуры, чтобы перевести термобитум в состояние активации, достаточной для его крекинга, на этот раз уже с образованием еще более устойчивых соединений вроде углеводородов, фенолов и прочих. Принимая во внимание резкое различие в содержании кислорода в исходном и конечном материале — термобитуме, и, вероятно, еще более сильное различие в функции этого кислорода, можно представить себе, что между оптимальными температурами термолиза и собственно крекингом будет некоторый разрыв температур, что и наблюдается для многих сланцев. Он диктуется теми запасами энергии, которые были накоплены живым веществом и которые еще не использованы в период превращения керогена сланцев.

При благоприятных условиях нагревания и состава самого керсгена, в результате термической обработки можно перевести в термобитум чуть ли не всю массу сланца, но полный переход невозможен, так как термолиз всегда сопровождается отщеплением углекислого газа и воды. Так как в сланцах всегда много золы, и термобитум обладает хорошо выраженной плавкостью, то общая масса нагретого сланца не столько плавится, сколько спекается, образуя черную, более или менее пластическую массу, при экстрагировании которой остается лишь одна минеральная часть сланца. Все явление необратимой деполимеризации свойственно, повидимому, только достаточно карбонизованным сапропелитовым сланцам. Гумусовые вещества обладают этой способностью лишь в незначительной степени. Спекание углей, предшествующее их коксованию, по существу дела, есть аналогичный процесс и объясняется наличием или предварительным образованием в углях достаточно богатых водородом компонентов.

Как уже было указано, выход термобитума зависит от состава керогена и от температуры. Последняя при возрастании ведет к увеличению количества термобитума до известного предела, причем наступает интервал температур, при котором еще нет выделения смолы. Но это скорее теоретический случай: значительно яснее виден этот интервал по времени при той же температуре. Пуксов [57] нашел, например, что при 390° в течение 1,6 часа получилось, считая на органическую массу, 76% термобитума и то же самое количество получилось при 380° в течение 2,8 часа. Хотя

максимум термобитума был получен при 390°, максимальный выход дальнейшего продукта пиролиза — смолы не был еще достигнут и через 5 часов нагревания. Температурный коэфициент реакции образования термобитума составляет 1,72 или 1,75 на 10 градусов. Знание температурного коэфициента позволяет произвести расчет той температуры, при которой начинает образовываться термобитум. Если принять 0,001% его за величину, практически равную нулю, то из уравнения

 $\frac{76}{1,75 \cdot \frac{390-x}{10}} = 0,001$

следует, что $x=190^\circ$ и при этом начинается образование термобитума. Эта величина и совпадает с той, при которой нагревание эстонского сланца сопровождается появлением изменения цвета, запаха и т. п. ¹ Когерман показал, что при 210° кукерсит дает после экстрагирования 2,6% смолы, тогда как нормальный сланец при обыкновенной температуре дает всего лишь 0,5%. Разность в 2,1%, рассчитанная по температурному коэфициенту, дает даже более низкую температуру начала разложения—в 150—170°. Н. Попов [56] нашел, что при продолжительности нагревания в 1 час 40 минут образуется:

 Термобитума при 350°
 1,16 %

 » 390°
 8,77 »

 » 400°
 20,26 »

 » 410°
 32,10 »

Отношение этих величин, т е. кратная величина прироста выхода битумапри повышении температуры, показывает очень хорошее совпадение с величинами, выведенными, исходя из температурного коэфициента 1,75, на что обратили внимание Лутс и Когерман.

Отношение температур	Теоретически вычислено при температурном коэфи- циенте 1,75
$\frac{390^{\circ}}{350^{\circ}} = \frac{8,77}{1,16} = 7,56$	$1,75^4 = 9,3$
$\frac{400^{\circ}}{350^{\circ}} = \frac{20,25}{1,16} = 17,5$	$1,75^5 = 16,3$
$\frac{410^{\circ}}{350^{\circ}} = \frac{31,10}{1.16} = 27,6$	$1,75^6 = 28,4$

¹ Мейер и Циммерли [.9] изучали сланец из Колорадо в отношении нагревания и нашли, что при 365° образование смолы уже идет интенсивно, что ниже 275° количество образовавшегося термобитума незначительно и что никакого битума не получается при 100° в течение 90-дневного нагревания. Сапропель начинает выделять смолу уже при температурах ниже 250° и для него неизвестно состояние термобитума. Вычисленное время, необходимое для однопроцентного превращения керогена в термобитум, составляет 8,4 × 10 лет. Авторы указывают также, что разделяемое некоторыми исследователями мнение, будто бы образование термобитума приурочено какой-то определенной температуре, есть не более как некоторое приближение, потому что процесс образования термобитума есть функция температуры и времени нагревания. Этот процесс эндотермичен и необратим, протекает по реакции первого порядка и, по мнению авторов, характеристика его доказывает, что термобитум и кероген — различные вещества и что нет возможности сланцы рассматривать как минеральное вещество, пропитанное нефтью, что так упорно отстаивает Крэг.

Показатели при коэфициенте 1,75 соответствуют вычисленным из уравнения

$$\frac{76}{1,75 \frac{t_2-t_1}{10}},$$

где t_2 и t_1 температуры, при которых получены выходы сравниваемых продуктов.

Выход термобитума из различных сланцев, при расчете на кероген, показан в табл. 105. Все сланцы прибалтийской группы в пределах точности довольно грубого определения показывают весьма близкие цифры оптимальных выходов при одинаковой температуре. Резко выделяются сланцы Кашпиры, во-первых, потому что они бедны углеродом, а во-вторых, потому что богаты серой. Более или менее промежуточное положение занимает кендерлыкский сланец.

Таблица 105 Выход термобитума из различных сланцев (считая на органическое вещество):

Сланцы	Температура	Выход битума, в %	Средний % углерода в керогене
Эстонский Гдовский . Веймарнский Чудовский . Кендерлыкский Кашпирский	390 400 410 375 385 340	65,2 64,3 64,8 65,1 43,7 13,3	76 75 75 75 75 71 61

Очень интересны данные Цыбасова [60], изучавшего поведение некоторых сланцев в условиях выдерживания при определенной температуре в течение одного и того же количества времени (1 час 40 минут). Табл. 106 приводит сокращенный материал автора. Для веймарнского сланца очень отчетливо видно, что максимальный выход термобитума приходится на температуры 400—420°, котя при этих температурах выход смолы еще сравнительно невелик и во всяком случае далек от потенциала. В случае веймарнского сланца имеется ясный разрыв по температурам образования смолы и битума, причем второй опережает первый. Для общесыртовского сланца выход смолы явно опережает выход битума. Для кашпирского сланца битум все же образуется несколько ранее смолы, но разница не особенно заметна. Наконец, для толполовского сапропеля выход смолы все время идет впереди выхода битума. Интересно еще

проследить выход воды. Близкие по элементарному составу керогены кашпирского и общесыртовского сланца дают при соответственных температурах примерно одинаковые количества воды, но высокоуглеродистый веймарнский кероген дает меньше; наоборот, сапропель, богатый кислородом, дает уже при низких температурах большое количество воды. Выход смолы, за исключением веймарнского сланца, близок во всех случаях, и это определяет выход кокса и газа. При всех обстоятельствах сродство кислорода к углероду и водороду заставляет кислород снижать выход углеводородной смолы. Так как термическая устойчивость гидро- и карбоксильных соединений ниже устойчивости углеводородной связи, то понятно, что вода и утлекислота должны выделяться в первую очередь; это-то и определяет разрыв между температурами выделения воды и смолы или битума.

Таблица 106
Термическое разложение некоторых сланцев (в %)

Темпера-	Вейм	арнские		Каг	шпирские	
тура	вода подсмольная	смола	битум	вода под- смольная	смола	битум
330 340 350 360 370 380 390 400 410 420 430 440 450 500	2,20 2,20 223 4,99 7,17 11,14 14,71 10,70 15,52 18,06		2,34 - 17,70 40,90 64,80 52,55 19,11 13,36 6,70 0,20	7,11 9,85 2,78 11,79 13,00 12,08 17,78 16,91 23,91 22,81 15,66 22,54 18,45 21,33	2,00 2,64 4,33 5,77 8,97 10,59 16,47 19,22 18,83 20,17 21,65 22,74 28,52 38,94	7,00 6,02 11,23 11,44 11,05 8,66 7,81 2,25 3,23 2,78 1,05 0,74 0,45
	Общес	ыртовские		Толполов	ский сапр	опель
330 350 370 380 400 420 450 460 47) 500	8,11 12,59 14,41 11,93 12,50 13,59 13,31 — 12,58 13,68	1,99 7,10 10,58 16,61 25,82 28,02 26,70 — 28,31 29,38	5,01 8,07 7,71 8,34 3,06 1,22 0,40 — 0,32 0,19	21,33 25,63 27,73 30,14 — 30,99 — 28,15	7,27 10,82 19,87 29,13 25,66 25,82	2,50 3,23 3,45 0,16 0,13 0,12

Выход термобитума при различных температурах обработии исидернынского спанца (считая на органическое вещество, в %)

Температура	Битум	Смола	Газ	Вода	Остаток керогена
350	4,15	0	11,5	0,71	79,5
375	14,7	5,1	10,6	0,80	65,8
385	43,7	14,1	13,6	0,60	27,9
400	4,4	27,1	14,6	3,5	50,3

Постадийное исследование процесса термолиза позволяет заметить несколько интересных особенностей. Прежде всего, выход максимального количества термобитума укладывается в довольно узкие температурные пределы — всего каких-нибудь 25° (табл. 107). Образование его не обязательно связано с появлением смолы, но все же часть последней получается за счет распада особенно мало устойчивых соединений. К сожалению, характер смолы в разных стадиях не исследован детально: он должен быть различным. Термобитум не может быть превращен в смолу полностью, хотя содержание в нем водорода выше, чем у продуктов его распада. Поэтому нерастворимый остаток сперва количественно падает, а затем снова повышается. Весьма подробное исследование термолиза, проведенное Фоминой, показывает, что количество азота в термобитуме и смоле медленно растет, как это и должно быть, если принять во внимание термическую устойчивость азотистых соединений. Но в смоле крекинга, и особенно пиролиза, содержание азота опять падает.

Элементарный состав термобитума сильно зависит от температуры обработки. Чем выше температура, тем больше водорода уходит в виде H_2 , CH_4 и воды и поэтому термобитум беднее им. Данные Фоминой показывают следующие изменения состава (табл. 108).

Таблица 108

Элементарный состав термобитума гдовских сланцев (в %)

Температура	¢	11	N	s	0	Зола
350 375 400 425 450	81,02 82,52 82,35 86,03 88,28	0,46 0,10 7,60 7,12 0,83	0,46 0,48 0,47 0,01	0,80 0,93 0,78 0,87	8,26 6,97 6,81 4,47	0,27 0,33 0,56 0,71 0,79

1 ермолиз керогена сопровождается образованием газа и воды. Нихамов [58] исследовал состав газа, образующегося при различных температурах (табл. 109).

Таблица 109

Состав газа в объемных процентах при различных темиературах термической обработки керогена гдовского сланца

m	Общий объем газа л/кг	В том числе (в объемных процентах)						
Температура		H ₂ S	CO ₂	со	н	C_nH_m	CH₄	
250 300 350 400 450 500 550	1,42 0,88 4,73 9,40 23,0 39,0 46,0 48,0	0 3,6 15,0 36,3 20,4 14,3 13,8 12,2	80,5 65,5 55,4 21,8 19,8 17,8 15,1 14,7	0 5,0 10,2 20,3 13,4 5,7 7,1 8,5	2,2 8,7 5,2 10,1 18,0 22,0 19,5 13,8	0 0 0,7 7,0 10,0 9,8 8,5	0 10,8 13,7 17,1 19,0 35,0 37,3 43,9	

При расчете количества углекислого газа на 1 кг сланца ясно видно, что до 400° выход углекислого газа растет очень быстро, а после 500° стабилизируется, когда новые его количества, быть может, имеют карбонатное происхождение. Важно отметить, что в первые фазы разложения термолизом, газ практически состоит на 90% из СО₂. Если учесть, что для кендерлыкского керогена (для других не имеется данных) количество углекислого газа значительно выше количества воды, то ясно, что термолиз в начальных стадиях должен приводить к относительной гидрогенизации остатка керогена, потому что выделяется углерод, а не водород (в виде воды). Таким образом, термолиз есть углубленная форма превращения сланцевого керогена согласно уже рассмотренному принципу выделения Н₂О и СО₂. Но высокие температуры меняют соотношение этих веществ в пользу СО₂.

Термобитум представляет собой темное вещество, легко растворимое в бензоле и еще лучше в сероуглероде. Для эстонского образца Пуксов определил молекулярный вес (при концентрации, ис приведенной к нулю) около 940. По другим данным, эта величина ниже. Элементарный состав образца следующий: С — 83,0%, Н — 9,4%, О — и прочие по разности — 7,6%. При найденном молекулярном весе это соответствует формуле $C_{65}H_{88}O_4$. В высшей степени интересно, что гипотетический кероген, полученный отпотием 88% от потенциала H_2CO_3 , дал бы совершенно тот же элементарный состав.

Прочие свойства термобитума по данным Попова и Цыбасова:

Температура размятчения	99,3°
Кислотное число	35.0
Число омыления	89.5
Иодное число	85.8
Удельный вес при 15°	1,239

По Пуксову, для другого образца иодное число равнялось 150—220. По групповому составу определено: мальтенов и петроленов 29%, асфальтенов 18,4% и карбенов 52,6%.

При термолизе, крекинге и пиролизе сланца удельный вес его растет вследствие спекания, т. е. уменьшения пористости (примерно до 350° в случае прибалтийских сланцев), затем от 350 до 500° замечается резкое увеличение удельного веса из-за улетучивания части керогена в виде смолы и газов и обогащения остатка минеральной частью; при 500—650° рост удельного веса замедляется, а выше этой температуры снова растет (Фомина, 1937 г.).

поведение сланцев при низкотемпературной перегонке

Сланцы, содержащие высокоуглеродистый кероген, не богаты кислородом, который выделяется из керогена в результате естественных процессов в стадиях превращения. Остающаяся масса более устойчива в отношении температуры и для нее характерен разрыв между областями термолиза и низкотемпературной переработки. Наоборот, керогены, богатые кислородом, начинают разлагаться при более низких температурах, так что процессы термолиза и распада сливаются в один. Всегда возможно представить себе процесс непосредственно следующий за термолизом или совпадающий с ним при температурах начала разложения и отгонки летучих дистиллатов. Это и есть процесс низкотемпературной переработки, но так как скорости отгонки малы, с одной стороны, а удержание температуры вследствие экзотермичности реакции довольно трудно, то практически результаты перегонки часто больше соответствуют уже сравнительно глубоко зашедшему процессу разложения, чем действительно начальным его стадиям. Отнятие кислорода создает непредельные молекулы, для которых обычны вторичные процессы распада, изомеризации и пр.

Низкотемпературный процесс обработки сланцев приблизительно соответствует 425—475°. При этом вещество керогена превращается в смолу, пирогенетическую воду, газ и полукокс. Все элементы керогена распределяются по всем четырем категориям продуктов перегонки. Главная масса кислорода уходит в воду и газ в виде СО и СО2, но часть его остается еще и в смоле и полукоксе в виде термически устойчивых при 450° соединений. Азот тоже содержится в смоле в виде азотистых соединений, в газе и воде — в виде азота или аммиака, есть он и в коксе. Сера также входит во все продукты перегонки, причем количество ее распределяется примерно поровну между газом и смолой. Впрочем, устойчивость сернистых соединений, их новообразование за счет пирита иносит в распределение серы большие изменения. Углерод исреходит, главным образом, в смолу и полукокс. Далее будет по-

казано, что коксовый углерод может иметь различное происхождение: с одной стороны, это — углерод распада или уплотнения первичных соединений термобитума, с другой — углерод распада вторичных соединений, т. е. углерод крекинга или пиролиза. Низкоуглеродистые керогены сразу освобождают при перегонке много углерода в виде полукокса вследствие водородного голода; керогены высокоуглеродистые дают полукокса значительно меньше, если только явления крекинга не увеличивают его количество. Водород, примерно, в половинном количестве уходит в смолу, остальное — в газ и воду. В полукоксе остается очень мало водорода. Понятно, что бедные кислородом керогены вроде кукерситов дают мало воды, и в этом случае главная масса водорода, кроме смолы, оказывается в газе в виде метана, водорода и легких углеводородов (табл. 110).

Таблица 110 Распределение элементов в продуктах низкотемпературной перегонки некоторых сланцев В. Ф. Полозов)

	В весовых процентах							
Сланцы	приз	сод	смола газ		вода	полукокс		
Волжские	C H O+N S	65,5 7,5 20,0 7,0	26,0 3,2 3,2 2,0	3,8 1,0 3,5 3,3	1,3 10,7	35,7 2,0 2,6 1,7		
Bcero		100,0	34,4	11,6	12,0	42,0		
Гдовские	C H O+N+	74,5 9,4 S 16,1	39,5 4,4 3,4	10,2 2,4 2,2	 0,8 6,4	24,8 1,8 4,1		
Всего		100,0	47,3	14,8	7,2	30,7		
Эстонские	C H O S N	76,5 9,2 11,2 2,0 1,1	56,2 6,5 4,3 0,7	9,5 1,4 1,4 0,5 1,1	0,6 4,6 —	11,4 1,0 1,0 0,9		
Bcero	!	100,0	67,7	13,9	5,2	14,2		

Имеющийся материал только с трудом может быть использован для выяснения существующих взаимоотношений. Как правило,

в опубликованном материале нельзя найти точных указаний на то, в какой мере проведенный процесс соответствует действительно низкотемпературному распаду, и в какой степени помехи из-за экзотермичности реакции распада керогена были устранены вовремя перегонки. Слишком большое количество полукокса всегда внушает опасения в отношении правильности выдерживания температурного режима, отсутствия перегревов и т. п.

Данные для эстонского сланца показывают значительно меньший выход кокса, что соответствует элементарному составу керогена, тогда как для двух других сланцев высокий выход кокса заставляет предполагать значительное разложение смолы.

Выход смолы при перегонке сланцев зависит не только от природы керогена, но и от условий, в которых ведется перегонка, от местных перегревов, переводящих часть керогена не в смолу, а в кокс и газ. Кроме того, имеет значение количество и состав минеральной части сланца, степень наполнения перегонного приспособления и ряд других факторов.

Основным материалом по всем этим вопросам мы обязаны, главным образом, работам Лутса, извлечение из которых приводится далее (таблицы 111, 112, 113).

Влияние парциального давления водяных паров и углекислоты при перегонке, при прочих равных условиях, иллюстрируется табл. 111.

Ta6лица 117 Влияние методов перегонки на выход смолы (по Лутсу 1)

	Перегонка (данные в %)			
Продукты перегонки	сухая	в струе СО ₂	с водяным паром	
Выход смолы на ке-				
роген	62,6 2 7, 7	65,3	76,0	
Ренолов в смоле Непредельных соедине-	21,1	41,9	48,6	
ний	74,4	89.6	94,3	
Удельный вес смолы	0,92	0,95	0,96	

К сожалению, Лутс не указывает относительные количества пропускаемых газов и поэтому нет возможности глубже подойти к механизму процесса. Пропускание инертного газа снижает парци-

¹ В табл. 111, как и в других данных этого автора, фигурирук т слишком высокие выходы фенолов. По современным проверенным методам содержание фенолов в эстонской сланцевой смоле ниже и не превосходит 15%. Высокие цифры Лутса объясняются захватом нейтральных масел, поэтому они приводятся только для сравнения.

альное давление паров смолы и способствует их быстрому удалению из нагретой зоны. Заметное повышение выходов фенола в опытах с водяным паром едва ли является простым следствием консервирующих условий, так как фенолы вообще не являются малоустойчивыми соединениями.

T аблица 112 Влияние добавок CaCO $_3$ к эстонскому сланцу (пласт E) при перегонке (в %)

		Образцы сландев ¹						
Продукты перегонки	1	2	3	4	5	6		
Углекислота	38,8 52,3 91,1 8,9 5,4 60,7 0,73	30,6 49,8 80,4 19,6 12,3 62,7 0,86	61,0 39,0 25,5 65,4 0,91	9,1 32,7 41,8 58,2 39,4 69,1 0,93	21,8 21,8 21,8 78,2 55,1 71,5 0,94	1,3 11,3 12,6 87,4 62,5 71,7 0,93		

Заметное увеличение выхода смолы в том случае, когда в керогене было наименьшее количество известняка, определенно говорит в пользу какой-то химической реакции, тем более, что прибавление кварцевого песка не меняет характера процесса, из чего следует заключить об отсутствии реакций крекинга (табл. 112).

Лутс объясняет сущность происходящих реакций взаимодействием карбонатов с фенолами с последующим разрушением в виде нелетучих фенолятов. Предполагается, что при температуре перегонки карбонаты уже диссоциированы на СаО и СО2, и свободная известь реагирует с фенолами и органическими кислотами. Это объяснение все же не совсем убедительно. Фишер и Эргардт показали [61], что при 450° средний фенолят кальция распадается, с образованием фенола и мела, если реакция протекала в присутствии СО2. Нидерхаузен [62] отметил еще образование при этой реакции типичных продуктов пиролиза фенола, а именно — окиси дифенилена и дифенилового эфира. Сам фенол дает бензол, окись углерода и, главным образом, водород. Кроме того, совсем невероятно взаимодействие фенола с мелом в отсутствии воды.

¹ Образцы сланцев, взятых для перегонки:

^{1.} Сланец и известняк в отношении 1:6

^{4.} Чистый сланец пласта Е.

^{5.} Сланец, обработанный кислотой для удаления карбонатов.

^{6.} Сланец, обеззоленный центрофугированием.

13 этом плане, возможно, надо понимать другие опыты Лутса, показавшего, что окись кальция и окись бария также понижают выход фенолов при перегонке смолы. Так например, при добавке к нормальному сланцу 6% СаО выход смолы упал с 70,7 до 63,7%;

с 50% ВаО сланец дал всего 53,8% смолы с 14,1% фенолов вместо обычных 30% (табл. 113). Соответственно, конечно, упал и удельный вес смолы. При пропускапаров СМОЛЫ трубку, наполненную окисью бария, и при одновременном пропускании водорода, выход смолы оказался 92% от обычного, но зато фешолы практически исчезли, так как вместо исходных 13,77% по-

Таблица 113 Действие кварцевого песка на процесс образования смолы

Выход смолы (в %)				
	Без песка	С 60% песка	С 80% песка	
На сланец На кероген .	41,2 72,2	40,8 71,2	41,1 71,7	

лучено всего 1,5%. С СаО в аналогичных условиях получено 3,2% фенолов. К сожалению, автор не указывает, в виде чего получены были взятые окислы после опыта 1.

Исследуя влияние продолжительности перегонки на выход смолы, автор отмечает, что увеличение продолжительности перегонки несколько уменьшает выход смолы и ее удельный вес, но надо сказать, что это уменьшение лежит, в общем, в пределах ошибки: при 45-минутном нагревании получено 37,6% смолы, при 90-минутном нагревании — 35,6%. Обрабатывая сланец кислотой для удаления карбонатов, Лутс заметил, что концентрированный кероген при перегонке показывает по выходу смолы меньшую зависимость от продолжительности перегонки. На этом основании Лутс снова возвращается к теории химической реакции между фенолами и карбонатом, хотя вполне достаточно было бы удовлетвориться допущением каталитической реакции, не вкладывая в нее стехиометрическое толкование.

Все эти опыты бесспорны — они получили подтверждение и в других лабораториях. Факт падения выходов фенолов в присутствии карбонатов, падение выхода смолы при замедленной перегонке — все это объясняет те колебания в выходах, которые часто зависят от конструкции аппаратуры и методики работы. Они также объясняют расхождение данных при лабораторной перегонке по

¹ Вопрос о влиянии добавок к сланцу при его перегонке, с целью снизить содержание серы в смоле также неоднократно подвергался проверке. Рекомендованная одним французским патентом добавка щелочи для гдовских сланцев оказалась мало эффективной. Ремингтон [53] провел подобную же работу для шотландских сланцев, причем оказалось, что добавка извести (до 30%), извести и едкого натра (20% и 5%), соды (10%), едкого натра и перманганата или перекиси натрия — во всех случаях оказалась практически бесполезной. Антор, прапда, нашел не определяемое точно вещество, которое в количестве 5% и 15% извести резко снижает содержание серы. Так как сланцы почти всегда содержат большое количество карбонатов, то прибавка извести едва ли могла дать показательные результаты.

Фишеру и при заводской перегонке, не говоря уже о расхождениях при использовании различной заводской аппаратуры. Расхождения выходов в различных заводских печах Лутс оценивает примерно в 3%, но указывает, что заводской выход составляет примерно 75-90% от лабораторного. Причина здесь лежит скорее всего во времени пребывания паров в накаленной зоне. Эта причина не безразлична даже для нефти и ее продуктов и должна особенно заметно сказываться в случае такой неустойчивой смеси, какую представляет собою сланцевая смола. Изменение свойств смолы, ее удельного веса, выкипание тех или иных фракций и самый выход их также в сильной степени зависит от режима работы. Хотя фенолы считаются довольно устойчивыми веществами в смысле воздействия высокой температуры, однако, это едва ли сохраняет силу для гомологов фенолов и их производных, несомненно существующих в смоле. Эти продукты коксуются сравнительно легко при таких температурах, при которых уже возможен крекинг углеводородных компонентов. Поэтому всякий фактор, увеличивающий тепловой контакт — будь то время или развитая поверхность неизбежно снижает выход смолы, притом, повидимому, за счет разрушения наименее летучих ее фракций. Крекинг-явления тоже повышают абсолютный и, конечно, относительный выход легких фракций, чем широко пользуются в технике. Поэтому смола в по добных случаях приобретает меньший удельный вес, меньшую вязкость и т. п.

Нижеприведенные табл. 114 и 115 показывают, что сланцы различных месторождений, независимо от их возраста и условий образования, иногда дают одинаковые выходы смолы, не совпадающие с содержанием органической массы в них.

Таблица 114 Выход смолы на сланец и на его кероген для некоторых сланцев (в %)

Месторождения	Орган.	Минер.	Смола		
	масса	часть	на сланец	на кероген	
Колорадо норфольк Австралия " Шотландия Юта, США Невада, США Эстония Нью-Фаундленд Элько, Невада " " " "	39 60 91 30 33 34 54 45 29 36 35 43	61 40 9 70 67 66 46 55 71 64 65 57	23 18 38 8 8 7,5 39 25 12 16 26 18,5	58 30 42 26 23 20 72 55 41 44 74	

Взято несколько проб.

Как видно, сланцы из Элько и Юта по содержанию органической массы почти равноценны, но выход смолы совершенно различен из-за совершенно различной природы керогена. С другой стороны, сланцы из Австралии и Нью-Фаундленда по керогену тождественны, но смолы дают различные количества (38 и 12%) вследствие различного содержания золы. Точно также можно считать близкими сланцы из Эстонии и Колорадо, по крайней мере по выходу смолы, если не по ее качествам.

Таблица 115 Выход смолы на сланец для некоторых месторождений (в %)

Месторождения		Месторождения	
Шотландия Броксберн Памферстон Кимерилок Норфольк Торбан-Хилл Австралия Н. Ю. Уэльс Нов. Зеландия Квинсленд Соед. Штаты Америки Юта Невада Элько, Невада Колорадо Калифорния Кентукки Колорадо, де-Бек Зап. Вирджиния Монтана Индиана Южная Америка Бразилия Перу Чили Колумбия	10,5-12 13-14 25-30 25-35 72 55-65 28-33 4-25 7-22 39 28,5 23,5 7,3 18-22 12-35 12-13 4-5 9-18 11 12-14 13,5	Эрмело Болгария Югославия Италия Сицилия Трентино Швеция Германия Вюртемберг Австрия Тироль Испания Франция Отэн Оманс Фрежюс Вагуас Вендес Манаск Канада Квебек	41 36 9-25 18-20 7-9 15 1-7 2-14 6-10 16 14-15 8 12-20 13-14 3-8 16 12-18 20 0,5-4,6 24 18-20

Правильного соотношения между выходом смолы на сланец и содержанием органической части не существует, хотя некоторые американские авторы и считают, что сланец дает приблизительно столько галлонов смолы на сланец, сколько процентов содержится в сланце органической массы. Это соотношение если и сохраняет какой-нибудь смысл, то только для сланцев со средним содержанием углерода в керогене, притом для однородного месторождения. Неправильность такого общего предположения вытекает уже

из того, что низкоуглеродистые керогены дают, главным образом, газ и воду при значительном коксообразовании, тогда как керогены высокоуглеродистые дают много смолы и сравнительно очень мало газа, воды и кокса. Точно также нет возможности как-нибудь сопоставить выход масла с выходом вообще летучих, в число которых кроме смолы еще входит газ и вода.

Невозможность сопоставлений заставляет при анализе новых сланцевых месторождений получать точные цифры из средних проб для выхода смолы, газа, воды и кокса в расчете не только на сланец, что важно для экономической и технологической оценки, но и на кероген, что позволяет ближе подойти к оценке сланца с научной стороны, тем более, что от последних цифр всегда возможен переход к первым, но не наоборот (табл. 116).

Таблица 116 Выходы продуктов перегонки сланцев в реторте Фишера в расчете на кероген

	Продукты перегонки (в %)						
Месторождения	орган. масса	смола	вода	газ	полу- кокс	углерод в керогене	
Чудовское Гдовское Эстонское Кашпирское Байсунское . Общесыртовское Ульяновское	30,3 34,5 55,0 30,0 36,9 64,0 30,9	61,1 48,3 59,0 38,4 34,3 29,4 29,7	4,7 8,7 8,1 12,5 8,9 11,5 14,6	10,5 15,0 18,7 21,7 40 2 24,8 16,7	20,2 27,8 14,2 27,1 16,5 34,2 39,0	74 73 76 66 68 61	

Сланец всегда содержит минеральные примеси, поэтому расчет выходов смолы на кероген имеет только научное значение. Практически выгоднее перерабатывать такой сланец, который дает больше смолы при перегонке, независимо от того, какие причины вызывают повышенный выход смолы. Всегда надо помнить, что оценка сланца как смолообразующего материала должна включать задачи подобной характеристики. В технологическом отношении сланец, дающий, например, 50% смолы, может быть назван высокопробным, но в научном отношении более высокопробным может сказаться сланец, дающий не 50, а например 30%, при условии, что в первом сланце будет минеральных примесей 10% и выход смолы на кероген 55%, а во втором при содержании золы 60%. выход смолы составит уже 75%. Громадное количество литературного материала именно и предполагает только выход на сланец без учета зольности его и потому эти данные имеют весьма ограниченное научное значение.

VIII. КЛАССИФИКАЦИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Классификация сланцев не установлена до сих пор, так как они основывалась и основывается на смещанных признаках, соответствующих тому или иному взгляду на сланцы.

Если рассматривать сланец как объект промышленной переработки, то, очевидно, важнее всего знать, какое количество смолы может он дать при переработке, совершенно безотносительно будет ли получаться технически и экономически приемлемое количество смолы за счет высокого содержания керогена или за счет высокой смолоотдачи даже при меньшем содержании керогена. В этом смысле различают бедные и богатые сланцы. Но было бы совершенно бесполезно искать в этом технологическом определении какие-нибудь научные признаки характеристики. Поэтому проф. Раковский не прав, отмечая, что австралийские сланцы при малой зольности дают много летучих - в этом свойстве нет ничего особенного, потому что многие другие сланцы дают еще больше летучих при высокой зольности. В австралийских сланцах при содержании золы в 8,5 и 23% количество летучих составляет 75 и 45% соответственно, что дает средний ориентировочный выход летучих на органическую массу в 92 и 59%, тогда как сланцы из Элько и Клай-Сити имеют зольность 64 и 70%, дают летучих 29 и 28% на сланец и на органическую часть 80 и 95%; следовательно, последние сланцы богаче, чем австралийские, но не с технологической, а с научной точки зрения. Оценка сланцев без учета керогена (его количеств в сланце) и индивидуальной характеристики невозможна, если только мы не хотим ограничить круг интересов узкопрактическими задачами. Если же известны эти свойства сланца и керогена, то очень легко получить все необходимые в технике цифры. Полное игнорирование свойств керогена, отнесение всех характеристик сланца исключительно к сланцу в целом, весьма типично для всех иностранных руководств по сланцевому делу. В них можно найти сколько угодно данных по выходу смолы в галлонах на тонну; с трудом можно вывести данные о количестве золы и вовсе невозможно составить представление, как следует диференцировать понятие о' летучих, куда входит и газ, и подсмольная вода, и сама смола. В этом отношении данные советстких исследовательских институтов богаче и ценнее.

В настоящей монографии по химии сланцев свойства сланца определяются свойствами керогена. Поэтому все данные отнесены к беззольному керогену, и так как здесь всегда указывается количество золы и минеральной углекислоты, то возможно путем простого расчета получить и технические данные. Из тех же соображений мы не приводим известных попыток классификации сланцев Джоржа и других, как несоответствующих научному подходу к делу.

Систематика сланцев довольно проста: в сланцах следует различать минеральную часть (акаустобиолиты), и часть органическую, называемую каустобиолитами.

Акаустобиолитовая часть нередко тесно перемешана с чисто минеральными образованиями вроде глин, мергелей и т. п. В основном акаустобиолиты и минеральная часть представлены известняками, доломитами, частично песчаниками, очень часто глинами, содержищими инбиточную кремнекислоту. Обычны примеси гипса, фосфоритов, пирить, марказита, окислов железа. В настоящее

время еще не имеется данных для коррелирования состава минеральной части со свойствами керогена.

Органическая часть сланцев может быть грубо разбита на две категории: гумусовые и сапропелитовые каустобиолиты. Очень часто кероген сланцев представляет собой смесь тех и других в различных соотношениях. С этой точки зрения сланцы могут быть: а) торфяными, буроугольными и каменноугольными и б) сапропелевыми, сапропелитовыми, богхедовыми, торбанитовыми, асфальтовыми и нефтяными. Смешанные формы могут быть обозначаемы как торфяно-сапропелевые, буроугольно-сапропелитовые и каменноугольно-богхедовые. В настоящей книге имеются в виду только чисто сапропелитовые сланцы.

Содержание минеральных примесей как самостоятельное явление имеет, конечно, значение, однако, оно зависит от факторов, вовсе не связанных ни с генезисом органической части, ни, вероятно, с дальнейшими ее превращениями. Обывательская или технологическая точка зрения не позволяет рассматривать осадочные породы, содержащие несколько процентов органического вещества, как настоящие сланцы, между тем, распространение таких бедных органическим веществом пород невозможно ставить ни в какое сравнение с тем, что подразумевается под собственно сланцами. С научной точки эрения какие-нибудь менилитовые сланцы, темные майкопские глины и т. п. материалы от сланцев отличаются лишь незначительным содержанием керогена. Громадное, часто региональное распространение подобных пород заставляет считать сланцы с богатым содержанием органической части как редкое явление, своим происхождением обязанное местным условиям отложения и консервации биогенного материала.

Живое вещество повсеместно. Не существует осадочной породы, в которой не сохранились бы некогда погребенные организованные спутники мощных процессов размыва и сноса древних минеральных пород, но содержание их часто ничтожно.

Классификация керогенсодержащих пород по признаку количества керогена на единицу веса породы совершенно невозможна: она всегда будет отражать на себе или экономические соображения или состояние технической культуры, т. е. признаки, не имеющие абсолютного характера.

Классификация по характеру пород, вмещающих кероген, также не может быть построена на научных основаниях. Практически один и тот же кероген может заключаться как в известковых, так и глинистых породах в различных точках земной поверхности. Исходное живое вещество сапропеля не связано с теми обстоятельствами, которые вызывали одновременно занесение скоплений сапропеля аллохтонным материалом. В некоторых случаях, правда, кероген генетически связан с минеральной частью (диатомонно скелеты, коробочки меловых организмов и т. п.). У нас сейчис поимеется данных судить о том, в какой мере это обстоятельство влияло на свойства керогена.

Единственно правильной может быть только классификации и

свойствам самого керогена. Но для этого надо располагать данными, которые позволяют предложить удобную диагностику керогенов. В этом отношении в литературе есть несколько предложений, но они не вполне удовлетворительны. Не имеется веских оснований проводить границу, например, между битуминозными и пиробитуминозными сланцами, потому что эти термины и сами по себе лишены необходимой определенности. Термин «липтобиолитовые сланцы» тоже неудачен, потому что в этих сланцах собственно липтобиолитовые включения количественно подавляются бесформенной массой органического вещества керогена.

В то время как гумусовые угли охватывают широкую область ископаемых от торфов с 60% С до антрацитов с 88% С и легко разделяются на отдельные классы, для сапропелитовых углистых ископаемых такое разделение до сих пор не приурочено к скольконибудь определенным типам. Сланцы содержат от 58 до 80% С, но их разделение не идет дальше типов богхедов и собственно сланцев, да и это разделение основывается не столько на внутреннем составе, сколько на внешних признаках. Между тем, в зависимости от содержания углерода и водорода, керогены сланцев резко отличаются друг от друга рядом свойств вроде выхода смолы, газа, полукокса, характером смолы и т. п. Поэтому рациональная классификация должна опираться на элементарный состав, и все сланцы следует делить на несколько классов с переходящими признаками.

Первый класс включает сланцы с содержанием углерода до 60% и водорода до 7,3%. Эти сланцы дают до 25% смолы, от 18 до 25% подсмольной пирогенетической воды, от 28 до 40% получкокса. Термобитум образуется при нагревании одновременно со смолой и выделение последней начинается уже при 250°. Сланцы этого класса часто богаты азотом. Теплотворная способность сланцев от 5800 до 6300 ккал. К первой категории сланцев относятся сапропелевые сланцы Калининской области (Корчева), сапропели в ископаемой форме и т. п.

Второй класс охватывает сланцы с содержанием углерода от 60 до 65% и от 7,3 до 7,8% водорода. В этих сланцах также часто наблюдается примесь азотистых соединений. Выход смолы от 25 до 35%, пирогенетической воды от 15 до 18%, полукокса от 22 до 28%. Теплотворная способность от 6300 до 6800 ккал. К этому классу относятся все юрские волжские сланцы, частично сланцы Общего Сырта и Кендерлыка и некоторые другие. Все они составляют переход от сапропелевых сланцев к сапропелитовым, т. е. к более карбонизованным сланцам.

Третий класс сланцев характеризуется содержанием углерода от 65 до 70% и водорода от 7,8 до 8,3%. Сланцы в расчете на керсген дают от 35 до 45% смолы, от 10 до 15% пирогенетической воды и от 18 до 22% полукокса. Теплотворная способность их от 6800 до 7500 ккал. К этому классу относятся карбонизованные слои юрских сланцев, особенно кендерлыкские, байсунские и многие иностранные. Содержание азота в сланцах этой категории

вообще невысокое, меньше 1%. Сланцы третьсго класса, как и приз

дыдущей группы, часто содержат много серы.

Четвертый класс сланцев относится к сравнительно высококарбонизованным и включает сланцы с 70—75% углерода и 8,3—
8,9% водорода. Выход смолы достигает 45—57%, при выходе пирогенетической воды 7—10% и полукокса, ввиду относительного
обогащения водородом, от 13 до 18%. Теплотворная способность
от 7500 до 8500 ккал. К этому классу относятся прибалтийские
сланцы, частично высококарбонизованные слои Кендерлыка, многие богхедовые сланцы, например, хахарейские и другие. Содержание азота не характерно и большей частью оказывается ниже
1%. По общему характеру сланцы этого класса относятся к высшим сапропелитовым и составляют переход к следующему богхедовому классу.

Пятый класс сланцев содержит от 75 до 80% углерода, от 8,9 до 9,3% водорода, выход смолы поднимается до 67%, иногда даже выше, воды получается совсем мало — не более 7%, при выходе полукокса от 8 до 13%. Теплотворная способность от 8500 до 9200 ккал. К этому классу относятся типичные кухерситы и многие богхеды.

Содержание углерода выше 80% слишком редко встречается среди настоящих сланцев, обычно это уже настоящие богхеды или торбаниты, часто сравнительно малозольные и легкоплавкие вещества, составляющие переход к асфальтовым кислородсодержащим веществам. Поэтому нет необходимости выделять шестой класс. Для веществ этой категории характерна легкость термической обработки, вследствие чего ископаемые при сжигании частично расплавляются, чему способствует малозольность.

ЛИТЕРАТУРА К ЧАСТИ І

ОБШАЯ

Атлас энергетических ресурсов СССР, т. II, 1934.

А. Н. Розанов, Известия главного нефтяного комитета, № 6/7. 1919.

- П. И. Степанов, С. И. Миронов, Геология месторождений каустобиолитов, 1937.
- Н. Ф. Погребов, Горючие сланцы и их техническое использование, 1922.

Б. В. Цванцигер, Химическая переработка топлив СССР, 1936.

Н. М. Попов, Горючие сланцы, Мин. сырьевые базы СССР, в. 24, 1936.

Р. Цейдлер, Новые пути использования горючих сланцев, 1935.

А. Д. Архангельский, Нефтяное Хозяйство, № 9/12, 1920. П. Г. Когерман, Химия эстонских сланцев, 1934.

СПЕЦИАЛЬНАЯ

Сланпы Ленинградской области и Эстонской ССР

Г. Л. Стаденков, Горючие сланцы, 1935.

В. А. Ланин, В. П. Цыбасов, Хим. тверд. топл., № 4, 1936.

- С. С. Коварский, В. Н. Ноздреев, Третьяков, Авт. свид. 171852, 1935.
- А. С. Броун, Т. В. Сукачева, Е. М. Зеленина, Хим. тверд. топл., № 9110, 1934.
- Г. Л. Стадвиков, М. С. Богуславская, Хим. тверд. топл., № 5, 1933.
- н. Я. Лутс, Горючие сланцы и их техническое использование, Сборник комитета по химизации, 1932.
- Н. Н. Герасимов, В. Глушнев, Изв. АН СССР, отд. техн. наук, № 4. 29, 1936.
- А. П. Сиверцев, С. П. Будзько, Хим. тверд. топл., VIII, № 4, 325, 1937.

Н. И. Ювена лов, Горючие сланцы, № 3, 25, 1933. Б. К. Климов, Бензин и лизельное топливо из сланцев, 1940.

Г. Л. Стадников, Хим. тверд. топл., V, № 1, 1934. В. И. Гуляев, Горючие сланцы, № 1, 1931.

Д. М. Киржнер, Горючие сланцы, № 1, 61, 1935.

А. Н. Розанов, Горючие сланцы Европ. части СССР, Геол. ком., Материалы по общей и прикладной геологии, вып. 73, 1927.

Н. Ф. Погребов, Прибалтийские горючие сланцы, Ест. произв. силы России, т. IV, вып. 20, 1919.

Сланцы Центральной части СССР

A. Штукенберг, Прот. Казанск. о-ва естествоисп., 1894—1895.

Г. Романовский, Герный журнал, 1864.

С. А. Продтеченский, Нефт. хоз., № 9/12, 164, 1921. И. Д. Курбатов, Пефт. хоз., № 1/4, 157, 1921.

Я. Я. Додо но н. Митеримин и проблеме горючих сланцев Нижневолжекого края, Сиричов, 1930.

В. В. Челинием, Горшчие слипцы, № 4, 1931.

С. С. Наметкин, Хим. тверд. топл., IV, 332, 1933.

- Я. И. Хисин, Васильчикова, Горючие сланцы. № 1, 50, 1934.
- А. М. Беркенгейм, Горючие сланцы, № 5. 34, 1934.

Р. Бейшлаг, Топливное дело, № 10, 1922.

В. П. Нехорошев, Хим. тверд. топл., № 1, 1934.

В. А. Ланий, Н. В. Ершов, Журн. прикл. химии, XII, № 9/12, 147, 1939.

Сланцы Кавказа

Р. А. Венер, Р. Р. Галле, Хим. тверд. топл., V. № 6, 500, 1934.

В. Меллео, Полезные ископаемые Кавказа, 1900.

Н. А. Кинд, Нефт. Хоз., № 1/3, 102, 1920. В. Г. Титов, Р. Р. Галле, Хим. тверц. топп., V. № 3, 209, 1934.

С. Арутюняни, Хим. тверд. топл., № 10, 62, 1931. Ю. А. Жемчужников, Гугджедиани, Хим. тверд. толл., VII. 1935.

С. И. Мешалкин, Хил. тверд. топл., № 4, 1935.

Сланцы Азербайджана

Ш.Б. Алиев, А.Х. Ханларова, Н.И.Васильева, Б.И.Исаев Известия Азер 5а ідж. филиала Акад. Наук, № 1, 61, 1941. Султанов, Докліды Азеро. Акад. Наук, 1, 1, 18, 1945.

Сланцы Урала

А. Д. Архангельский, Разведка недр, № 15, 1937.

Сланцы Сибири

- Н. А. Орлов и Н. И. Игнатович, Хим. тверд. топл., № 5, 1933. А. Н. Башкиров, Оречкин, Воеводин, Хим. тверд. топл., 1935.
- Кумпан, Шкорбатов, Геология угольных месторождений СССР, вып-VIII, 1936.
- Н. М. Караваев, И. Б. Раппопорт, Хим. тверд, топл., № 2, 193). К. С. Курындин, И. И. Иванов, Хим. тверд. топл., № 9/1), 701, 1932 А. Н. Башкиров, Г. А. Зильберг, Хим. твер1. топл., № 4, 1936. Е. С. Раковский. Хим. тверд. топл., № 4, 1936.

Ю. А. Жемчужников, Грачев, Хим. тверд. топл., № 3, 1931. Ю. А. Жемчужников, Хим. тверд. топл., № 9, 1931. Ю. А. Жемчужников, Хим. тверд. топл., № 4, 1931. Ю. А. Жемчужников, К. Д. Егоров, Матер. по обдей и прикл. геологии, вып. 101, 1928.

С. А. Музылев, Известия ВГРО, том 51, вып. 47, 1932.

ЛИТЕРАТУРА К ЧАСТИ II

1. М. Д. Залесский, Ann. de la Soc. Pal. de Russie, 1916.

- A. Lindenbein, Le kukkersite, Géneve, 1921.
 A. Oepik, Beitr. z. Kenn. d. Kukkersite, Tartu, 1925.
 C. Craig, Petr. World., 13, 216, (1916); Ch. Trade J., 58, 360 (1916). J. Inst.
- Petr. Techn., 2, 238 (1916).

 5. Renault, Bull. Soc. Ind. Min., III ser., XIII, 4 (1899); XIV, 1 (1900)

- 6. Jeffry, Am. Ac. Arts Sc., XLVI, № 12. 7. Bertrand, Rev. de Mine, 3, № 15, 323 (1907). 8. Binney, Diction. of Arts., VII, изд. 1, 408.
- 9. Balfour, Pharm. J., 1853-1854.

10. Konacher, Geol. Surv. Glasgow, 164 (1916); Geol. Mag., 4, 93 (1916).

- 11. Davis, Bull. Soc. Geol. Am., 27, 159 (1916).
 12. Thiessen, Reinhardt, Bull. Soc. Geol. Am., 32, 72 (1921). Econ. Geol., 16, 289 (1921).
- 13. Takashichi, Jounichi. J. Geol. Soc. Japan, 29, 56 (1922).

14. C. Craig, Proc. Roy. Soc., 36, 44 (1915).

J. Radzischewski, Arch. d. Pharm., 10, 455 (1877); 13, 455 (1878).
 R. Jazunski, Engler. Das Erdöl, II, 78 (1912).

17. Renault, Rev. gener. de Sc., VII, 804 (1896).

- 18. Bergius, Anwend d. hoh. Druck u. Ensteh. d. Kohle (1913).
- 19. Е. И. Қазаков, М. В. Пронина, Труды лабор. генезиса сапропеля. АН СССР, вып. 2, 49 (1941).
- С. И. Кузнецов, Микробиология, V, вып. 8, 1937.

21. Mitchell, Ritter. J. Am. Ch. Soc., 56, 1603 (1934).

22. Sven Ogden, Unnerstand, Deuts. Torfind. Ztg., 3, 8 (1925).

23. Eller, L. Aver., 431, 133 (1923).

24. Г. Л. Стадников, Ушакова, Brenn. Ch., 17, 381 (1936).

25. Mc. Kee, Lyder, Ind. Eng. Ch., 13, 678 (1921). 26. Gavin, Sharp. Oil a. Gas J., 19, 18, 86 (1920). Eng. Min. J., 110, 579 (1920), Bur. of. Mines, Ref. ser., 2152 (1920).

27. Abraham, Asphalt, 1918.
28. Engler, Tausz, Zts. ang. Ch., 34, 308 (1921).
29. P. Kogermann, The Chem. Composit. of the Kukkersite.

30. Schneider, Ges. Abh. Kenn. d. Kohle, 5, 1922.

31. H. Klever, Mauch, Über Estl. Oelschiefer Kukkersit. 1927.

32. P. Kogermann, On the Chemistry of estl. Oil Shale, 1931. 33. K. Luts, Die estland. Brennschiefer., 76, 1944.

34. Schneider, Ges. Abh. Kenn. d. Kohle, 3.

35. В. К. Вальгис, М. Ф. Струнников, Нефт. Хоз., 9/12, 94 (120).

36. Muck, Chemie d. Steinkohlen, 104, 1891.

37. G. Stremme, F. Späte, Zts. ang. Ch., 20, 1841 (1907).

38. Gaisser, Bader, Ch. Ztg., № 46, 277 (1926). Brenn. Ch., 5, 255, (1924).

39. Hentze, Zts. ang. Ch., 35, 330 (1922).

40. Н. А. Орлов, О. А. Радченко, Хим. тверд. топл., V, № 6, 506 (1934)

41. Narbut, Zts. ang. Ch., 35, 238 (1922).

42. Г. Л. Стадников, Происхождение угля и нефти. Москва, 1937.

43. В. К. Вальгис, Нефт. Хоз., № 7/8, 1923.

- 44. А. П. Виноградов, Бойченко, Рефер. научно-иссл. работ за 1944 г. Отд. хим. наук, 173, 1945.
- 45. P. Kogermann, J. Inst. Petr. Techn., (1938). Proc. of a Confer. in Scotland. 46. В. А. Ланин, М. В. Пропина, Изв. АН СССР, Отп. техн. наук. № 10/11.
- 1944.
- 47. Bur. of Mines., № 2413, Ch. Met. Eng., 1925 (1922); Ch. Age, 883, 1922. 48. Миропольский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, 103 (1939);
- 49. Neubronner, Ch. Ztg., 49, 409 (1925); Petr. Times, 58, июль 12 (1924); Oil a. Eng. Fin., 5, 344 (1924).
- 50. Thiessen, White, Creux, Kentucky Geol. Surv., 1925. 51: Engler, Das Erdöl. I, 30 (1913).

- 52. Mc. Kee, Ralph, Lyder. Ind. Eng. Ch., 13, 613, 678 (1921).
- 53. M c. K e e, G o o d w i n, Ind. Eng. Ch., 15, 343 (1923). 54. Frank, Goodier. Quart. Color. School of Mines, 17, № 4, 1922.
- 55. Кор wille m, Keem Teated, 2, 43, (1935); 2, 30 (1934). 56. Н. М. Попов, Горючие сланцы, № 1, 1931.

57. Пуксов, Горючие сланцы, № 3, 31 (1934). 58. Нихамов, Горючие сланцы, № 8/9, 1932.

59. Maier, Zimmerly, Bull. univ. Utah., 14, No 7, 62 (1924).

50. В. П. Цыбасов, Горючие сланцы, 1931.

61. Fischer, Ehrhardt, Ges. Abh. d. Kenn. Kohle. 4, 237 (1919).

62. Niederhausen, Ber., 15, 1120 (1882). 63. Remington, Ind. Eng. Ch., 150 (1926).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Вве	гние -	С _{ТГ}
	Часть 1. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ	
Ĭ.	Понятие о сланцах	5.
H.	Распространение сланцев	9
III.	Вапасы сланцев	14
1V.	Описание месторождений сланцев Месторождения силурийских сланцев Веймарнское и Алексеевское Гдовское Лужско-Волосовское Чудовское Чудовское	20 26 31
	Месторождения Эстонской ССР	33
	Месторождения районов Ухты и Печоры Сулинское Лемезинское Ашанское Зилимское	40 41 42 44 45 46
	Вымьское Айювинское Месторождение Больше-Земельской тундры Голюшурминское Елабугское Юрезанское Пашинское Кантемировское, Шуриновское и месторождение Белая Глинка Кендерлыкское Монракское Тологойское	46 47 48 49 50 51 52 55 56
	Богословское	57 58
	Сланцы Подмосковного района Голиковское Кинешемско-Юрьевское	58 60 60 61 64 64

	Стр.
Воронье-Волосковское	66
Сысольское	_
Яренгское	67
Буинская группа сланцевых месторождений	
Буинское .	68
Ибресинское	71
Первомайское (Липовское)	-
Вурнарское	72
Шигалинское	74
Инсарское	_
Месторождение Трофимовщина	_
Хухоревское	7 5
Ульяновское	
Шумовское	76
Ундорское .	77
Захарьевское .	81
Лево-Свияжское	83
Бессонковское	85
Кадыцевское	87
Кашпирское	
Сендюковское	95
Месторождение Самарской Луки	-
Орловское 7	96 07
Савельевское	97
Дергуновское	100 102
Общесыртовское	108
Озинковское	ili
Торпано-Гришкинское Ташлинское	iiż
Ак-Булакское	i i 3
Иртекско-Ембулатовское	-
Черно-Затонское	_
Ново-Семеновское	114
Кара-Тюбинское	116
Тюра-Тамское	117
Индерское	_
Макатское	_
Месторождение Кой-Кара	_
Зильгитарское	_
Mexturence	_
Суук-Ауз-Қайское	118
Курклийское Карадагское	-
Тквибульское	119
Месторождение Цона	120
Балахтинское	_
Иршинское .	121
Крутоголовское	_
Соболевское	
Установское	122
Арбагарско-Халбонское	-
Буртинское	100
Жилкинское	122
Калбысовское	123
Касьяновское . Тырать-Зиминенов	_
Тыреть-Зиминское Уральское .	_
Хахарейское	124
Черемховекое .	-
Южно-Харанорское	_

месторождения сланцев мелового возраста	. 12
Быркинское	_
Емурченское	_
Месторождения сланцев третичного возраста	-
Каменец-Подольское	12
Богатовское	12
Ветлянское .	
Черемшанское	_
Юски-Текерменьское	
Чершилинское	128
Шешминское	_
Ардживахинско:	_
Мусселимское .	_
Азербайджанское	
Корак-Чайское	129
Мигри-Чайское	
Охлебининское	130
Атасевское .	_
Байхожанское	
Гиссарское	-
Терегли-Таусское	
Байсунское	131
Каратагское	133
Караутинское	_
Сукайтинское	
Месторождения четвертичных сланцев	134
Месторождение Большая Кошь	
Корчевское	
Часть 11. ГЕНЕЗИС И ХИМИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕ. V. Генезис сапропелитовых сланцев	. 135
Возраст сланцев	
Исходный материал сапропелей	137
Условия залегания сланцев	147
Накопление исходного материала сапропелей	148
Химический и групповой состав сапропелей	149
Изменения сапропеля и переход его в сапропелиты.	156
Химизм превращений сапропелей в кероген сланцев	168
VI. Физические свойства горючих сланцев	172
Общий вид	
Цвет сланцев	173
Удельный вес	174
Теплопроводность и теплоемкость	114
Теплотворная способность Растворимость сланцев	177
•	
VII. Химические сбойст: а горючих сланцев	179
Элементарный состав сапропелитов	–
Взаимоотношения между элем нтарным составом керогена и	188
гическим возрастом сландев	190
Свойства сланц. в как функция их элементарного состава . Изменения элементарного состава керогена в связи с проце	
поверхностного окисления в природных условиях	194
Групповой состав керогена сланцев	. 198
Зола сланцев	. 203
Действие температуры на кероген сланцев	. 205
Термическая обработка керогена сланцев	. 207
Поведение сланцев при низкотемиературной недагонке	215
Поведение сланцев при низкотемпературной изрегонке VIII. Классификация горючих сланцев	. 222
Литература	227

замеченные опечатки

Стра- ница	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
6	15 снизу	вычисляемых	выделяемых	автора
28	1 снизу	754	3754	типогр.
48	9 снизу	Бурундук-Косьф	Бурундук-Кось.	
53	13 снизу	от 0,02 до 0,09 мм	от 0,02 до 0,09 м	автора
121	4 снизу	Собокалевское	Соболевское	типогр.
125	17 снизу	Окона	Онона	автора
140	17 сверху	Nostog	Nostoq]
143	1 снизу	pe:roleu	pe! rolei	
192	7 снизу	75% H	7,5% H	n
206	5 снизу	Н ₂ и Н ₂	H ₂ S и H ₂	
210	9 сверху	$\frac{76}{1,75 \frac{390-x}{10}}$	$\frac{76}{1,75^{0.1} (\$90-x)}$	нзд-ва
211	2 сверху	$\frac{76}{1,75 \frac{t_2 - t_1}{10}}$	$\frac{76}{1,75^{0,1} \ (t_2-t_1)}$	изд-ва
		1,75 - 10 10	1,13 - 42 - 11	

Горючие сланцы. Зак. 1161.