

А. А. ПИХЛАК, В. А. ПУУРА, С. ХАДЖЕР

**СКЛОННОСТЬ К САМОВОЗГОРАНИЮ МЕЗОЗОЙСКИХ
ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЕРАА
(СИРИЙСКАЯ АРАБСКАЯ РЕСПУБЛИКА)**

Изучение горючих сланцев Сирии находится пока в начальной стадии [1, 2]. Месторождение Дераа, разведка которого ведется на крайнем юге сирийской части бассейна горючих сланцев Вади Ярмук, относится к маастрихтскому ярусу верхнего мела. Данные о склонности сирийских сланцев к самовозгоранию в литературе отсутствуют. Однако в связи с этой проблемой представляет интерес горение в 1979 г. отвалов эоценовых керогеновых пород в долине Ярмук, образовавшихся при проходке железнодорожного тоннеля Хийт в самом конце прошлого столетия. Причина возгорания сланцев осталась неизвестной [2].

Степень склонности горючих ископаемых к самовозгоранию необходимо определять уже на стадии разведки месторождения. Тогда при проектировании горных предприятий можно учитывать этот фактор и заранее предусматривать необходимые пожарно-профилактические мероприятия. В лаборатории Института химической и биологической физики АН ЭССР было осуществлено предварительное определение химической активности (по методике, разработанной в Институте горного дела (ИГД) им. А. А. Скочинского) четырех образцов сирийских горючих сланцев. Три из них были отобраны из скважины Д-6 на месторождении Дераа и одна — из скважины У-21, расположенной северо-восточнее месторождения (рисунок).



Схема расположения изученных разрезов горючих сланцев.
Д-6 и У-21 — скважины

Химический состав проб горючего сланца, %

Компонент	Образец			
	Д-6 С1190	Д-6 С1813	Д-6 С2805	У-21 С4
TiO ₃	Не обн.	0,03	0,08	0,11
SiO ₂	7,04	7,02	7,36	11,42
Al ₂ O ₃	1,30	2,95	3,36	4,81
Fe ₂ O ₃ :				
общий	0,58	1,08	1,41	1,91
остаточный	0,22	0,12	0,41	1,03
FeO	0,32	0,86	0,90	0,79
CaO	43,26	39,86	37,39	32,81
MgO	0,37	0,27	0,57	0,51
MnO	0,009	0,009	0,009	0,011
Na ₂ O	0,07	0,12	0,15	0,08
K ₂ O	0,15	0,12	0,20	0,32
P ₂ O ₅	1,68	0,73	2,65	1,55
CO ₂	34,65	30,56	29,46	26,07
S _t	0,85	1,47	1,54	2,03
SO ₃	0,15	1,02	0,91	0,48
П.п.п.	40,28	42,44	40,41	40,56
W ^a	0,32	0,53	0,48	0,41
Органическое вещество	9,35	14,08	13,70	16,07

Известно, что состав минеральной части горючего ископаемого может оказывать положительное или отрицательное влияние на его активность по отношению к кислороду воздуха [3]. Состав и свойства исследуемых проб сирийских сланцев определяли химическим, полуколичественным спектральным и техническим анализами в химических лабораториях Таллинской и Кохтла-Ярвеской геологических экспедиций Управления геологии Эстонской ССР (таблицы 1—3).

Согласно методике ИГД им. А. А. Скочинского, показателем химической активности материала является средняя кинетическая константа скорости сорбции кислорода за промежуток времени от 50 до 250 ч — \bar{U}_s , см³/(м²·ч), или за 24 ч — K_s , см³/(м²·ч), от начала опыта, проведенного при постоянных температуре и влажности воздуха в сорбционном сосуде с 50—100-граммовой навеской материала крупностью от 2,5 (3,0) до 1,0 мм. Показатель K_s характеризует активность материала в начале процесса окисления. Следует отметить, что в более ранней литературе химическую активность характеризовали показателем \bar{U} , см³/(г·ч) [4, 5]. Кинетические константы скорости сорбции кислорода для исследованных проб приведены в табл. 4.

Согласно классификации ИГД им. А. А. Скочинского, горючие сланцы месторождения Дераа относятся к склонным к самовозгоранию [6]. Отдельные образцы сланца, например с глубины 280 м из скважины Д-6, могут быть отнесены к малосклонным к самовозгоранию. При сравнении химической активности рассматриваемых сланцев и сланца-кукерсита ($\bar{U}_s=0,2-4,5$, в среднем 1,1 см³/(м²·ч)), а также диктионемовых сланцев Эстонской ССР (для сланцев Маардуского месторождения $\bar{U}_s=1,4-4,2$, в среднем 2,4 см³/(м²·ч), Тоолсеского — 1,7—20,9, в среднем 4,5 см³/(м²·ч)) видно, что исследуемые сланцы по этому показателю близки к сланцу-кукерситу и диктионемовым сланцам Маардуского месторождения [7].

Известно, что сланец-кукерсит неоднократно самовозгорался при длительном хранении в штабелях на складах; самовозгорались и породные отвалы сланцевых шахт [8]. Диктионемовые сланцы неоднократно

горели в естественных скоплениях у выходов пласта [9], а на Маардуском месторождении фосфоритов, где эти сланцы составляют до 38 % отвальной горной массы, самонагревание и самовозгорание их наблюдаются довольно часто [10, 11]. Поэтому можно предположить, что горючие сланцы месторождения Дераа аналогичным образом могут самонагреваться и самовозгораться при длительном хранении в шта-

Таблица 2

Содержание микроэлементов в пробах горючих сланцев по данным полуколичественного спектрального анализа, ppm

Элемент	Д-6 С1190	Д-6 С1813	Д-6 С2305	У-21-С4
Li	—	—	—	6
Be	0,6	0,6	—	0,6
B	10	10	15	20
F	2000	2000	6000	3000
P	3000	1500	6000	—
Sc	4	2	8	6
Ti	600	1000	2000	2500
V	60	80	80	100
Cr	200	300	400	400
Mn	80	60	100	150
Co	3	2	4	4
Ni	80	100	200	200
Cu	30	60	60	200
Zn	200	150	250	150
Ga	3	6	6	8
Sr	1500	1000	1500	1500
Yb	2	1,5	3	2,5
Zr	30	20	60	60
Mo	30	20	10	8
Ag	0,4	0,2	0,25	0,15
Cd	6	3	—	—
Sn	0,6	2	8	8
Ba	250	400	80	400
La	—	10	20	20
Pb	3	2	2	3

Таблица 3

Результаты технического анализа проб сланца

Показатель	Д-6 С1190	Д-6 С1813	Д-6 С2805	У-21 С4
Плотность, г/см ³ :				
действительная d^d	2,38	2,30	2,32	2,28
кажущаяся d_a^d	1,79	2,05	1,85	1,91
Пористость p_r , %	24,8	10,9	20,3	16,2
Влажность W^a , %	0,4	0,6	0,6	0,6
Зольность A^d , %	60,8	58,9	58,9	60,6
(CO ₂) _M ^d , %	33,1	29,9	28,3	25,2
Условное органическое вещество, %				
	5,7	10,6	12,2	13,6
Теплота сгорания Q_{sK}^d , кДж/кг				
	3000	4634	4894	5770
Выход продуктов сухой перегонки по Фишеру, %:				
Пирогенетическая влага W_{sK}^d	0,65	0,30	0,90	1,25
Смола T_{sK}^d	7,30	7,50	7,90	5,00
Полукок (sK) ^d	87,00	89,00	86,50	88,00
Газ + потери при полукоксовании Q_{sK}^d				
	5,05	3,20	4,70	5,80

Химическая активность образцов сланца из месторождения Дераа

Образец (глубина отбора, м)	Удельная поверх- ность, см ² /г	Средняя влаж- ность, %	Химическая актив- ность, см ³ /(м ² ·ч)				Степень склоннос- ти к самовозгора- нию по класси- фикации ИГД [6]
			<i>t</i> =18 °C		<i>t</i> =25 °C*		
			<i>K_s</i>	\bar{U}_s	<i>K_s</i>	\bar{U}_s	
Д-6 С1190 (119,0)	95,95	1,90	1,83	1,21	2,50	1,61	Склонные
Д-6 С1183 (181,3)	85,88	2,50	0,40	2,10	0,55	2,79	„
Д-6 С2805 (280,5)	92,84	1,21	0,52	0,74	0,71	0,98	Мало склонные
У-21 С4 (341,2)	89,92	1,05	1,10	2,17	1,50	2,88	Склонные
Среднее			0,96	1,56	1,32	2,06	Склонные

* Рассчитывали по средним температурным коэффициентам $\xi_k=1,58$ и $\xi=1,5$, которые показывают, во сколько раз увеличивается химическая активность при повышении температуры на 10 °C.

белях на складах, а также в подземных очистных камерах в случае их магазинирования там.

Значительная мощность залежи сланца при подземной добыче и большая высота штабеля при складировании на поверхности являются факторами, повышающими эндогенную пожароопасность. В условиях жаркого климата Сирии следует иметь в виду, что химическая активность горючих ископаемых с повышением температуры возрастает. Возрастание описывается уравнением

$$\bar{U}_{st2} = \bar{U}_{st1} \xi^{0,1 \Delta t},$$

где ξ — температурный коэффициент, показывающий, во сколько раз повышается химическая активность при повышении температуры на каждые 10 °C, среднее значение $\xi=1,5-1,55$; Δt — разность температур t_2 и t_1 , °C.

В сухом и жарком климате сланцы могут быстро терять влагу, что, по аналогии с другими ископаемыми, в зависимости от исходной влажности материала, может вызывать рост или понижение его активности по отношению к кислороду воздуха [12].

Влияние температуры и влажности на активность сланца месторождения Дераа пока не изучено и требует специального исследования, поскольку эти факторы существенно сказываются на химической активности сланца. По причине небольшого числа исследованных проб пока не представляется возможным выявить зависимость состава минеральной части сланца и его технологических свойств от активности сланца по отношению к кислороду. Требуется дальнейшее детальное изучение, однако уже сейчас можно отметить некоторую тенденцию увеличения химической активности сланца при повышении содержания органического вещества и снижения ее при росте содержания P_2O_5 .

Хотя сведения о химической активности мезозойских горючих сланцев месторождения Дераа являются предварительными, они позволяют заключить, что рассматриваемые сланцы склонны к самовозгоранию. Поэтому при их разработке, хранении на складах и транспортировке необходимо предусматривать меры по предупреждению эндогенных пожаров [13, 14].

Следует также иметь в виду, что породные отвалы шахт и обогатительных фабрик, содержащие некоторое количество сланца, могут быть источником загрязнения окружающей среды продуктами гипергенного разложения их органического вещества, сульфидов и других компонентов [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Пуура В., Мартинс А., Баальбаки М. К., Аль-Кхатиб К. Проявление горючих сланцев на юге Сирийской Арабской Республики // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 4. С. 333—340.
2. Baalbaki M. Kh., Shirmer B. Preliminary Geological Study about Bituminous Rocks and Oil Shale in the S.A.R. — Damascus, 1980.
3. Стадников Г. Л. Самовозгорающиеся угли и породы, их геохимическая характеристика и методы опознавания. — М., 1956.
4. Веселовский В. С., Алексеева Н. Д., Виноградова Л. П. и др. Самовозгорание промышленных материалов. — М., 1964.
5. Веселовский В. С., Виноградова Л. П. и др. Методическое руководство по прогнозу и профилактике самовозгорания угля. — М., 1971.
6. Пихлак А. А. Сравнение полезных ископаемых по степени склонности к самовозгоранию // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 4. С. 379—387.
7. Пихлак А. А. О склонности диктионемовых сланцев из месторождений фосфоритов ЭССР к самовозгоранию // Там же. № 3. С. 251—264.
8. Эпштейн С., Паалме Г. П. О степени пожароопасности горючих сланцев и вмещающих пород, хранящихся на открытом воздухе // Сланцевая и химическая промышленность. 1966. № 2—3. С. 5—11.
9. Пихлак А. А. Из истории исследования самовозгорания горючих сланцев Эстонии. Первый период (1791—1917 гг.) // Горючие сланцы. 1985. Т. 2. № 3. С. 279—287.
10. Певзнер М., Наумов Б., Пуура В., Бельный П. Распределение диктионемового сланца и температурный режим его самонагревания в отвалах маардуского фосфоритового карьера // Изв. АН ЭССР. Геол. 1982. Т. 31. № 4. С. 131—139.
11. Пихлак А., Маремяз Э., Пикков В., Липпмаа Э. Характеристика экологических условий на рекультивированных площадях в Маарду // Влияние человека на окружающую среду города Таллина: Тез. докл. науч.-прикл. конф.; Таллин, 14, 15 апр. 1986 г. — Таллин, 1986. С. 87—90.
12. Пихлак А. А., Ильчук Н. Г. Научные основы профилактики эндогенных пожаров и ухудшения атмосферных условий при добыче и транспортировке сульфидных медно-никелевых руд // Проблемы современной рудничной аэрологии. — М., 1974.
13. Веселовский В. С., Виноградова Л. П. и др. Прогноз и профилактика эндогенных пожаров. — М., 1975.
14. Альтгаузен М., Маремяз Э., Йоханнес Э., Липпмаа Э. Гипергенное разложение черных металлоносных сланцев // Изв. АН ЭССР. Хим. 1980. Т. 29. № 3. С. 165—169.
15. Пихлак А. А. Критическая и допустимая температуры самонагревания диктионемового сланца // Горючие сланцы. 1986. Т. 3. № 3. С. 247—255.

Представил Д. Л. Кальо

Институт химической и биологической
физики

Академии наук Эстонской ССР

Институт геологии

Академии наук

Эстонской ССР

г. Таллин

Главное управление геологии

и минеральных ресурсов

Сирийской Арабской Республики

Поступила в редакцию
30.12.1986

SPONTANEOUS COMBUSTION OF THE DERA A MESOZOIC OIL SHALES

The degree of spontaneous combustion of organic-containing rocks depends on their composition and physico-chemical properties. In this paper, the results of chemical, spectral and proximate analysis of the Deraa oil shale of Syria have been reported (Tables 1 and 3). The chemical reactivity of the Deraa shale towards atmospheric oxygen was determined by the method developed at the Skochinsky Mining Research Institute. Chemical activity is characterized by the mean kinetic constant of oxygen adsorption \bar{U}_s , $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ at 25°C . For the shale samples from borehole D-6 $\bar{U}_s=0.98 \dots 2.79 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; for those from borehole Y-21 $\bar{U}_s=2.88 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. The mean \bar{U}_s value for all samples is equal to $2.06 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.

Thus it can be concluded that the Deraa oil shale is prone to spontaneous combustion (according to the classification suggested by the scientists of the Skochinsky Mining Research Institute).

The Deraa oil shale and Maardu dictyonema slate are similar in reactivity towards atmospheric oxygen (\bar{U}_s for the latter is $1.4 \dots 4.2 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, the mean value of \bar{U}_s being $2.4 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$). Due to the oxidation processes taking place in spoil heaps containing dictyonema slate they are prone to spontaneous heating and combustion.

By mining, storing and transporting the Deraa oil shale measures have to be taken to prevent its spontaneous heating and combustion. In the hot climate of Syria it should be taken into account that already a 10-degree rise in air temperature increases the reactivity of oil shale towards atmospheric oxygen by a factor of $1.50 \dots 1.55$.

Spontaneous combustion hazard of the Deraa oil shale increases with increasing organic content and decreases with increasing content of phosphorus compounds.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemical Physics and Biophysics
Institute of Geology
Tallinn*

*Syrian Arab Republic
General Establishment of Geology
and Mineral Resources
Damascus*