

К. УТСАЛ

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Введение

Методы рентгендифрактометрического количественного фазового анализа горных пород, руд и продуктов их технологической переработки с каждым годом все больше внедряются в практику геологоразведочных работ для оценки качества минерального сырья и контроля схем технологического передела [1]. Но, к сожалению, данные комплексного изучения горючих сланцев предлагаемым методом в литературе практически отсутствуют, рассматриваются только некоторые возможности его применения для исследования отдельных компонентов органики в осадочных породах и осадках [2—5]. По утверждению Каттая и Морозова [6], пока не разработаны специальные руководства и инструкции для комплексных лабораторных исследований минерального и вещественного состава, свойств и качественных показателей горючих сланцев.

Рациональное, комплексное и безотходное использование горючих сланцев в народном хозяйстве требует глубокого изучения их вещественного состава. Количество органического вещества (ОВ) и минеральных компонентов, а также присутствие различных минералов влияют на качество горючих сланцев как сырья для энергетики и особенно для химической промышленности. В кабинете минералогии Тартуского государственного университета (ТГУ) по рекомендации акад. Сидоренко с 1977 г. при изучении горючих сланцев Эстонского и других месторождений используют перспективный современный физический метод — рентгендифрактометрический. Этому способствует опыт изучения более 1000 образцов современных озерных и болотных отложений [7—9], которые, как и горючие сланцы, в основном состоят из ОВ и минеральной фазы.

Пробы горючих сланцев Эстонского и других месторождений Советского Союза получены от Кохтла-Ярвеской геологической партии Управления геологии Совета Министров Эстонской ССР. Их ценность прежде всего заключалась в том, что для них ранее уже были определены основные показатели: зольность, содержание CO_2 , условная органика, выход смолы и теплотворная способность. Это дало возможность сопоставить результаты рентгендифрактометрического исследования горючих сланцев с результатами изучения их традиционными методами, что особенно необходимо при внедрении новой методики.

В настоящее время в кабинете минералогии ТГУ разработаны специальные программы комплексного исследования эстонских горючих сланцев рентгендифрактометрическим методом и при помощи ЭВМ с программным управлением [10, 11]. Этот способ в сотни и более раз повышает эффективность исследования вещественного состава сланцев. Кроме того, предложенным методом более точно устанавливаются основные минералы, а также изоморфные замещения в карбонатных минералах в ряду кальцит—доломит [12, 13]. Так как самый важный компонент горючих сланцев — это ОВ, то в пределах данной статьи особое

внимание уделялось выделению из горючих сланцев керогена и его количественному и качественному исследованию рентгendifрактометрическим методом.

Выделение керогена из горючих сланцев

Применяемая методика рентгendifрактометрического анализа базируется на исследовании искусственных смесей, имитирующих природные образцы горючих сланцев. Отдельные компоненты, встречающиеся в горючих сланцах, составляют кристаллическую и рентгеноаморфную фазы. Первая из них представлена минералами, вторая — ОВ (керогеном) и неорганической рентгеноаморфной фазой. Минералы в горючих сланцах легко устанавливаются на дифрактограмме по характерным рефлексам, определить количество керогена и неорганической рентгеноаморфной фазы по местоположению и высоте диффузных максимумов более сложно. Известно [15—17], что кероген горючих сланцев химически относительно устойчив, поэтому удалось растворить почти все минералы и получить более или менее чистый кероген как эталон ОВ горючих сланцев.

Рентгendifрактометрическими исследованиями установлено, что в сланцах всегда присутствуют карбонатные минералы — кальцит, доломит и арагонит (о присутствии последнего свидетельствуют материалы Ухтинского и Оренбургского территориальных геологических управлений). Для выделения их из горючих сланцев применяли общепринятую методику — обработку образца 3%-ной соляной кислотой. Так как образец взвешивался до и после обработки, то определяли и так наз. карбонатность и нерастворимый остаток горючих сланцев. Для проверки растворимости карбонатных минералов из обработанного образца готовили неориентированный препарат [18], с которого снимали дифрактограмму.

После обработки образца 3%-ной соляной кислотой в нем остаются кварц и силикатные минералы: полевые шпаты, гидрослюда, хлорит, каолинит, а также пирит. Для удаления силикатных минералов образцы обрабатывали концентрированной плавиковой кислотой. В ней растворяются все кристаллические силикатные минералы, а также неорганическая рентгеноаморфная фаза, химический состав которой предположительно близок к составу таких силикатных минералов, как глинистые.

Наши опыты показывают, что единственный минерал, не растворяющийся в плавиковой кислоте, — это пирит. Его количество в керогене определяют методом известных добавок, применяя рентгendifрактометрический анализ. В зависимости от месторождения горючих сланцев в керогене содержится от 1 до 10% пирита. Для выделения больших количеств керогена более целесообразно применять концентраты кероген-80 (Кохтла-Ярвского комбината) или кероген-90 (Института химии АН ЭССР), в которых около 80 или 90% ОВ.

Эффективность рентгendifрактометрического метода при исследовании горючих сланцев и концентратов керогена иллюстрирует ряд дифрактограмм, по которым видно изменение состава горючих сланцев после различных обработок. На дифрактограмме природного горючего сланца из шахты Ахтме (рис. 1, а) видны рефлексы кальцита, доломита, кварца, полевых шпатов и глинистых минералов. По местоположению диффузного максимума (Δf) определяется присутствие и характер ОВ, а по высоте указанного максимума — количество керогена в образце. Если количество ОВ в породе меньше 10%, то его количественные определения рентгendifрактометрическим методом становятся сомнительными. В этом случае присутствие и количество ОВ в образце можно установить только после описанной выше химической обработки.

На дифрактограмме керогена-90 (рис. 1, б) высота диффузного максимума заметно больше, чем на дифрактограмме природного горючего сланца, но на фоне указанного максимума видны рефлексы кальцита,

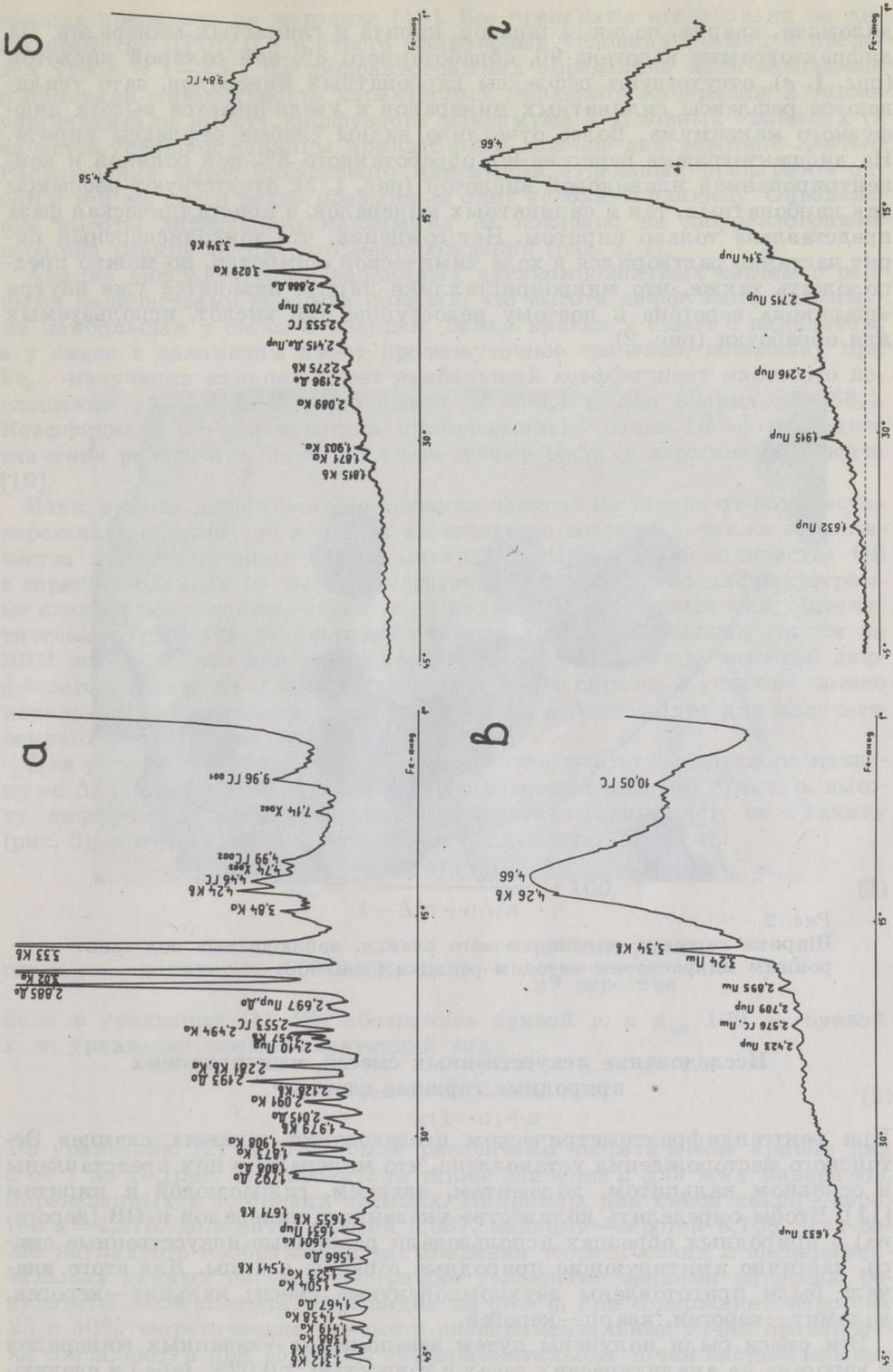


Рис. 1.
 Дифрактограммы: а — природный горючий сланец из шахты Ахтме, б — кероген-90, в — кероген-90 после обработки 3%-ной соляной кислотой, г — кероген-90 после обработки 3%-ной соляной и концентрированной плавиковой кислотой.
 Условные обозначения: ГС — гидрослюда, Х — хлорит, Кв — кварц, Ка — кальцит, До — доломит, Пир — пирит

доломита, кварца, полевых шпатов, пирита и глинистых минералов. На дифрактограмме керогена-90, обработанного 3%-ной соляной кислотой (рис. 1, в), отсутствуют рефлексы карбонатных минералов, зато усиливаются рефлексы силикатных минералов и увеличивается высота диффузного максимума. Более отчетливо видны слабые рефлексы пирита. На дифрактограмме керогена-90, обработанного 3%-ной соляной и концентрированной плавиковой кислотой (рис. 1, г), отсутствуют рефлексы как карбонатных, так и силикатных минералов, а кристаллическая фаза представлена только пиритом. Нет сомнения, что тонкодисперсный пирит частично растворился в ходе химической обработки, но можно предположить также, что микрокристаллики пирита находятся уже внутри «шариков» керогена и поэтому недоступны для кислот, используемых для обработки (рис. 2).



Рис. 2.
Шарики керогена диктионемового сланца, наблюдаемые под электронным микроскопом методом реплика ($\times 40\,000$)

Исследование искусственных смесей, имитирующих природные горючие сланцы*

При рентгендифрактометрическом исследовании горючих сланцев Эстонского месторождения установлено, что минералы в них представлены в основном кальцитом, доломитом, кварцем, гидрослюдой и пиритом [11]. Чтобы определить количество указанных минералов и ОВ (керогена) в природных образцах использовали различные искусственные смеси, частично имитирующие природные горючие сланцы. Для этого вначале были приготовлены двухкомпонентные смеси: кальцит—кероген, доломит—кероген, кварц—кероген.

Эти смеси были получены путем взвешивания указанных минералов и керогена на аналитических весах с точностью $\pm 0,02\%$ (абс.) в следующих соотношениях: 25, 50, 75 и 90% керогена и, соответственно, 75, 50, 25 и 10% кальцита, доломита или кварца. Общий вес двухкомпонентной смеси 500 мг. Гомогенизацию смеси осуществляли пестиком в агатовой ступке. Затем из каждой смеси готовили по два неориентиро-

* Искусственные смеси и препараты для дифрактометрических исследований были приготовлены сотрудниками кабинета минералогии ТГУ В. Утсал и М. Поска.

ванных препарата по методике [18]. Все препараты исследовали на дифрактометре ДРОН-0,5 в строго одинаковых условиях съемки в пределах углов Θ 1—45°. На дифрактограммах определяли местоположение и измеряли интенсивность характерных рефлексов минералов, а также устанавливали высоту диффузного максимума в условных единицах (в качестве условной единицы принято одно деление диаграммной ленты). Расхождение высот диффузного максимума отдельных препаратов одной и той же смеси редко превышали одну условную единицу. Определенные высоты диффузного максимума Δf показано на дифрактограмме керогена сланца Эстонского месторождения (рис. 1, з).

Анализ дифрактограмм различных двухкомпонентных систем с равными количествами керогена показал, что высота диффузного максимума наибольшая у смеси с кварцем, самая низкая у смеси с кальцитом, а у смеси с доломитом имеет промежуточное значение, поскольку при Fe_K -излучении кальцит имеет наибольший коэффициент массового поглощения $\mu^* = 140,3$. Для доломита $\mu^* = 93,4$ и для кварца $\mu^* = 68,4$. Коэффициент μ^* для керогена приблизительно равен 16 — последнее значение рассчитано нами по элементному составу керогена кукурсита [19].

Итак, высота диффузного максимума зависит не только от количества керогена в образце, но и от его химического состава, а также от количества присутствующих в нем минералов. При оценке количества ОВ в горючих сланцах по высоте диффузного максимума на дифрактограмме следует непременно учитывать и наличие минеральных фаз. Математическая обработка результатов анализа двухкомпонентных систем на ЭВМ показала, что для установления зависимости между высотой диффузного максимума и количеством керогена в образце с успехом можно использовать классическую формулу Клуга и Александра для количественного фазового анализа [20].

Для упрощения математической обработки высоту диффузного максимума Δf (см. рис. 1, з) заменяем нормированной высотой Δfn , т. е. высоту диффузного максимума чистого керогена принимаем за единицу (рис. 3), и в дальнейшем применяем следующую формулу:

$$x_{\text{орг}} = \frac{a\Delta fn}{1 - \Delta fn + a\Delta fn} \cdot 100, \quad (1)$$

где $x_{\text{орг}}$ — количество органики, %, a — $\frac{\mu^* \text{ минерала}}{\mu^* \text{ керогена}}$.

Если в уравнении (1) Δfn обозначить буквой y , а $x_{\text{орг}}/100$ — буквой x , то уравнение примет следующий вид:

$$y = \frac{x}{x(1-a) + a}, \quad (2)$$

По уравнению (2) на ЭВМ были рассчитаны теоретические кривые для a от 1 до 10 (рис. 3). Рассчитали также значение a для всех минералов, определенных в эстонских сланцах. Например, для смеси кварц—кероген $a = 4,275$, доломит—кероген 5,837, кальцит—кероген 8,769. Для более наглядного изображения расхождения теоретических и экспериментальных данных на этот же график условными знаками нанесены результаты эксперимента. Как видно из рис. 3, при содержании керогена 25 и 50% теоретические кривые и экспериментальные точки практически совпадают, а при 75 и 90% экспериментальные точки систематически несколько выше теоретической кривой. По-видимому, истинный коэффициент массового поглощения μ^* , применяемый нами для керогена, несколько больше 16.

Для проверки соответствия теоретических данных экспериментальным была приготовлена и исследована четырехкомпонентная искусственная смесь кварц—кальцит—доломит—кероген с тремя разными соотношениями компонентов (смеси I, II и III). Результаты представлены в табл. 1, расчет дифрактограмм приводится ниже.

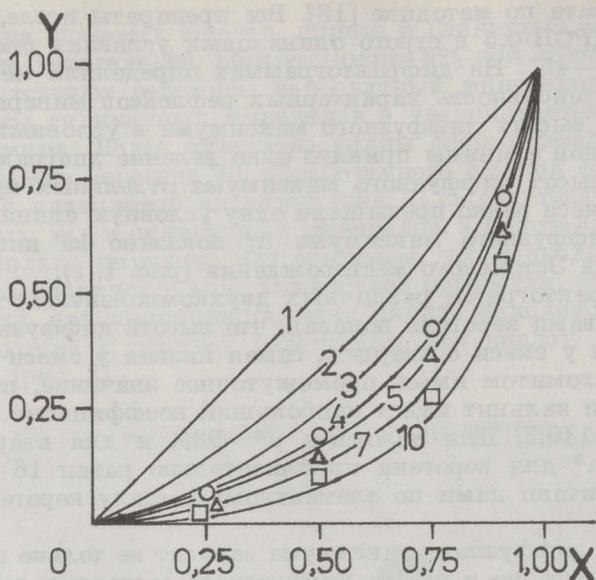


Рис. 3.
Зависимость высоты диффузного максимума Δf_n от различных значений a и экспериментальные данные для смесей кварц—кероген (○), доломит—кероген (△), кальцит—кероген (□)

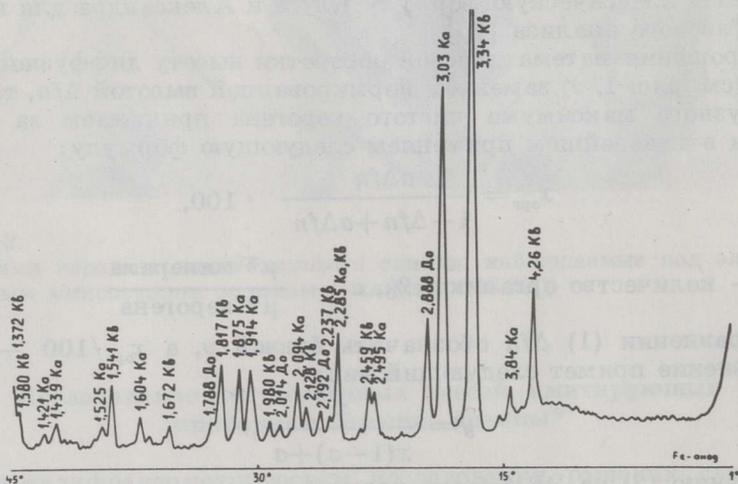


Рис. 4.
Дифрактограмма 52984 искусственной смеси II (25% кварца, 25% кальцита, 10% доломита и 40% керогена)

На дифрактограммах 52 980 и 52 981 (смесь I) видна преимущественная ориентация доломита, которую не учли, вследствие чего количество доломита получилось выше истинного. Из табл. 1 видно, что если оперировать средними значениями (на основе 6-ти дифрактограмм) и использовать препараты без преимущественной ориентации, то точность определения отдельных компонентов в искусственных смесях будет не менее $\pm 1\%$ абс. Нет сомнения, что при исследовании рядовых образцов горючих сланцев точность определения отдельных компонентов будет значительно хуже, так как природные сланцы, по нашим предварительным данным, содержат до 10 и более процентов неорганической рентгеноаморфной фазы.

Исследование искусственных смесей с керогеном эстонского сланца

Препарат	Дифрактограмма	Содержание, %			
		Кварц	Кальцит	Доломит	Кероген
Смесь I*					
Состав		10	15	50	25
1	52 977	9,72	15,97	49,55	24,75
1	52 978	9,57	15,13	50,68	24,67
1	52 979	9,66	15,11	50,56	24,67
2	52 980	8,89	15,60	52,15	23,36
2	52 981	9,40	14,94	52,30	23,36
1	52 982	9,25	15,07	51,28	24,40
Среднее содержание		9,415	15,30	51,08	24,20
Разность Δ		-0,585	0,30	1,08	-0,80
Смесь II*					
Состав		25	25	10	40
1	52 983	27,00	25,54	9,92	37,54
1	52 984	25,99	25,27	9,61	39,13
1	52 985	26,49	25,02	9,62	38,87
2	52 986	24,75	24,28	10,11	40,86
2	52 987	23,00	25,50	10,29	41,21
2	52 988	23,74	24,67	10,22	41,37
Среднее содержание		25,16	25,05	9,96	39,83
Разность Δ		0,16	0,05	-0,04	-0,17
Смесь III*					
Состав		10	10	10	70
1	52 989	9,98	10,42	10,32	69,37
2	52 990	9,43	9,14	10,10	71,33
2	52 991	9,58	9,29	10,28	70,85
Среднее содержание		9,63	9,62	10,23	70,52
Разность Δ		-0,37	-0,38	0,23	0,52

Примечание: * — смеси приготовлены взвешиванием на аналитических весах.

Δ — разность между истинным содержанием компонентов и рассчитанным по дифрактограммам (средние значения).

Таблица 2

Расчет дифрактограммы 52 984 искусственной смеси II

Минерал	Высота пика, мм	Коэффициент k	Редуцированная высота, мм	Содержание минерала, %
Кварц	360	1,0	360	42,70
Кальцит	210	0,6	350	41,52
Доломит	73	0,55	133	15,78
Всего			843	100,00%

На дифрактограмме 52984 искусственной смеси II (рис. 4) измерены в миллиметрах высоты характерных рефлексов кварца, кальцита и доломита. Поделив эти высоты на коэффициенты пропорциональности k , ранее определенные для различных минералов по искусственным смесям, установили редуцированные высоты пиков (табл. 2). Затем, принимая суммарное содержание кварца, кальцита и доломита за 100%, определили (по редуцированным высотам пиков) относительные их количества. С учетом относительного количества отдельных минералов рассчитали $a=0,4270 \times 4,275 + 0,4152 \times 8,769 + 0,1578 \times 5,837 = 6,3874$. Затем, по уравнению (2), определили количество органики в искусственной смеси II. В данном примере $\Delta fn = 0,0915$, количество органики 39,13%, минеральной фазы $100 - 39,13 = 60,87\%$. Умножив ранее полученные значения кварца, кальцита и доломита на коэффициент 0,6087, получим истинные, рассчитанные по дифрактограмме, количества отдельных минералов и керогена.

Исследование концентратов керогена и их золы

Выше было сказано, что если количество ОВ в горючих сланцах незначительно (меньше 10%) и в образце присутствуют минералы кальцит, доломит и пирит, сильно поглощающие рентгеновские лучи, то точные количественные определения керогена по высоте диффузного максимума на дифрактограмме затруднительны. Для увеличения влияния ОВ необходимо растворить некоторые минералы, содержащиеся в изучаемых образцах. В таком случае чувствительность рентгендифрактометрического метода резко возрастает, поскольку, как видно из рис. 3, где 100%-ное содержание керогена принято за единицу, диффузный максимум увеличивается нелинейно.

Рентгендифрактометрические исследования золы горючих сланцев показывают, что за счет сгорания в ней образуются новые фазы, которые в природном образце не наблюдались. Если влияние ОВ на образование золы в процессе сгорания не известно, выяснить возможные переходы только по данным дифрактограмм трудно. В кабинете минералогии ТГУ проводили сравнительные рентгендифрактометрические исследования концентратов керогена и их золы. Зола получали прокаливанием образцов керогена в электропечи при температуре 500°C в течение 10 ч при атмосферном давлении.

По дифрактограмме керогена-90 (рис. 1, б) видно, что кроме органики в изучаемом образце присутствуют следующие минералы, %: гидрослюда около 2-х, кварц 2, кальцит 5, доломит 2, пирит 2 и полевые шпаты в следовых количествах, т. е. минеральные компоненты составляют $\approx 13\%$ общей массы керогена-90. На дифрактограмме золы керогена-90 (рис. 5, а) обусловленный органикой диффузный максимум исчез, отсутствуют и рефлексы кальцита, доломита и пирита. В то же время появились новые фазы: ангидрит с характерным рефлексом d 3,497 Å, гематит с типичным рефлексом d 2,700 Å и CaO с характерным пиком d 2,391 Å. Более четко на дифрактограмме проявляются типичные рефлексы кварца (d 4,24, 3,343, 1,816, 1,541, 1,382 Å и др.), гидрослюды (d 10,08, 4,47 и 2,576 Å) и полевых шпатов (d 3,79, 3,248 и 2,993 Å). Фаза CaO образуется за счет кальцита, гематит — за счет пирита, а образование ангидрита интерпретировать труднее.

На дифрактограмме золы концентрата, полученного после обработки керогена-90 3%-ной соляной и концентрированной плавиковой кислотой (рис. 5, б), проявляются сильные рефлексы ангидрита, гематита, флюорита и менее интенсивный рефлекс $FeSO_4$. Сравнение дифрактограмм, приведенных на рис. 1, г и рис. 5, б, показывает, что до термической обработки керогена его кристаллическая фаза представлена только пиритом (ок. 1%), а после термической обработки образца появились новообразования ангидрит, гематит, $FeSO_4$ и флюорит. Зольность образца

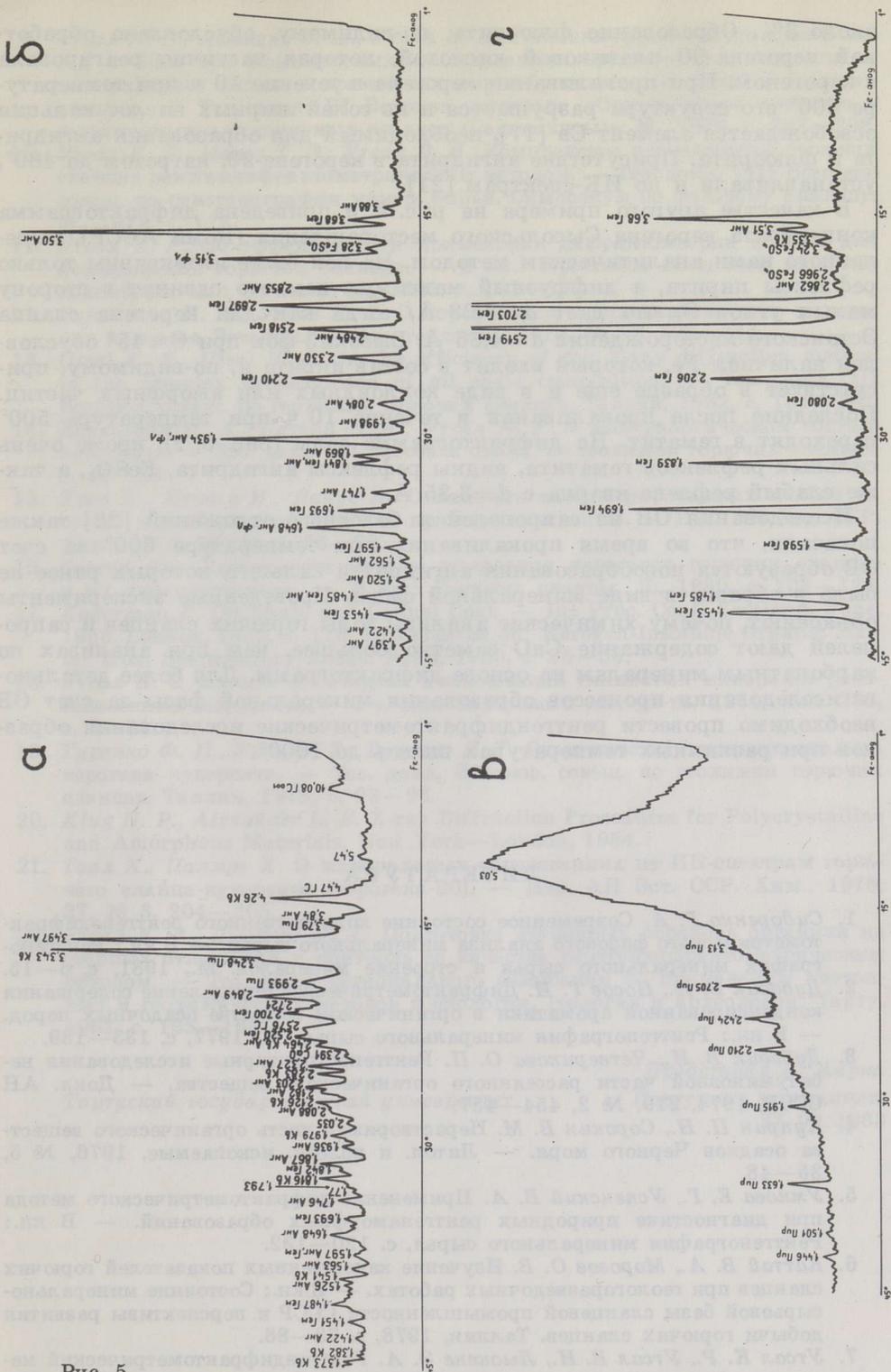


Рис. 5.

Дифрактограммы: *a* — зола керогена-90, *б* — зола керогена-90, обработанного 10%-ной соляной (двукратно) и концентрированной плавиковой кислотой, *в* — кероген Сысольского месторождения Коми АССР, обработанный 5%-ной соляной (двукратно) и концентрированной плавиковой кислотой, *г* — его зола.

Условные обозначения: Анг — ангидрит, Гем — гематит и Фл — флюорит

около 3%. Образование флюорита, по-видимому, обусловлено обработкой керогена-90 плавиковой кислотой, которая частично реагировала с керогеном. При прокаливании керогена в течение 10 ч при температуре 500° его структура разрушается и из солей жирных кислот кальция освобождается элемент Са [17], необходимый для образования ангидрита и флюорита. Присутствие ангидрита в керогене-90, нагретом до 480°, устанавливали и по ИК-спектрам [21].

В качестве другого примера на рис. 5, в приведена дифрактограмма концентрата керогена Сысольского месторождения (Коми АССР), выделенного нами аналитическим методом. На ней более интенсивны только рефлексы пирита, а диффузный максимум немного сдвинут в сторону малых углов Θ , что дает $d=5,03 \text{ \AA}$, тогда как для керогена сланца Эстонского месторождения $d=4,66 \text{ \AA}$. Высокий фон при $\Theta \approx 45^\circ$ обусловлен наличием Fe, который входит в состав пирита и, по-видимому, присутствует в образце еще и в виде коллоидных или аморфных частиц. Последние после прокаливании в течение 10 ч при температуре 500° переходят в гематит. На дифрактограмме золы (рис. 5, г), кроме очень сильных рефлексов гематита, видны рефлексы ангидрита, FeSO_4 , а также слабый рефлекс кварца с $d=3,35 \text{ \AA}$.

Исследования ОВ из сапропелей и болотных отложений [22] также показали, что во время прокаливании при температуре 500° за счет ОВ образуются новообразования ангидрит и кальцит, которых ранее не было в образце в виде минеральной фазы. Проведенные эксперименты объясняют, почему химические анализы золы горючих сланцев и сапропелей дают содержание СаО заметно большее, чем при анализах по карбонатным минералам на основе дифрактограмм. Для более детального исследования процессов образования минеральной фазы за счет ОВ необходимо провести рентгендифрактометрические исследования образцов при различных температурах вплоть до 1000°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоренко Г. А. Современное состояние количественного рентгендифрактометрического фазового анализа минерального сырья. — В кн.: Рентгенография минерального сырья и строение минералов. М., 1981, с. 6—15.
2. Дубовик В. И., Носов Г. И. Дифрактометрическое определение содержания конденсированной ароматики в органическом веществе осадочных пород. — В кн.: Рентгенография минерального сырья. М., 1977, с. 133—139.
3. Дубовик В. И., Четверикова О. П. Рентгеноструктурные исследования небитуминозной части рассеянного органического вещества. — Докл. АН СССР, 1974, 219, № 2, 454—457.
4. Куприн П. Н., Сорокин В. М. Нерастворимая часть органического вещества осадков Черного моря. — Литол. и полезн. ископаемые, 1976, № 5, 35—48.
5. Умнова Е. Г., Успенский В. А. Применение дифрактометрического метода при диагностике природных рентгенаморфных образований. — В кн.: Рентгенография минерального сырья, с. 120—132.
6. Каттай В. А., Морозов О. В. Изучение качественных показателей горючих сланцев при геологоразведочных работах. — В кн.: Состояние минерально-сырьевой базы сланцевой промышленности СССР и перспективы развития добычи горючих сланцев. Таллин, 1978, с. 73—86.
7. Утсал К. Р., Утсал В. И., Льюкене Э. А. Рентгендифрактометрический метод исследования количества аморфной органики и соединений железа в современных озерных и болотных осадках. — Тез. докл. VII Всесоюз. совещ. по рентгенографии минер. сырья. Ч. 2. Львов, 1977, с. 36—37.
8. Утсал К. Р., Утсал В. И., Льюкене Э. А. Опыт применения рентгеновской дифрактометрии для определения количества аморфной органики и соединений железа в современных озерных и болотных осадках. — В кн.: Рентгенография минерального сырья и кристаллохимия минералов. М., 1979, с. 56—76.

9. Утсал К. Р., Льюкене Э. А., Утсал В. И. Рентгендифрактометрический метод и ЭВМ при комплексных исследованиях органического вещества и минерального состава современных озерно-болотных отложений и горючих сланцев. — Тез. докл. VI Всесоюз. семинара «Органическое вещество в современных и ископаемых осадках (Седикахиты)». М., 1979, с. 297—298.
10. Утсал К. Р., Мельс Т. Э., Утсал В. И. Комплексное исследование горючих сланцев рентгендифрактометрическим методом. — Тез. докл. VIII Всесоюз. совещ. по рентгенографии минер. сырья. Симпозиум по фазовому анализу. М., 1979, с. 112.
11. Утсал К. Р. Об эффективности применения дифрактометрии и ЭВМ для исследования горючих сланцев. — В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М., 1981, с. 132—137.
12. Вингисаар П. А., Утсал К. Р. О породообразующих карбонатных минералах палеозоя Эстонии. — Сов. геология, 1978, № 12, 107—115.
13. Utsal K. R., Utsal V. J. On the efficiency of the X-ray diffraction method in the complex investigation of oil shale composition. — Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по геохимии горючих сланцев. Таллин, 1982, с. 181—182.
14. Вингисаар П. А., Каттай В. А., Утсал К. Р. О минералогическом составе кукурсита. — Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по геохимии горючих сланцев, с. 46—48.
15. Уров К., Нечаев И., Яанус А. О влиянии концентрированных кислот на состав и свойства керогена (на примере кукурсита). — Изв. АН Эст. ССР. Хим., 1979, 28, № 2, 65—70.
16. Сексби Дж. Химические методы выделения керогенов горючих сланцев и их характеристика. — В кн.: Горючие сланцы. Л., 1980, с. 103—123.
17. Kogerman P. Oil Shale and Cannel Coal. — In: Proc. Conf. Scotland, June, 1938. London, 1938, с. 115. Приводится по: Kerogen-Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Paris, 1980, с. 35—53.
18. Утсал К. О технике и методике исследования глинистых минералов рентгеновскими методами. — Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, 1971, вып. 286, с. 3—51.
19. Туренко Ф. П., Уров К. Э., Туренко Л. Г. Опыт конституционного анализа керогена кукурсита. — Тез. докл. Всесоюз. совещ. по геохимии горючих сланцев. Таллин, 1978, с. 92—93.
20. Klug H. P., Alexander L. E. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. New York—London, 1954.
21. Таал Х., Палмре Х. О минеральных образованиях по ИК-спектрам горючего сланца-кукурсита (керогена-90). — Изв. АН Эст. ССР. Хим., 1978, 27, № 3, 204—205.
22. Утсал К. Р., Льюкене Э. А. Подготовка эталонных образцов органики из озерных отложений и контроль ее качества рентгендифрактометрическим методом. — Тез. докл. регионального совещания по применению изотопных и геохимических методов в биологии, геологии и археологии. Тарту, 1981, с. 165—168.

Представил А. Аарна

Тартуский государственный университет

Поступила в редакцию
27. 09. 1983

COMPREHENSIVE INVESTIGATION OF OIL SHALE MATERIAL
COMPOSITION BY X-RAY DIFFRACTION METHOD

The X-ray diffraction method permits a rapid determination of all predominant minerals with a content of over 1% in the oil shale under study. The Estonian oil shale is mainly featured by the following minerals: quartz, calcite, feldspar, illite, chlorite and pyrite.

The qualitative mineral content of oil shale is determined on the basis of reflection angles corresponding to diffraction maxima. The quantitative abundancies of minerals are indicated by the heights of those maxima. Further research is based on the study of artificial mixtures which closely resemble natural oil shale. At the first stage, the sum of the minerals determined in oil shales is equalized to 100%; followingly, having considered the effect of the mineral components at the height of diffusive maximum, we can compute the kerogen content in the sample. Knowing the organic matter content in the sample under investigation, it will be possible to determine the actual amounts of minerals by means of re-calculation.

Before its investigation by the X-ray diffraction method, the organic matter was separated by using standard procedures for kerogen isolation. As a result of these procedures, kerogen of about 99% organic content was obtained. Pyrite was the only mineral which was impossible to isolate. Artificial mixtures were prepared on the basis of this highly pure kerogen. After heating the sample for 10 h at 500°C, the origin of anhydrite, fluorite, hematite and ferrous sulphate could be registered on a diffractogramme. These compounds should be regarded as neoformations derived at the combustion of organic matter and pyrite. The results of experiments indicate that Ca must be considered a component part of kerogen.

Tartu State University