

А. А. ПИХЛАК, Д. В. ИЗАНД

**СОСТАВ И СКЛОННОСТЬ К САМОВОЗГОРАНИЮ  
ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА ИЗ ЮЖНОГО КАРЬЕРА  
ФОСФОРИТОВОГО РУДНИКА МААРДУ В ЭСТОНИИ**

В Эстонии, близ Таллинна, на протяжении уже более двадцати лет в отвалах фосфоритового карьера Маарду, на 25—38 % по объему сложенных диктионемовыми сланцами (далее — сланцы), часто возникают очаги самонагрева и самовозгорания [1, 2]. Средняя температура пород во внутренних отвалах высотой до 16—20 м повсюду в 2—4 раза выше естественного температурного фона в нетронутым массиве, равного на глубине 5—11 м среднегодовой температуре воздуха, которая в Таллинне колеблется в пределах  $+2,3 \dots +6,3$  °С (средняя  $+4,7$  °С) [3, 4]. Это свидетельствует о том, что окислительные процессы и — как их результат — разогревание пород в отвале происходят не только в отдельных локальных точках, где образуются очаги самовозгорания сланца, но во всей массе отвальных пород — за счет кислорода, который проникает в отвал путем диффузии или будучи растворенным в фильтрующихся через отвал водах. Из-за высокой средней сульфатности этих вод (от 2,48 до 9,36 г/л) переносчиком кислорода в них может быть и окисный сульфат  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , который является энергичным окислителем.

Хотя процессы самонагрева и самовозгорания в карьере Маарду делятся годами, процессам окисления сланца и вмещающих его пород уделено крайне мало внимания, а их химическая активность по отношению к кислороду воздуха весьма слабо изучена. Заметим, что некоторые предварительные данные были получены автором еще в 1976—1979 гг. [5]. Химическая активность  $\bar{U}_8$  отобранных тогда проб колебалась в пределах 1,37—4,21 при средней  $2,43 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , что позволило отнести их к склонным к самовозгоранию. Внедрение на карьере Маарду в 1982—1985 гг. разработанной в ГосНИИ горно-химического сырья [6, 7] новой технологии возведения отвалов, призванной предупредить самовозгорание захороненного в них сланца, сделало настоятельно необходимым получение новых, более подробных данных о его химической активности, поскольку отсутствие таких сведений не позволяет однозначно интерпретировать результаты производственных экспериментов по захоронению.

Соответствующие исследования выполнены в Институте химической и биологической физики (ИХБФ) АН Эстонии. Состав, свойства и химическую активность сланца изучали до дифференциальным пробам, отобранным по всей мощности сланцевого пласта с интервалом 30 см, а также по пробам пиритизированного и глауконитового песчаника из почвы и кровли пласта (рис. 1). Пробы отбирали из свежесобранной вскрышной толщи пород в забое западного крыла южного карьера (участок № 4) фосфоритового рудника Маарду. Сланцевый

пласт был однородным по составу пород и строению и в месте опробования имел мощность 3,30 м.

Химическую активность проб по отношению к кислороду воздуха определяли по методике ИГД им. А. А. Скочинского в лаборатории ИХБФ [8, 9]. Известно, что окислительная активность полезных ископаемых, пород и промышленных материалов зависит от их состава и физико-химических свойств. Поэтому пробы сланца были подвергнуты техническому анализу в лаборатории Управления геологии ЭССР, а пробы песчаника — силикатному анализу. Кроме того, была исследована зола всех проб. Полуколичественный спектральный и рентгеноспектральный анализы были выполнены в лаборатории ВНИИгеолнеруд в Казани.

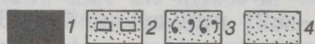
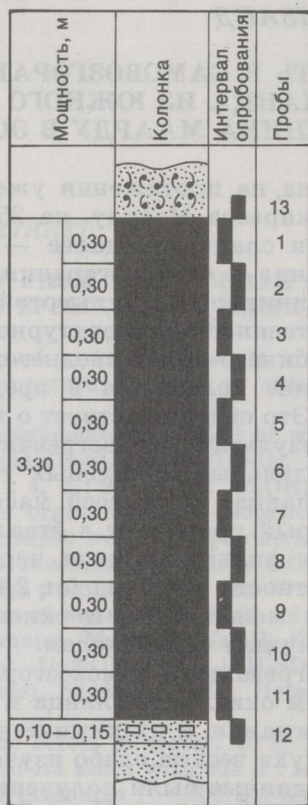


Рис. 1

Разрез пласта диктионемового сланца в месте опробования. Условные обозначения: 1 — диктионемовый сланец; 2 — пиритизированный песчаник; 3 — глауконитовый песчаник; 4 — кварцевый песчаник

Результаты технического анализа исследованных проб (табл. 1) сходны с данными о сланце из Маардуского месторождения, полученными раньше [10]. В то же время существенно более высокой оказалась плотность сланца —  $2,13 \text{ г/см}^3$  против установленного раньше среднего значения  $1,8 \text{ г/см}^3$ . Соответственно и пористость в 2—4 раза меньше известной. От почвы к кровле пласта довольно равномерно увеличивается зольность и уменьшается содержание органического вещества (ОВ) в сланце, в соответствии с этим меняется и удельная теплота сгорания. Изменения по мощности пласта других показателей технического анализа имеют более случайный характер.

Таблица 1

## Результаты технического анализа проб диэтиленового сланца, %

Проба $W^a$	$A^d$	$(CO_2)_M^d$	$S_t$	УОМ [100— — $A^d$ — — $W^a$ — — $(CO_2)_M^d$ ] $Q_{60}^d$ кДж/кг	Удель- ная теп- лота сго- рания $Q_{60}^d$ кДж/кг	Продукты сухой переработки по Фишеру		$T_{SK}^d$	$(SK)^d$	$Q_{SK}^d$	Плотность, г/см <sup>3</sup> $d_r^d$	действи- тельная $d_a^d$	Пло- тос- ть $d_a^d$
						$W_{SK}^a$	$W_{SK}^d$						
1	0,5	86,3	1,5	2,73	11,5	4073	0,55	3,41	93,8	2,21	2,36	2,25	4,7
2	0,6	83,4	1,3	2,57	14,7	4890	0,55	5,1	92,8	1,55	2,28	2,12	7,0
3	0,5	82,9	2,4	2,36	14,2	5217	0,86	3,9	91,4	3,84	2,26	2,06	8,8
4	0,6	82,9	1,8	2,78	14,7	5351	1,39	4,0	91,4	3,21	2,32	2,22	4,3
5	0,7	82,5	2,2	2,27	14,6	5405	0,59	5,0	91,6	2,81	2,29	2,08	9,2
6	0,6	82,1	2,0	1,99	15,3	5351	0,70	5,1	90,1	4,10	2,26	2,16	4,4
7	0,6	83,7	1,3	2,77	14,4	4902	1,00	4,1	91,6	3,30	2,25	2,09	7,1
8	0,7	82,2	1,8	2,45	15,3	5405	0,58	4,8	91,8	2,82	2,32	2,18	6,0
9	0,7	82,6	2,2	2,36	14,5	5321	0,59	4,6	93,4	1,41	2,28	2,11	7,5
10	0,6	81,8	1,8	2,61	15,8	5342	0,29	5,7	91,6	2,41	2,30	2,02	12,2
11	0,6	80,5	2,0	2,60	16,9	5841	0,55	4,3	92,4	2,75	2,28	2,19	4,0
Сред- нее	0,6	82,8	1,8	2,50	14,7	5191	0,70	4,6	92,0	2,70	2,29	2,13	7,0

Примечание. Подчеркнуты минимальное и максимальное значение каждого показателя. Здесь и в таблицах 2 и 5.

## Результаты анализа золы изученных проб, %

Проба	Влага	П.п. СО <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ТlO <sub>2</sub>	CaO	MgO	S <sub>общ.</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	FeS <sub>2</sub>	R*	SO <sub>3</sub>	
<b>Диктионемовый сланец</b>																	
1	0,29	0,78	0,27	69,92	0,14	15,42	0,71	1,40	1,56	0,1	0,8	9,54	0,07	0,03	—	5,96	
2	0,33	0,76	0,24	62,92	0,11	15,48	0,71	1,32	1,75	0,1	0,45	9,34	0,06	0,04	—	6,36	
3	0,31	0,82	0,73	62,92	0,18	16,18	0,51	1,30	1,96	0,1	0,47	9,20	0,07	0,04	—	6,14	
4	0,23	0,74	0,36	62,12	0,07	16,08	0,73	1,40	1,20	0,1	0,55	9,50	0,07	0,05	—	7,11	
5	0,31	0,69	0,27	62,86	0,22	15,73	0,84	1,22	3,03	0,1	0,50	8,66	0,06	0,04	—	5,79	
6	0,33	0,98	0,44	62,28	0,11	15,45	0,65	1,44	2,05	0,1	0,88	9,68	0,06	0,05	—	5,62	
7	0,24	0,63	0,59	62,80	0,07	16,32	0,88	1,32	1,84	0,1	0,97	9,60	0,07	0,03	—	5,70	
8	0,23	0,73	0,17	62,20	0,14	16,62	0,86	1,34	1,43	0,1	0,42	8,68	0,08	0,05	—	9,56	
9	0,25	0,80	0,17	62,90	0,14	15,47	0,31	0,98	1,83	0,1	0,68	9,84	0,05	0,04	—	6,49	
10	0,23	0,88	0,22	62,28	0,07	16,23	0,82	1,36	1,81	0,1	0,90	8,40	0,07	0,04	—	7,02	
11	0,26	0,77	0,20	61,72	0,14	16,08	0,83	1,16	2,14	0,1	0,70	9,80	0,11	0,04	—	6,58	
Среднее	0,27	0,78	0,33	62,54	0,13	15,88	0,71	1,29	1,87	0,1	0,73	9,29	0,07	0,04	—	6,58	
<b>Пиритизированный песчаник</b>																	
12	0,15	12,36	0,20	53,62	0,72	0,89	0,08	3,78	0,58	16,52	0,48	0,63	0,58	0,04	31,02	21,62	0,60
<b>Глауконитовый песчаник</b>																	
13	1,15	5,49	0,98	55,22	3,48	7,90	—	2,70	3,04	2,35	0,47	4,88	0,25	0,04	4,36	18,34	0,10

\* R — (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>общ.</sub>

Содержание микроэлементов в пробах сланца, а также пиритового (ПирII) и глауконитового (ГлII) песчаника, г/т, и соотношение этого содержания с кларком осадочных пород [18]

Элемент	Сланец (пробы 1—11)		ПирII (проба 12)	ГлII (проба 13)	Кларк	Отношение к кларку		
	Пределы значений	Среднее				Сланец	ПирII	ГлII
<sup>4</sup> Be	2—5	3,3	—	4	3	1,1	—	1,3
<sup>5</sup> B	70—100	84,0	—	15	100	0,84	—	0,15
<sup>11</sup> Na	500—1000	728,6	Следы	100	6600	0,11	—	0,02
<sup>12</sup> Mg	5000—20000	8800	1000	10000	13400	0,66	0,07	0,75
<sup>13</sup> Al	30000—>50000	40000	1000	30000	104500	0,38	0,01	0,29
<sup>15</sup> P	500—700	540	2000	2000	770	0,70	2,60	2,60
<sup>19</sup> K*	51000—70000	60636	2000	58000	22800	2,66	0,09	2,54
<sup>20</sup> Ca	2000—6000	2900	6000	8000	25300	0,12	0,24	0,32
<sup>21</sup> Sc	<10—15	11,5	—	—	10	1,15	—	—
<sup>22</sup> Ti	4000—5000	4600	800	800	4500	1,02	0,18	0,18
<sup>23</sup> V	200—700	470	—	20	130	3,62	—	0,15
<sup>24</sup> Cr	40—70	56	—	40	100	0,56	—	0,40
<sup>25</sup> Mn	200—400	320	50	100	670	0,40	0,08	0,15
<sup>26</sup> Fe	30000—50000	38000	>50000	>>50000	33300	1,14	>1,50	>1,50
<sup>27</sup> Co	10—15	11,5	<10	10	20	0,58	0,50	0,50
<sup>28</sup> Ni	40—80	55,0	60	10	95	0,58	0,63	0,1
<sup>29</sup> Cu	50—70	67,0	50	2	57	1,18	0,88	0,04
<sup>30</sup> Zn	40—500	193,0	Следы	—	80	2,41	—	—
<sup>31</sup> Ga	5—20	8,8	3	20	30	0,29	0,1	0,67
<sup>33</sup> As	10—20	16,0	100	—	6,6	2,42	15,2	—
<sup>38</sup> Sr	100—300	180,0	100	100	4,50	0,40	0,22	0,22
<sup>39</sup> Y	20—30	25,0	40	10	30	0,83	1,33	0,33
<sup>40</sup> Zr	100—200	140,0	100	30	200	0,70	0,50	0,15
<sup>41</sup> Nb	0—10	3,0	—	—	20	0,15	—	—
<sup>42</sup> Mo	2—10	5,8	4	1,5	2	2,90	2,0	0,75
<sup>47</sup> Ag	0—0,4	0,27	—	—	0,1	2,7	—	—
<sup>47</sup> Ag	0—0,4	0,27	—	—	0,1	2,7	—	—
<sup>50</sup> Sn	3—30	6,9	20	3	10	0,69	2,0	0,3
<sup>56</sup> Ba	400—600	500	50	50	800	0,62	0,06	0,06
<sup>70</sup> Yb	3—5	4,3	3	2	3	1,43	1,0	0,67
<sup>82</sup> Pb	30—70	55,0	30	—	20	2,75	1,50	—
<sup>90</sup> Th*	10,1—13,4	11,9	3,2	6,6	11,0	1,08	0,29	0,60
<sup>92</sup> U*	13,2—38,7	27,3	5,1	2,6	3,2	8,52	1,59	0,81

Примечания. 1. Li, Ge, Cd, In, Sb, Te, Ta, W, Tl и Bi не обнаружены.

2.\* — определены методами рентгеноспектрального анализа.

Как видно из табл. 2, состав золы сланца весьма выдержан по мощности пласта. Значения показателей лишь незначительно варьируют относительно средних, которые также весьма близки к ранее полученным данным.

Средние значения содержания элементов в пробах приведены к кларку осадочных пород (табл. 3) и по величине этого показателя (кларковому содержанию) разбиты на пять групп (табл. 4).

Изменения по мощности сланцевого пласта кларковых концентраций некоторых наиболее распространенных в нем элементов иллюстрирует рис. 2. Изменение концентрации U, V, Ag, Zn и Mo прямо зависит от содержания OB, а Fe и Yb — от зольности сланца. Так, зависимость содержания (в кларках) урана от содержания в сланце OB выражается уравнением  $U_{кл} = 1,20(OB) - 9,146$ , а ванадия — уравнением  $V_{кл} = 0,63(OB) - 5,58$ . Их коэффициенты линейной корреляции ( $r_{OB/U} = +0,523$  и  $r_{OB/V} = +0,571$ ) свидетельствуют о том, что эта связь довольно тесная.

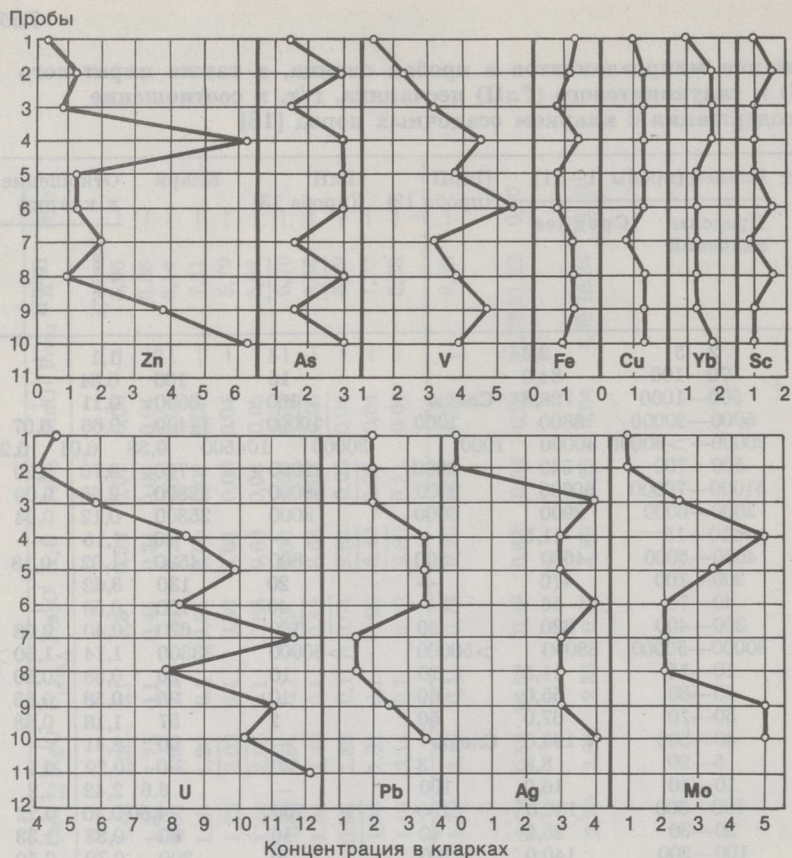


Рис. 2  
Изменение содержания Zn, As, V, Fe, Cu, Yb, Sc, U, Pb, Ag и Mo в пробах по мощности пласта диктионемового сланца

Зависимость между зольностью и кларковым содержанием в сланце Fe выражается уравнением  $Fe_{\text{кларк}} = 0,12A^d - 8,82$  при коэффициенте линейной корреляции  $r_{A^d/Fe} = +0,590$ , который также указывает на достаточно тесную связь между этими показателями.

Средняя полученная при 50—250-часовой продолжительности опыта величина кинетической константы скорости сорбции кислорода  $\bar{U}_s$  составляла по разрезу пласта  $2,42 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  (табл. 5), что весьма близко к среднему из полученных ранее результатов [5].

Согласно классификации полезных ископаемых и пород по склонности к самовозгоранию [11, 12], сланцы рассматриваемого разреза по величине химической активности по отношению к кислороду следует отнести к склонным к самовозгоранию. Эта оценка вполне реальна: по состоянию на сентябрь 1987 г. число очагов на 1 млн. т сланца, захороненного в отвалах южного карьера фосфоритового рудника Маарду, составляло 11,2.

Глауконитовый песчаник не самовозгорается, но из-за довольно высокого содержания закиси железа ( $FeO$  3,48 %) способен довольно интенсивно связывать кислород, и поэтому может подвергаться химическому выветриванию в гипергенных условиях. Отмечено, что в лабораторных опытах присутствие глауконита активизировало окисление сланца в результате смягчения воды [17].

Таблица 4

## Группирование элементов по кларковым содержаниям

Отношение содержания элемента к кларку

$n < 1$	$1 \leq n < 1,5$	$1,5 \leq n < 5$	$5 \leq n < 10$	$n \geq 10$
Диктионемовые сланцы				
B, Na, Mg,	Be, Sc, Ti,	K, V, Zn,	U	
Al, P, Ca,	Fe, Cu, Yb,	As, Mo,		
Cr, Mn, Co,	Th	Ag, Pb		
Ni, Ga, Sr,				
Y, Zr, Nb,				
Sn, Ba				
Пиритизированный песчаник				
Mg, Al, K,	Y, Yb,	P, Fe, Mo,	As	
Ca, Ti, Mn,	Sn, Pb, U			
Co, Ni, Cu,				
Ga, Sr, Zr,				
Ba, Th				
Глауконитовый песчаник				
B, Na, Mg,	Be	P, K, Fe,		
Al, Ca, Ti,				
V, Cr, Mn,				
Co, Ni, Cu,				
Ga, Sr, Y,				
Zr, Mo, Sn,				
Ba, Y, Th,				
U				

Таблица 5

Химическая активность образцов (при  $t + 25^\circ \text{C}$ ),  $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ 

	$K_s$	$\bar{U}_s$	Степень склонности к самовозгоранию по классификации ИГД им. А. А. Скочинского
Диктионемовый сланец			
1	8,96	<u>3,45</u>	Склонный к самовозгоранию
2	8,02	2,13	То же
3	3,15	2,53	„
4	6,10	2,99	„
5	8,42	2,82	„
6	10,35	2,67	„
7	8,52	3,02	„
8	10,78	2,95	„
9	<u>3,76</u>	<u>1,24</u>	„
10	<u>0,86</u>	<u>1,39</u>	„
11	<u>2,80</u>	1,44	„
Среднее	6,52	2,42	„
Пиритизированный песчаник			
12	33,2	2,30	„
Глауконитовый песчаник			
13	4,47	0,60	Не самовозгорается

Характерные кривые изменения кинетической константы скорости сорбции кислорода  $\bar{U}_s$  во времени приведены на рис. 3, откуда видно, что, как правило, наиболее активно с кислородом реагирует свежескрытая поверхность сланца. По мере развития процесса окисления активность кусков сланца быстро убывает во времени, но не монотонно, а приближаясь к минимуму с затухающими колебаниями (рис. 3а, б). Общая тенденция к замедлению процесса окисления во времени, очевидно, обусловлена тем, что затрудняется диффузия кислорода через все более утолщающийся слой окисленного сланца на поверхности к еще не окисленному внутри кусков. Однако иногда интенсивность процесса окисления вначале бывает ниже, чем в последующее время (рис. 3в). Причина этого явления пока неясна. По-видимому, это связано с какими-то особенностями состава или состояния поверхности материала и физическими условиями, в которых процесс протекает, например с изменением абсолютной влажности атмосферы, температуры и т. п. Этот вопрос требует в дальнейшем специального углубленного изучения.

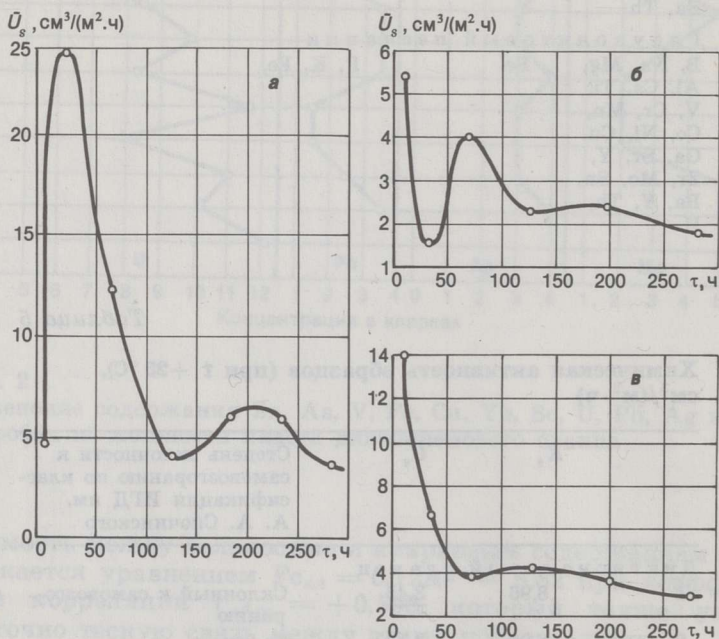


Рис. 3

Кривые, характеризующие основные тенденции изменения кинетической константы скорости сорбции кислорода  $\bar{U}_s$  диктионемового сланца во времени

Химическая активность сланца (табл. 5) зависит от множества различных факторов, и поэтому ожидать очень тесной зависимости между каким-либо отдельным компонентом состава и химической активностью сланца не приходится [13]. Тем не менее сопоставление показателя химической активности  $\bar{U}_s$  с составом и технологическими характеристиками проб позволяет выделить те показатели, связь которых с  $\bar{U}_s$  наиболее явна и описывается приведенными ниже эмпирическими уравнениями и коэффициентами линейной парной корреляции  $r_{x/y}$ :

$$\bar{U}_s = 0,406(A^d) - 31,20; \quad r_{A^d/\bar{U}_s} = +0,665; \quad (1)$$

$$\bar{U}_s = 7,54 - 0,348(OB); \quad r_{OB/\bar{U}_s} = -0,550; \quad (2)$$



$$\bar{U}_s = 3,74 - 0,155U; \quad r_{U/\bar{U}_s} = -0,433; \quad (3)$$

$$\bar{U}_s = 1,03 - 1,31Fe; \quad r_{Fe/\bar{U}_s} = +0,387, \quad (4)$$

где  $A^d$  и ОВ — зольность и содержание ОВ, а U и Fe — содержание урана и железа в кларках.

Видно, что химическая активность сланца прямо пропорциональна зольности и содержанию железа и обратно пропорциональна содержанию ОВ и урана. Тесная прямая зависимость между зольностью и  $\bar{U}_s$  для проб из Маардуского месторождения весьма неожиданна, так как аналогичная зависимость, выведенная ранее по результатам обработки анализов 30 проб сланца из Тоолсеского месторождения, была обратной и описывалась следующей эмпирической формулой [5]:

$$\bar{U}_s = 15,96 - 0,158A^d. \quad (5)$$

Причина столь существенного различия пока что неясна. При рассмотрении этого вопроса следует иметь в виду, что маардуские сланцы старше тоолсеских. Если первые относятся к табасалуской пачке тюрисалуской свиты пакерортского горизонта, то вторые — к более молодой тоолсеской пачке тюрисалуской свиты цератописевого горизонта нижнего ордовика [14]. Кроме того, тоолсеские сланцы по сравнению с маардускими имеют повышенное содержание серы и ряда металлов. Не исключено, что детальные исследования особенностей сланцев обоих месторождений вскроют новые, пока не известные различия. Для выяснения причин разнонаправленной зависимости  $\bar{U}_s$  от  $A^d$  для сланцев из этих месторождений необходимо глубже исследовать их состав, свойства и окислительную активность.

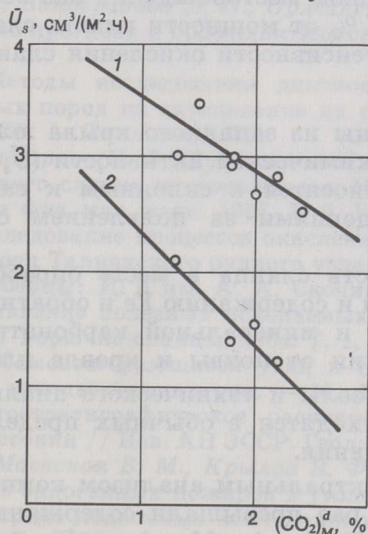


Рис. 4

Зависимость величины  $\bar{U}_s$  от содержания минеральной углекислоты  $(CO_2)_M^d$  в диктионемовом сланце

Неожиданным оказался и характер зависимости между содержанием в сланце минеральной углекислоты  $(CO_2)_M^d$  и  $\bar{U}_s$ . На координатной сетке результаты анализов образовали две обособленные друг от друга совокупности точек (рис. 4), для которых зависимости между  $(CO_2)_M^d$  и  $\bar{U}_s$  описываются следующими эмпирическими уравнениями и коэффициентами корреляции:

для кривой 1 (рис. 4, 1)

$$\bar{U}_s = 4,05 - 0,61 (\text{CO}_2)_M^d; \quad r_{\text{CO}_2/\bar{U}_s} = -0,592; \quad (6)$$

для кривой 2 (рис. 4, 2)

$$\bar{U}_s = 3,34 - 0,98 (\text{CO}_2)_M^d; \quad r_{\text{CO}_2/\bar{U}_s} = -0,359. \quad (7)$$

Причина такого разделения пока неясна.

Обратная связь между  $(\text{CO}_2)_M^d$  и  $\bar{U}_s$  отражает, видимо, тормозящие воздействия имеющих в сланце карбонатов на окислительные процессы. Из практики известно, что растворы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и суспензии  $\text{CuCO}_3$  применяют в качестве ингибиторов окисления и самовозгорания углей и сульфидных руд [15, 16]. В лабораторных опытах по выщелачиванию ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , которые содержались в воде, омывавшей куски сланца, уменьшали выщелачивание сланца, а следовательно и окисление, на 30 % [17].

Пиритизированный песчаник, подстилающий пласт диктионемового сланца, показал химическую активность  $\bar{U}_s$ , равную  $2,30 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Таким образом, его следует отнести к склонным к самовозгоранию. Исключительно высокой активностью этого песчаника была в начале процесса окисления — в первые сутки  $K_s = 33,2 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Как известно, добытые сульфидные руды в гипергенных условиях интенсивно окисляются и часто самовозгораются, поэтому весьма вероятно, что пиритизированные песчаники участвуют в окислении и самовозгорании сланца в отвалах фосфоритового рудника Маарду если не непосредственно, то в качестве источника образования окисного сульфата  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . В связи с этим следует иметь в виду, что если в рассматриваемом разрезе пласта доля пирита не превышает 4,4 % по мощности, то на Тоолсеском месторождении она составляет максимум 15,4 %, а в среднем 10,7 % от мощности пласта сланца. Это не может не увеличивать там интенсивности окисления сланца [5].

Подведем итоги.

1. Диктионемовые сланцы из западного крыла южного карьера рудника Маарду по своей химической активности ( $\bar{U}_s = 1,24-3,45$ , средняя  $2,42 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ) относятся к склонным к самовозгоранию, что подтверждается наблюдениями за появлением очагов на отвалах карьера.
2. Химическая активность сланца в месте опробования прямо пропорциональна зольности и содержанию Fe и обратно пропорциональна содержанию ОВ, урана и минеральной карбонатной углекислоты и возрастает в направлении от почвы к кровле пласта сланца.
3. Результаты анализа золы и технического анализа отобранных по разрезу пласта проб находятся в обычных пределах для сланца из Маардуского месторождения.
4. Из определенных спектральным анализом компонентов кларк осадочных пород в 1,5—5 раз превышали содержания следующих элементов: в сланце — K, V, Zn, As, Mo, Ag и Pb; в пиритизированном песчанике — P, Fe, Mo, Sn, Pb и U; в глауконитовом песчанике — P, K и Fe. В сланце содержание U превышало кларк в среднем в 8,5 раза, а в пиритизированном песчанике содержание As — в 15,2 раза.
5. Содержание в сланце U и V прямо пропорционально содержанию ОВ.
6. По химической активности ( $\bar{U}_s = 2,30 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ) пиритизированные песчаники, залегающие в почве сланцевого пласта, относятся к склонным к самовозгоранию.
7. Глауконитовый песчаник из кровли сланцевого пласта имел хими-

ческую активность  $\bar{U}_s = 0,60 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Глауконит не горюч; взаимодействие его с кислородом воздуха обусловлено содержанием в нем закисного железа и свидетельствует о том, что он подвергается химическому выветриванию в гипергенных условиях. Смягчая воду, глауконит способствует окислению сланца.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Веселовский В. С., Алексеева Н. Д., Виноградова Л. П. и др. Самовозгорание промышленных материалов. — М., 1964.
2. Эпштейн С., Паалме Т., Ансо Я. О самовозгорании диктионемового сланца // Сланцевая и химическая промышленность: Бюлл. 1965. № 6. С. 2—3.
3. Справочник по климату СССР. Вып. 4. Эстонская ССР. Ч. 2. Температура воздуха и почвы. — Л., 1965.
4. Юримаа М. Х. Применение методов гидрогеотермии для изучения водовмещающей толщи Эстонии // Методы анализа и обработки гидрогеологических данных для прогноза ресурсов подземных вод. Таллинн, 1984. С. 216—221.
5. Пихлак А. А. О склонности диктионемовых сланцев из месторождений фосфоритов Эстонской ССР к самовозгоранию // Горючие сланцы. 1984. Т. 3, № 4. С. 251—264.
6. Грачев Ф. Т., Репетух В. К. Предупреждение экзогенных пожаров на прибалтийских месторождениях фосфоритов // Горный ж. 1983. № 9. С. 29—31.
7. Наумов В. Е., Беленький П. Г. Опыт открытой разработки месторождений со вскрышными породами, склонными к самовозгоранию // Обзор.-информ. сер. «Горнохимическая промышленность». М., 1985.
8. Веселовский В. С., Виноградова Л. П., Орлеанская Г. Л. и др. Методическое руководство по прогнозу и профилактике самовозгорания угля. — М., 1971.
9. Пихлак А. А. Методы исследования диктионемового сланца, сланца-куккерита и горных пород на определение их склонности к самовозгоранию: НТО УГ ЭССР. — Таллинн, 1979.
10. Киррет О. Г., Поликарпов И. Л., Луцковская Н. Л. и др. О составе и свойствах диктионемового сланца месторождения Маарду ЭССР // Изв. АН ЭССР. Сер. техн. и физ.-мат. наук. 1957. Т. 6, № 2.
11. Пихлак А. А. Исследование процессов окисления сплошных сульфидных медно-никелевых руд Талнахского рудного узла: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. — Люберцы: ИГД им. А. А. Скочинского, 1974.
12. Пихлак А. А. Сравнение полезных ископаемых по степени склонности к самовозгоранию // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 4. С. 379—387.
13. Стадников Т. Л. Самовозгорающиеся угли и породы, их геологическая характеристика и методы опознавания. — М., 1956.
14. Хейнсалу Х. Литостратиграфическое расчленение тремадокских отложений Северной Эстонии // Изв. АН ЭССР. Геол. 1987. Т. 36, № 2. С. 66—78.
15. Линденау Н. И., Маевская В. М., Крылов В. Ф. Происхождение, профилактика и тушение эндогенных пожаров в угольных шахтах. — М., 1977.
16. Бричкин А. В. Природа подземных колчеданных пожаров и методы борьбы с ними. — М.; Л., 1932.
17. Пихлак А. А., Маремяэ Э. Я., Ялакас Л. Э. Водное выщелачивание диктионемовых сланцев и известняка из фосфоритовых месторождений Маарду и Тоолсе Эстонской ССР // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 2. С. 155—169.
18. Войткевич Г. В., Мирошников А. Е., Поваренных А. С., Прохоров В. Г. Краткий справочник по геохимии. — М., 1970.

Представил А. Я. Аарна  
Поступила в редакцию  
1.01.88

Институт химической  
и биологической физики  
Академии наук Эстонии  
г. Таллинн

## COMPOSITION OF THE MAARDU DICTYONEMA SHALE OF ESTONIA AND ITS TENDENCY TO SELF-IGNITION

In the phosphorite deposit of Maardu near Tallinn, Estonia, there have been cases of endogenic fire in internal spoil heaps for over 20 years. Nevertheless, the tendency of dictyonema shale, whose content in spoil heaps amounts to 38 %, to spontaneous combustion has been insufficiently studied.

This paper reports new data on the elemental composition, technological properties and reactivity of the shale from the overburden of the deposit's southern pit. The new mining and heap formation system introduced should avoid self-ignition of the shale. However, in spite of this, the number of self-ignition places per 1 million t of buried shale reaches 11.2.

Judging by the reactivity determined in the A. A. Skotchinsky Institute of Mining ( $\bar{U}_s = 1.24 - 3.45$ , average  $2.43 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ) the shale under study may be considered to be subject to self-ignition. Its reactivity is directly proportional to the content of ash  $A^d$  and Fe (in clarks) ( $\bar{U}_s = 0.406A^d - 31.20$  and  $\bar{U}_s = 1.03 - 1.31\text{Fe}$ ) and inversely proportional to the organic (OM) content ( $\bar{U}_s = 7.54 - 0.348(\text{OM})$ ), increasing from the bottom to the roof.

The underlying pyritic sandstone (bed thickness 10—15 sm) has also a tendency to self-ignition, judged by its reactivity.

In the shale formation roof, glauconitic sandstone is deposited. Its reactivity gives evidence of the fact that glauconite as a noncombustible rock is subject to chemical weathering under the influence of air oxygen.

The shale's ash composition and proximate analysis data (Tables 1 and 2) were found to be normal for dictyonema shale.

The content of minor elements in the Maardu shale and pyritic sandstone is insignificant (Table 3).

The concentration of K, V, Zn, As, Mo, Ag and Pb exceeds the clarks of sedimentary rocks by a factor of 1.5—5. The average clark content of U is 8.5.

The content of P, Fe, Mo, Sn, Pb and U varies within 1.5—5 clarks, that of As amounting to 15.2 clarks. The concentration of U and V is in direct proportion to the organic content.

*Estonian Academy of Sciences,  
Institute of Chemical and Biological Physics  
Tallinn*