Е.П. ЯНИН

ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ И ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА

МОСКВА - 2003

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.П. ЯНИН

ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ И ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА

(экологические последствия добычи, переработки и использования)

МОСКВА - 2003

УДК 550.4+622.337.2

Янин Е.П. Горючие сланцы и окружающая среда (экологические последствия добычи, переработки и использования). - М.: ИМГРЭ, 2003. - 86 с.

В работе на основе обобщения материалов отечественных и зарубежных авторов рассмотрены экологические последствия добычи, переработки и использования горючих сланцев. Систематизированы сведения о ресурсах, петрохимических свойствах, микроэлементном составе, технологических характеристиках горючих сланцев, их добыче и основных направлениях практического применения. Описаны особенности техногенного преобразования и загрязнения окружающей среды в сланцевых районах.

Табл. 63; список лит. - 175 назв.

Ответственный редактор
Н.К. Дмитренко

© Янин Е.П., 2003
© ИМГРЭ, 2003

Введение

В настоящее время основную роль в мировом топливно-энергетическом балансе играют нефть и природный газ. В связи с ограниченностью их ресурсов во многих странах ведется поиск новых источников углеводородного сырья, среди которых особое место отводится горючим сланцам. Горючие сланцы (ГС) представляют собой не только источник энергии, но и сырье для получения различных продуктов. Их мировые ресурсы значительны, и при развитии соответствующих технологий использование содержащегося в них углеводородного сырья могло бы на многие десятки лет решить проблему обеспечения мирового хозяйства энергоресурсами. Например, подсчитано, что из ГС месторождений США можно получить 600 млрд. баррелей нефти, что при нынешних темпах потребления позволит удовлетворить спрос на нее в течение примерно 100 лет [81]. По другим оценкам [77], потенциально доступной тяжелой нефти, содержащейся в американских месторождениях ГС, должно хватить для удовлетворения потребностей страны в сырой нефти при современном уровне ее использования на 41 год.

Эффективное развитие сланцевой промышленности сдерживается как по экономическим соображениям и технологическим причинам, так и из-за экологических факторов. Примером могут служить крупнейшие в мире месторождения в Вайоминге, Колорадо и Юте (США), где запасы ГС оцениваются в 300-600 млрд. т. Длительная задержка в их освоении объясняется не только высокой себестоимостью сланцевого топлива и относительно низкой прибыльностью производства, но и негативными экологическим последствиям, сопряженных с добычей и переработкой сланцев [77, 102]. Прежде всего, добыча ГС требует громадных по масштабу горных работ. Так, для получения 1 барреля сланцевой нефти необходимо добыть 1-2 т сланцев, израсходовать 2-6 баррелей воды, для размещения отходов потребуется 9 $м^2$ территории; в окружающую среду поступит около 150 г пыли и 1 кг газов, 7,5-19 л загрязненной воды и 1-1,5 т пустой породы. Чистый выход полезной энергии у сланцевого масла гораздо меньше, чем у обычной нефти, поскольку для извлечения, обработки и повышения качества одного барреля сланцевого масла требуется почти половина барреля обычной сырой нефти. Сланцевое масло не так хорошо подвергается очистке, как сырая нефть, и дает на выходе меньшее количество полезных продуктов.

Опыт переработки поволжских сланцев в газогенераторах или полукоксованием в установках с твердым теплоносителем свидетельствует, что получаемая в этих устройствах сланцевая смола содержит 7-8% серы и по экологическим соображениям не может напрямую использоваться в

качестве топлива. К тому же месторождения поволжских ГС располагаются в пределах районов с интенсивным развитием сельского хозяйства, их активное освоение потребует отчуждения плодородных земель. Поэтому использование горючих сланцев экономически и экологически оправдано лишь в том случае, если их переработка будет осуществляться по безотходной технологии с полной утилизацией органического вещества и минеральной массы топлива [50].

В процессе добычи, обогащения и переработки ГС происходит образование промежуточных, побочных и товарных продуктов, часть из которых относятся к токсичным веществам. Такие же соединения применяются в качестве реагентов и вспомогательных материалов. При существующих технологиях только треть добываемых сланцев получается в виде достаточно крупных (25-125 мм) кусков, пригодных для термической переработки в смолу в установках газогенераторного типа (сланцевых генераторах), а также в бытовой газ в камерных печах, производство которого в последние годы потеряло свое значение. Общий недостаток всех процессов термического разложения сланца заключается в том, что зольный и коксовый остатки из-за токсичности не находят применения и направляются в отвалы, занимая огромные территории и являясь источниками загрязнения окружающей среды. Немаловажным является и тот факт, что для месторождений ГС типично сложное геологическое строение, чрезвычайно затрудняющее их эффективную разработку [24, 74, 87, 105, 135]. Некоторые эксперты даже полагают, что производство сланцевого масла никогда не станет экономически выгодным, хотя бы потому что для его получения требуется значительное количество энергии (получаемой по большей части из сырой нефти). Тем не менее интерес к практическому использованию ГС растет во всем мире, в том числе в России и СНГ [30, 42, 80, 115, 165], что, в сущности, и предопределяет необходимость опережающего учета возможных экологических последствий, неизбежно сопровождающих добычу, переработку и использование практически любого вида минерального сырья.

В предлагаемой работе на основе обобщения материалов отечественных и зарубежных авторов рассматриваются экологические последствия добычи, переработки и использования горючих сланцев. Систематизированы также сведения о ресурсах, петрохимических свойствах, микроэлементном составе, технологических характеристиках горючих сланцев, их добыче и основных направлениях практического применения. Описаны особенности техногенного преобразования и загрязнения окружающей среды в сланцевых районах.

Основные свойства горючих сланцев

Горючие сланцы являются преимущественно морскими и озерно-лагунными фитопланктонитами, сформировавшимися в неглубоких водоемах, при отсутствии материкового стока и в аридном климате. Как правило, месторождениям ГС не свойственна избирательная способность по отношению к глобальным геоструктурам; они в одинаковой степени приурочены к различного типа платформам, к внешним областям геосинклиналей, к переходным между ними областям [72]. Обычно наиболее высокое содержание смолы свойственно значительным по площади месторождениям, расположенным в чехле древних докембрийских платформ. Месторождения молодых платформ и наложенных впадин складчатых зон отличаются меньшим распространением и меньшим содержанием органического вещества в ГС. В геосинклинальных областях месторождений ГС, имеющих промышленное значение, практически нет (исключение составляет Тасманский пояс Австралии).

На современном этапе изученности структурно-геологических закономерностей образования месторождений ГС выделяют следующие основные их промышленные типы: морские платформенные, озерные платформенные, озерные орогенные, лагунно-озерные посторогенные [141, 142]. Э.В. Парахонский [88] сводит месторождения ГС в три группы: 1) черные или светло-бурые морские горючие сланцы в сочетании с карбонатными, кремнистыми и фосфатными вмещающими породами; 2) черные озерные ГС; 3) озерные ГС, связанные с угленосными отложениями. Наиболее распространены месторождения первой группы, которые занимают значительные площади, но мощность сланцевых пластов обычно не превышает 10 м. Особенно высоким качеством обладают ГС, развитые в карбонатных вмещающих породах (выход смолы 20%). Менее продуктивны ГС в кремнистых вмещающих породах (выход смолы не более 10%). Качество ГС второй группы месторождений, как правило, невысокое (выход смолы около 10%). Горючие сланцы третьей группы месторождений по качеству находятся на уровне первой группы.

Петрохимические особенности и технологические характеристики горючих сланцев

Горючие сланцы - осадочная горная порода, глинистая, известковистая, кремнистая, тонкослоистая, при выветривании листоватая или массивная, с содержанием сапропелевого органического вещества от 20 до 60-80%; цвет ее коричневато-серый, коричневато-желтый, оливково-

серый; при воспламенении она горит коптящим пламенем. ГС являются представителями каустобиолитов (горючих ископаемых органического происхождения), которые разделяются на две группы [117]: а) образования, сингенетичные вмещающим породам, и б) продукты миграции. К первой группе относятся торф, сапропелит, бурые и каменные угли, углистые и горючие сланцы, а также ряд органических минералов (ископаемые смолы, фихтелит и др.). Вторая группа включает нефти и их природные дериваты (нафтиды) и аналоги (нафтоиды). Обычно угли отграничиваются от углистых и горючих сланцев по содержанию более 59% органического вещества, а собственно ГС от рассеянного органического вещества по содержанию приблизительно 25% органики или несколько ниже при сохранении признака горючести.

Американские исследователи определяют ГС как тонкозернистые породы, содержащие тугоплавкое органическое вещество, которое может быть переработано в жидкое и газообразное топливо; около 20% органического вещества сланцев приходится на долю растворимых битумов, остальное представлено нерастворимым керогеном [24]. По Г.К. Хрусталевой [140-142], ГС - осадочная органоминеральная порода, содержащая в концентрированной форме (20-70%) преимущественно сапропелевое органическое вещество (продукт преобразования низших растительных и животных организмов - фитопланктона, зоопланктона, фитобентоса), в основной массе нерастворимое в органических растворителях, при термической деструкции которого образуется значительное количество смолы (более 25% на органическое вещество). Согласно [74], ГС характеризуются как осадочные тонкозернистые карбонатные, кремнистые или глинистые горные породы, содержащие 15-40% органического вещества (керогена). При содержании органического вещества 5-15% порода принадлежит к группе керогенсодержащих, при 40% и более - к сапропелевому углю, при менее 5% - речь идет уже о рассеянном органическом веществе. В соответствии с предложением ЮНЕСКО название «горючие сланцы» придается глинистой, известковистой или кремнистой породе (с содержанием в ней керогена от 10% и более), обладающей способностью загораться от спички, издавая при этом специфический запах паленой резины [72].

С генетической точки зрения различают следующие основные типы ГС [3, 55, 136]: а) собственно сапропелитовые (сапропелиты), в которых преобладают продукты превращения простейших водорослей и животных материалов (Прибалтийский сланцевый бассейн, Волжский бассейн, Болтышское месторождение и др.); б) гумитосапропелитовые (сапрогумиты), где значительную долю составляют измененные остатки высших растений (менелитовые сланцы Карпат и др.); в) сапропелито-гумитовые горючие сланцы. Мно-

гообразие природных типов ГС представлено несколькими (более десятка) петрографическими типами с разновидностями [140]. Один и тот горючих сланцев же тип установлен на различных по возрасту и генезису месторождениях. Наиболее широко представлены два петрографических типа ГС: известковый коллоальгитовый и глинистый коллоальгитовый. Уникальными по составу являются известковые талломоальгитовые ГС Прибалтийского бассейна (кукерситы) и диатомовые (кремнистые) коллоальгитовые ГС Новодмитровского месторождения Украины [55, 141, 142].

ГС состоят из неорганического вещества, включающего кварц, полевые шпаты, глинистые минералы (главным образом гидрослюда и хлорит), карбонаты (кальцит и доломит), пирит и другие минералы, и органического вещества, растворимого в CS_2 (битумы, или битумоиды) и нерастворимого в CS_2 (керогены); керогены отличаются повышенными концентрациями U, Fe, V, Ni, Mo и других элементов [24]. Кероген кукерсита содержит также хлор (0,5-0,9%). По интенсивности концентрирования присутствующие в ГС химические элементы разделяют на 4 группы [35]: 1) основные компоненты - Al, H, Ca, O, Si, C; 2) сопутствующие компоненты - N, Fe, K, Mg, Na, S, P; 3) примеси компонентов, содержащихся в повышенных концентрациях - Be, B, V, Bi, W, Ge, Mo, Ni, Re, Ti, U, Cr; 4) микрокомпоненты - Ba, Br, Ga, In, J, Y, Cd, Co, Li, Cu, As, Nb, Pb, Se, Ag, Sc, Sr, Sb, Te, Cl, Ce, Zn, Zr. Отличительная генетическая особенность органического вещества большинства ГС - его накопление в донных отложениях водоемов при нормальном кислородном режиме.

Практическая значимость ГС как энерготехнологического сырья определяется возможностью получения из них смолы, свойства которой позволяют считать ее альтернативным источником природных углеводородов. Однако ГС обладают по сравнению с другими твердыми каустобиолитами повышенной зольностью при сжигании (40-85%) и высоким выходом жидких и газообразных продуктов при термическом разложении (50-90% на органическое вещество) [74]. Полезные и ценные свойства ГС в существенной степени обусловлены спецификой состава органического вещества (керогена), исходным материалом для образования которого служила биомасса преимущественно низших водорослей (сапропелевые компоненты), в меньшей степени - высших растений (гумусовые компоненты) и частично животных организмов [55, 143].

Термин «кероген» впервые был использован А. Крам-Брауном (1927) для обозначения органического вещества шотландских сланцев. Кероген - это суммарное органическое вещество горючих сланцев, т. е. богатое водородом аквагенное осадочное органическое вещество, продуцирующее при термической деструкции значительное количество жидких органических продуктов, что отличает его от органического вещества

гумусового происхождения, генерирующего при термолизе в основном газообразные соединения [134].

В настоящее время керогеном называют не только органическое вещество ГС, но и рассеянное органическое вещество любого генетического типа. Например, Т.Ф. Йен [174, 175] под керогеном понимает ту часть диспергированного органического вещества осадочных пород, которая не извлекается растворителями. По Б. Тиссо и Д. Вельте [125], кероген - нерастворимая в органических растворителях часть органического вещества. По [117], кероген представляет собой фракции органических веществ ГС и рассеянного органического вещества горных пород, нерастворимых в органических растворителях, неокисляющих кислотах и щелочах. Керогены - это наиболее распространенные на земле органические вещества (табл. 1).

Таблица 1. Классификация органического вещества осадочных пород [174]

Состояние	Вещество	Масса в экосфере, трлн. т
Концентрованное	Нефть	0,6
	Асфальты	0,3
	Угли (лигнит, торф)	7,0
Рассеянное	Углеводороды	60
	Битумы	100
	Керогены	3200

По современным представлениям, кероген - сложная смесь полимерных органических молекул с преобладанием алифатических структур. В основе химической структуры керогена лежит сложный трехмерный углеродный каркас (так называемая матрица керогена), состоящий из поликонденсированных ароматических ядер и более простых ароматических, циклановых и алкановых структур. Кероген содержит также органические кислород- и серосодержащие соединения; растворимое в органических растворителях органическое вещество - битумоид - составляет доли и единицы процента (табл. 2, 3). Углерод и водород являются основными элементами, определяющими теплоту сгорания ГС; кислород относится к так называемым балластным элементам; азот и особенно сера являются вредными примесями в сланцах по технологическим и экологическим соображениям.

Соотношение углерод/водород (С/Н) в ГС находится, как правило, в пределах 7,5-10 [29]. В продуктах термической деструкции керогена присутствуют все хемофоссилии, свойственные битумоидам, нефтям и их производным, - терпеноидные и стероидные структуры, парафины, аминокислоты, карбоновые кислоты, спирты и т. д. [117]. В матрице керогена могут находиться захваченные молекулы липидов [91]. Определенную роль в формировании керогена играет лигнин [70].

Таблица 2. Элементарный состав органического вещества ГС, % [35]

Каустобиолит	C	H	N	S	O
ГС сапропелевый	70-80,0	8-10,0	0,9-3,0	0,5-2,0	11-16
ГС сапропелево-гумусовый	60-75,0	7-9,0	1-2,5	2,5-6,0	До 20
ГС гумусово-сапропелевый	55-65	6-8,0	1-2,5	2,5-12,0	До 24
Антрацит	95-97,5	1,2-2,7	0,1-1,3	0,1-2,3	
Каменный уголь	76-94,0	4-6,0	1,5-1,8	2,0-17,5	
Нефть метановая	84-85,5	14,3-14,8	0,1-1,2	0,1-0,8	1-7,8
Нефть нафтеновая	85-87,0	12,5-14,2	0,1	0,2	0,1-2,0

Таблица 3. Химический состав концентратов керогена ГС [104]

Показатель	Месторождение				
	Общесыр-товское	Кашпирское		Савельевское (шахта 4)	Ленин-градское
		Шахта 3	Шахта 1		
Зола, %	16	20,4	26	29,6	10-30
Органическая масса, %	83,2	78,6	72,8	69,9	70-90
Состав, %:					
C	52,2	51,7	47,6	43,7	77,1-77,8
H	6,24	6,20	5,66	5,40	9,5-9,8
N	0,60	0,86	0,78	0,79	0,3-0,4
$S_{общая}$	9,88	10,85	10,65	8,95	1,6-10,2
$S_{пиритная}$	1,43	3,59	4,10	2,75	-
$S_{сульфидная}$	0,16	0,21	0,28	0,20	-
$S_{органическая}$	8,29	7,05	6,32	6,00	-
C:H	8,3	8,3	8,4	8,1	-

Примечание. Здесь и далее в таблицах «прочерк» означает, что данные отсутствуют.

Выделяют три типа керогена [24]. Кероген "*а*" - «угольный», образовавшийся из остатков растений или оболочек водорослей, содержит гуминовые составляющие, дает при растворении ароматические кислоты, характеризуется невысоким выходом смолы. По Б. Тиссо и Д. Вельте [125], кероген типа "*а*" содержит большое количество алифатических цепочек при небольшом числе ароматических ядер, характеризуется изначально высокими значениями отношения H/C и обладает высоким нефте- и газогенерационным потенциалом. Кероген "*б*" - из водорослевых жирных кислот; он не дает ароматических кислот, выход смолы высокий. Он имеет в своем составе больше ароматических и нафтеновых циклических структур, а величина отношения H/C, а также нефте- и газогенерационный потенциал его ниже, чем у предыдущего типа. Кероген "*в*" произошел из водорослевых углеводородов, выход смолы у него меньше, чем у второго типа, но больше чем у первого. Б. Тиссо и Д. Вельте [125] считают, что кероген этого типа обычно связан с органическим веществом морского происхождения, отложившимся в восстановительной обстановке и характеризующимся средними или высокими содержаниями серы. Он включает в

себя главным образом конденсированные полиароматические или кислородсодержащие функциональные группы; алифатические звенья играют незначительную роль. Кероген "*в*" характеризуется низкими значениями отношения Н/С и весьма умеренным нефтегенерационным потенциалом. Величина отношения О/С выше, чем у керогенов двух других типов. Из смеси в разных пропорциях керогена названных трех типов и состоят ГС с одинаковым содержанием органического вещества, но с разным выходом смолы.

В сухом виде ГС содержат 50-80% неорганического вещества и 11-44% керогена (иногда до 50-60%) [35]. Слагающие неорганическую часть ГС минералы принадлежат к различным генетическим классам и представлены седиментогенными (кальцит, сидерит, сидероплезит, доломит, менилит, опал, гидрослюда), диагенетическими аутигенными (пирит, марказит, глауконит), терригенными (кварц, слюды, полевые шпаты, окислы и силикаты тяжелой фракции) и биоморфными (кальцит, опал, коллофан) образованиями [142]. Наиболее распространены сланцы с глинистой и известковой матрицей, содержащей незначительную примесь терригенных минералов. В химическом составе ГС преобладают кремнезем, глинозем, оксиды кальция, железа (табл. 4, 5).

По содержанию общей серы (на сухое вещество) различают малосернистые (до 2%, например, Оршинские ГС), среднесернистые (2-4%, Прибалтийские ГС) и многосернистые (более 4%) сланцы. К последним, в частности, относятся сланцы Поволжья, где содержания серы достигают 5-6% и даже больше (почти до 19%), что в существенной мере затрудняет их промышленную переработку. Сернистость сланцев зависит от содержания минеральных примесей, характера минеральных частиц, видов сернистых соединений, входящих в состав топлива [6]. В органическом веществе ГС сера находится в виде сложных соединений не установленного строения. В сланцах Перелюб-Благодатовского месторождения (Саратовская и Самарская области) основная масса серы входит в состав пирита и органического вещества, т. е. представлена весьма реакционноспособными формами соединений. В ГС европейского Севера России (при общем содержании серы 1,3-5,8%) преобладает органическая сера (до 50% и выше), остальное количество приходится на пиритную серу, сульфатной серы очень мало [23]. Как правило, чем больше органического вещества в сланцах, тем выше в них содержание серы (за счет органической составляющей). По [28], в ГС Кашпирского месторождения содержится $S_{пиритная}$ - 0,36%, $S_{сульфидная}$ - 0,87%, $S_{органическая}$ - 2,63%, зольность сланцев - 65,46%. Согласно [48], в сланцах Поволжья сера представлена в виде пирита (0,72-2,1%), сульфатов (0,34-0,49%), органической серы (1,13-3,58%) (табл. 6-8).

Таблица 4 . Средний химический состав ГС, угля, земной коры [57]

Показатель	ГС	Уголь	Земная кора
Зольность A^d, %	50-75	8-40	-
C, на сухую беззольную массу, %	55-76	65-95	0,02
H	6-10	0,8-6,2	-
N	0,3-3,7	0,6-2,5	0,002
O	10-20	1,2-25	46,4
SiO_2, в золе в расчете на оксиды, %	30-65	30-75	60
Al_2O_3	10-20	12-44	15,5
Fe_2O_3	5-10	5-30	11,8
CaO	1-50	3-40	5,8
MgO	0,5-4,0	0,2-6,0	3,9
K_2O	2,5-8,6	0,4-4,0	2,5
Na_2O	0,5-2,2	0,3-10,0	3,2
Si, в сухой породе, %	7,2-25,2	1,5-12,2	28,2
Al	2,5-7,1	0,6-7,8	8,2
Fe	2,0-4,6	0,6-3,8	5,6
Ca	0,9-20,0	0,6-3,8	4,2
Mg	0,2-1,1	0,1-0,6	2,3
K	1,0-1,7	0,1-0,9	2,1
Na	0,7-1,1	0,04-3,0	2,4
S, %	3,0	0,9	0,026
P, %	0,5	0,01	0,105

Таблица 5. Химический состав минеральной части ГС, % [27, 111]

Место-рождение	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	P_2O_5	S	ППП
ФРГ, разные	12-51	-	9-12	от 6-7	18-60	1,4-2	-	-	-	11,2*
Россия, Перелюб-ское	44,66	0,39	8,60	3,35	7,61	0,81	1,59	0,34	2,42	43,1

* Органическое вещество (ОВ); ППП - здесь и далее потери при прокаливании.

Таблица 6. Сера в ГС Перелюб-Благодатовского месторождения, % [51]

Глубина залегания, м	Общая сера	Пиритная сера	Сульфатная сера	Органическая сера
67,5-68,5	4,84	1,10	0,34	3,40
83,6-84,5	5,15	2,05	0,46	2,64
86,5-87,0	5,72	2,10	0,41	3,21
110,6-111,5	2,34	0,72	0,49	1,13
151,2-152,1	5,84	1,92	0,34	3,58

Отмечается зависимость содержания общей серы в различных гранулометрических фракциях ГС от их зольности, но характер ее различен и обусловлен видом сернистых соединений в топливе (табл. 9). Так, для

поволжских сланцев четко прослеживается увеличение общей сернистости выделяемых фракций с уменьшением их зольности, что является следствием большего связывания серы с органической массой сланца. В общем случае можно считать, что если в ГС преобладает органическая форма серы, то с увеличением зольности фракций содержание в них органической серы падает.

Таблица 7. Сера в ГС Перелюбского и Коцебинского месторождений, % [78]

№ пласта	S-общая	S-сульфатная	S-сульфидная	S-органическая
Перелюбское месторождение				
I	5,31	0,12	0,47	4,73
II	3,57	0,23	0,92	2,42
III	3,99	0,18	0,82	3,00
IV^1	3,58	0,18	0,81	2,59
IV^2	5,40	0,16	0,83	4,41
Коцебинское месторождение				
I	6,57	0,29	0,64	4,64
II	3,75	0,23	0,97	2,55
III	3,45	0,16	0,63	2,66

Таблица 8. Сера в основных типах сланцев Волжского бассейна [53]

Органическое вещество, %	Сера, %			
	Общая	Органическая	Пиритная	S^d_o в пересчете на ОВ*, %
Известковые сланцы				
20-30	2,83	1,94	0,80	8,80
30-40	5,06	4,36	0,47	11,75
40-50	6,22	5,78	0,48	12,25
> 50	6,59	6,10	0,29	10,51
Глинистые сланцы				
20-30	2,59	1,60	0,85	7,05
30-40	4,06	3,01	0,68	8,74
40-50	5,56	4,62	0,66	9,96
> 50	5,70	5,02	0,62	9,24

Таблица 9. Зольность и распределение серы по фракциям поволжских ГС (технологическая проба), % [6]

Фракция, мм	$S_{общая}$	$S_{сульфатная}$	$S_{пиритная}$	$S_{органическая}$	Зольность
0,045-0,056	3,03	0,22	1,7	1,11	73,26
0,056-0,100	3,09	0,24	1,29	1,56	70,38
0,100-0,160	3,23	0,16	1,41	1,66	68,16
0,160-0,200	3,74	0,13	1,29	2,32	63,88
0,200-0,315	3,55	0,16	1,49	1,90	66,81
0,315-0,630	3,71	0,10	1,59	2,02	65,90
0,630-1,250	3,51	0,20	1,65	1,66	-

Распределение пиритной серы в различных гранулометрических фракциях определяется составом минеральных примесей в топливе и характером распределения пиритных зерен. Например, в сланценосных отложениях Поволжья пирит встречается в следующих формах [127]: 1) в виде микроскопических зерен и стяжений, равномерно насыщающих породу; 2) замещает частично или полностью органические остатки; 3) приурочен к линзам и прослоям кальцита, замещая его; пиритизации подвергается также глауконит; 4) образует разнообразные конкреции. На Кашпирском месторождении наиболее обильно проявлен третий тип.

По содержанию влаги различают ГС с высокой влажностью (влажность 20-30% и выше, при влажности более 25% необходима - при энергетическом использовании - предварительная подсушка сланцев), со средней влажностью (10-20%) и с низкой влажностью (менее 10%) [35]. По выходу золы ГС разделяют на три вида: малозольные (40-60%, к ним относятся Прибалтийские ГС), среднезольные (более 60%, сланцы Кашпирского месторождения) и высокозольные (более 70%, Оленекское месторождение ГС). По своему химическому составу зола горючих сланцев разделяется на три класса: известковая, гипсовая и кислая [14]. Известковая зола, образующаяся, в частности, при сжигании прибалтийских сланцев, характеризуется большим содержанием свободной CaO. Гипсовая зола (приволжские сланцы) отличается присутствием в ней значительных количествах гипса или ангидрита (11-30%); в избытке содержится также кремний. Для кислой золы (лемезинские, закавказские сланцы) типичны высокие содержания кремнезема и полуторных оксидов (иногда до 85-95%). В общем случае состав золы ГС неоднородный и зависит не только от района расположения месторождения и типа исходного сланца, но и от технологии сжигания и места образования золы (табл. 10-12).

Таблица 10**.** Средний химический состав (%) золы ГС [113].

Месторождение	Органическое вещество, %	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
Эстонское	40,0	27,7	7,0	4,7	48,0	3,8
Ленинградское	40,0	21,6	6,0	4,2	55,0	5,8
Кашпирское	-	41,0	15,0	6,5	29,5	2,5
Новодмитриевское	-	4,2	11,9		30,7	11,9
Байсунское	16,7	43,0	16,5	9,5	13,5	2,1
Припятское	-	43,0	12,5	18,6	18,2	2,0

При нагревании ГС без доступа воздуха до 500°С или с доступом воздуха до 1000°С органическое вещество, содержащееся в них, разлагается с выделением нефтеподобной смолы (сланцевого масла), сухих горючих газов и воды. Выход смолы из сланцев, бедных органическим ве-

ществом, обычно составляет 5-10% от массы сухой породы; из наиболее богатых сланцев - 30-50% [35]. Пригодными для промышленной переработки являются ГС, у которых выход смолы не ниже 6-8% (у кукерсита - до 18%). Сланцевая смола по составу отличается от нефти и содержит в значительном количестве сернистые, кислородные, азотистые соединения, а по групповому составу представлена в различных процентных соотношениях парафинами, олефинами, ароматическими углеводородами, гетеросоединениями, фенолами. В смоле кукерсита содержание кислородных соединений достигает 60-70%, представленных нейтральными и кислыми соединениями, преимущественно (до 50%) фенолами сложной структуры [106]. Нефть, как известно, представляет собой в основном смесь различных углеводородов. При термической переработке ГС кислород, сера и азот переходят в основном в жидкие и газообразные продукты; хлор - в продукты сгорания, являясь интенсивным ускорителем высокотемпературной коррозии металла.

Таблица 11. Химический состав золы ГС некоторых месторождений [14, 23, 26].

Компонент, %	Горючие сланцы					
	Гдовские	Кашпирские	Савельевские	Ундорские	Ижемские	Яренгские
SiO_2	37,18	47,07	42,37	42,97	34,5-38,9	35,5-46.6
TiO_2	0,70	0,56	0,84	0,91	0,4	0,4-0,7
Al_2O_3	7,62	13,36	10,79	14,54	7,0-12,0	10,3-13,8
Fe_2O_3	6,92	12,49	10,24	10,82	5,4-10,8	4,5-7,0
CaO	43,63	22,25	28,97	27,37	28,8-40,5	21,7-27,4
MgO	2,43	1,26	1,61	1,35	1,4-2,8	1,2-2,1
Na_2O	-	-	-	-	0,2-0,4	-
K_2O	-	-	-	-	0,7-1,8	-
SO_3	-	19,84	-	-	3,7-13,3	5,9-14,3
R_2O	1,67	2,70	2,23	2,40	-	-

Таблица 12. Химический состав золы прибалтийских сланцев [14].

Компонент	Зола топок слоевого сжигания, %	Зола топок пылевидного сжигания, %		
		крупная	циклонная	летучая
$CaO_{общ}$	36,6	42,0	38,6	27,8
$CaO_{своб}$	14,1	13,0	19,8	2,8
MgO	4,3	6,5	4,8	2,2
SiO_2	27,6	23,6	31,9	33,9
Al_2O_3	7,4	5,4	7,8	11,2
Fe_2O_3	5,0	4,9	5,8	3,8
SO_3	2,9	3,5	4,1	9,1
CO_2	8,0	11,6	1,8	0,3
K_2O	2,7	2,6	3,1	6,8
Na_2O	0,3	0,3	0,3	0,3

Технологические свойства ГС выражаются через теплотехнический и химико-технологический потенциалы [142]. В первом случае используют такие показатели, как низкая теплота сгорания рабочего топлива, влажность, зольность ГС, содержание минеральной кислоты. Второй потенциал оценивается по выходу летучих продуктов полукоксования: смолы, газа, полукокса. На оба потенциала влияют сернистость, состав и выход золы. По содержанию органики различают богатые сланцы (более 35%), средние (35-25), бедные (25-10); по теплоте сгорания - высококалорийные (свыше 12,5 МДж/кг), среднекалорийные (8,5-12,5), низкокалорийные (4-8,5); по содержанию серы - малосернистые (менее 2%), сернистые (2-4), многосернистые (более 4); по влажности товарного сланца (%) - низкой влажности (менее 15), средней влажности (15-25), высокой влажности (более 25); по составу смолы полукоксования - парафинистая малосернистая (менее 2%), сернистая (2-6), высокосернистая (6-10), специфическая (например, с высоким содержанием кислородных соединений); по обогатимости - обогатимые, труднообогатимые, необогатимые; по содержанию редких и рассеянных элементов - содержащие и не содержащие попутные полезные компоненты [74]. Газ полукоксования ГС содержит CO_2 (17-30%), H_2S (0,8-20,5%), H_2 (3,8-32,2%), CO (1,8-12,3%), N_2 (0,9-17,6%), предельные углеводороды (20-33%), непредельные углеводороды (4,6-11,7%). Полукокс включает от 22 до 88% исходного количества серы в ГС.

В России на качество ГС не существует единых технических требований промышленности и норм, также как и не разработаны общие требования к их качеству по основным направлениям использования. Обычно в зависимости от особенностей месторождений устанавливаются различные нормы, условия и т.п. [142]. Традиционно к пригодным для промышленного применения относятся ГС с удельной теплотой сгорания сухого топлива не менее 5 МДж/кг [55]. Общепринятой промышленной классификации горючих сланцев также нет. Например, добываемые в Прибалтийском бассейне ГС подразделяются по крупности кусков на 2 сорта (класса) - энергетические (0-25 мм) и технологические (25-125 мм). В основу промышленной классификации, предложенной И.М. Озеровым и В.Я. Полозовым (1970), положены генетические признаки, теплотехнические и технологические свойства ГС [35]. Выделены три промышленных классы ГС: энергетический, энерготехнологический и технологический.

Химические элементы в горючих сланцах

В ГС концентрируется широкий комплекс химических элементов (микроэлементов, редких элементов, тяжелых металлов). Некоторые из

них давно изучаются с целью их возможного промышленного получения (U, Mo, Re, V, Ni, Ba, Ge и др.), другие химические элементы (прежде всего, тяжелые металлы) - обладают высокой токсичностью и исследуются в связи с их поступлением в окружающую среду при практическом использовании сланцев.

Микроэлементный состав ГС многих месторождений изучен достаточно детально. Установлено, что значительная часть химических элементов концентрируется в ГС в содержаниях, превышающих кларк земной коры и уровни в углях (табл. 13). Как правило, для многих сланцев характерны повышенные содержания B, P, Mo, Hg, Re, As, Sb, Au, Ce, Sn (выше кларка). Близки к кларковым (для некоторых месторождений выше кларка) содержания V, Pb, Ge, Ga. Обычно на конкретных месторождениях ГС так называемые локально-высокие концентрации типичны для Mo, V, U, Pb, Ag, Zn, Cu, Re, Bi, Hg, Ge (табл. 14-17). В Оленекских ГС установлены следующие средние содержания элементов (мг/кг): V - 2277, Mo - 109, Zn - 500, Cu - 169, Ni - 211, Sb - 10, U - 34, 1; As - 29,8, а максимальные концентрации V и Mo близки к бортовым содержаниям в имеющих промышленное значение месторождениях редких металлов [21].

Высокими концентрациями Mo отличаются диктионемовые сланцы северных районов Эстонии, где его уровни варьируются от 40 до 1800 мг/кг, причем от 28,6 до 87,5% приходится на долю подвижных форм этого металла [68]. Указанные сланцы характеризуются также повышенными содержаниями P, N, K, B, Zn и ряда других химических элементов. В большинстве случаев локально-высокие концентрации характерны для элементов, обладающих контрастностью миграции в окислительно-восстановительных обстановках, и обусловлены накоплением на восстановительных и сероводородных барьерах [58]. Иногда на основе таких сланцев образуются рудные месторождения (например, мансфельдские рудные сланцы). В ГС Средней Азии наибольшие вариации распределения (в различных месторождениях) типичны для Ag и Re (100 и 200% соответственно), затем следуют Co и Mo (85 и 90%), коэффициенты вариации V, Ni, Cu, Cr, Sn, Zn, Pb находятся в пределах 35-75% [100].

Как уже отмечалось, горючие сланцы некоторых месторождений рассматриваются не только в качестве энерготехнологического сырья, но и как возможный источник получения целого ряда ценных компонентов. Например, Брезникские ГС (Болгария) содержат уран в количествах 28,5-50 мг/кг [35]. Многие сланцевые формации обогащены ураном до концентраций, обеспечивающих его добычу в промышленных масштабах (месторождения США, Швеции, Австрии). В шведских сланцах участка Ранстад месторождения Вестерготланд концентрации урана достигают 0,03%. Здесь планируется получать в год 240 т U, 600 т V, 200 т Mo, 200 т

Ni, 7 тыс. т магниевых солей [35]. ГС месторождения Джулия-Крик в Австралии предполагается использовать с попутным получением урановых и ванадиевых концентратов.

Таблица 13. Содержание химических элементов в ГС и углях [57, 58]

Химический элемент	ГС, мг/кг		Кк	Угли, среднее фоновое, мг/кг
	Среднее фоновое	Локально-высокое		
Литий	10	50	0,5	6
Бериллий	0,1	5	0,13	2,5
Бор	50	-	5	80
Фосфор	5000	-	4,76	100
Скандий	10 (?)	-	-	1,8
Титан	1500 (?)	>5000	0,26	1600
Ванадий	100	500	0,74	30
Хром	50	500	0,5	18
Марганец	500	5000	0,53	150
Кобальт	10	50	0,4	5
Никель	20	100	0,27	10
Медь	10	100	0,18	10
Цинк	30 (?)	1000	0,43	35
Галлий	10	50	0,67	10
Германий	1,5	5	1	1,5
Мышьяк	30	-	16	25
Селен	-	10	-	5 (?)
Рубидий	30		0,33	17
Стронций	50	500	0,13	80
Иттрий	10	100	0,3	10
Цирконий	50	100	0,3	50
Ниобий	-	50	-	1,2
Молибден	50	1000	33	2
Серебро	0,2	5	2,86	0,1
Кадмий	-	50	-	0,5
Олово	5	10	2,5	1
Сурьма	10 (?)	-	50	2 (?)
Цезий	30	-	10	1,5
Барий	100	5000	0,24	150
Лантан	5 (?)	50	0,17	1,5
Церий	-	500	-	-
Иттербий	-	50	-	0,9
Гафний	-	5	-	0,5 (?)
Вольфрам	-	10	-	1,5
Рений	0,5	-	500	0,06
Золото	0,03	-	4,29	0,01
Ртуть	0,5	2	6,25	0,05
Свинец	10	100	0,8	15
Висмут	1 (?)	-	5,88	0,2 (?)

Примечание. Средние значения содержаний элементов в расчете на золу сланца в 1,5 раза выше концентраций в расчете на сухой сланец (средняя зольность ~65%); уголь - приведены концентрации в расчете на сухую массу; (?) - данные требуют уточнения; Кк - кларк концентрации.

Таблица 14. Средние («фоновые») содержания химических элементов в ГС некоторых месторождений, мг/кг сухого вещества [57]

Элемент	Прибалтийский бассейн	Волжско-Печорская провинция	Менилитовые	Девонские, Белоруссия	Сузакские
Литий	-	-	-	7	30
Бериллий	-	-	~ 10	1	-
Скандий	8	5	-	1	-
Титан	750	3400	-	3000	-
Ванадий	20	150	200	50	1500
Хром	30	50	100	50	160
Марганец	140-360*	142-800*	-	500	-
Кобальт	5	20	20	10	30
Никель	10	50	50	30	1000
Медь	10	10	170	10	120
Цинк	75	150	300	10	400
Галлий	10	10	-	7	30
Германий	1,2	2	-	0,n	5
Мышьяк	20	-	-	-	-
Стронций	-	-	-	70	-
Иттрий	5	5	-	10	-
Цирконий	30	50	-	20	-
Ниобий	6*	-	-	1	-
Молибден	12	60	10	3	1200 (?)
Серебро	0,5	0,2	0,5	0,1 (?)	5 (?)
Олово	5	5	6	3	6
Барий	-	-	-	70	-
Лантан	50	-	-	0,1	-
Церий	-	-	-	50	-
Иттербий	-	-	-	3	-
Вольфрам	-	-	-	7	1,7
Ртуть	0,4	0,4	-	1	-
Свинец	10	40	70	30	50
Висмут	10-20*	10-20*	-	-	-

Примечание. Значком * отмечены содержания, которые не могут считаться средними из-за недостаточности данных.

Таблица 15. Химические элементы в ГС, мг/кг [26, 35, 85]

Месторождение	P	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zr	Mo
Ленинградское	-	300	10	-	30	10	1000	-
Новодмитриевское		100	100	100	30	300	100	-
Болтышское		300	300	30	300	-	300	-
Кашпирское	3000	100	30	100	300	23 (с)	300	300
Воронье-Волосковское	10000	300	100	-	-	-	-	300
Колорадо (США)		80	200	-	70	-	30	-

В ГС Брезниковского месторождения Болгарии уровни Be составляют 7-9,8 мг/кг, в сланцах Средней Азии содержания Re варьируются в пределах 0,2-21,4 мг/кг, в сланцах штатов Огайо и Теннеси (США) присутству-

ет Ge (0,5% на золу), концентрации Ba (на золу) достигают 0,58% в сланцах месторождения Ирати (Бразилия) и 1% в сланцах Новодмитриевского месторождения. В диоктинемовых сланцах Польши уровни Mo достигали 800 мг/кг, V - 2100, As - 1120, Cu - 460, Zn - 23000, Ni - 960, Co - 90, Pb - 2025, Ag - 25 (А. Джесцалик, 1979, по [160]). В ГС многих месторождений установлены высокие концентрации Re и Mo (табл. 18).

Таблица 16. Геохимические ассоциации в различных сланцах Эстонии [37]

Сланцы, месторождение	Химические элементы и порядок их кларков концентрации				
	1000-100	100-10	10-5	5-2	2-1
Диктионемовые, Тоолсе	Re	Mo-Tl	As-Sb-Se-V-Pb	-	Cu-Ti-Sc-Zn-Ge-Ni-Be-Si
Диктионемовые, Маарду	Re	Mo	Tl-As-Sb-Pb	V-Zn-Se-K	Fe-Cu-Be-Si
Диктионемовые, Азери	Re	Tl-Pb-Mo	V-As-Sb	Cu-Be	Co-Ni-Zn-Ge
Кукерситовые	-	Ca-Re	Sc-Co-Sb-As-Tl	-	Sn-Pb-Mo-Ge-Fe-Mg
Черные, Сонда-Ульятская зона	Cd	Re-Se-Pb	Zn	Mo-Cu-Be-Mn-V-Fe	Co-Ge-Sc-Sb-Tl

С экологической точки зрения особый интерес представляет распределения в ГС ртути, уровни содержания которой достигают, например, в сланцах Прибалтийского бассейна 0,4 мг/кг, Волжско-Печорской провинции 0,1 мг/кг, Болтышского месторождения 0,05 мг/кг, Байсунского месторождения 0,03 мг/кг, в сланцах Сузакского горизонта 0,06 и в сланцах Кендерлыкского месторождения 0,1 мг/кг [58]. По данным М.Я.Шпирта и др. [153], среднее содержание Hg в волжско-печорских сланцах составляет 0,4 мг/кг, Pb - 40 мг/кг. Относительно обогащены Hg диктионемовые сланцы Эстонии (табл. 19). Ф.Я. Корытов [60] отмечает, что ГС и другое углеводородное сырье многих регионов содержит высокие концентрации (до 1-5%) фтора в форме различных твердых, жидких и газообразных соединений, включая фторорганические. При этом самые высокие концентрации фтора характерны для позднемезозойских рифтогенных месторождений, расположенных, как правило, в богатых фтором металлогенических провинциях. Примерами являются многие месторождения угля и ГС (Коркинское, Ангренское, Грин-Ривер и др.), содержащие высокие концентрации фтора и сопутствующих ему элементов. Высокая фтороносность углеводородного сырья обусловлена эндогенными факторами их образования и прежде всего генетической связью их месторождений с магматическими породами, обогащенными галогенами, углеродом и водородом. По происхождению такие месторождения углей, сланцев, нефти, газа и даже фтора в большей степени являются абиогенными, ибо их основное вещество формируется из глубинных флюидов.

Таблица 17. Геохимические ассоциации в золе ГС

ГС, район	Химические элементы и порядок их кларков концентрации				
	> 100	100-30	30-10	10-3	< 3
Прибалтийские кукерситы	Re	-	-	Mo-Ag-Hg-B-Zr-Ga	Sn-Be-La-Zn-V
Волжско-Печорская провинция	Re-Mo		-	Bi-Ni-Co-B-Tl-Pb-Ba	P-Ag-Sn-Zn-Hg-Ge-V
ГС Саратовского Заволжья (зола)	-	Mo	-	Cu-Ni-V	Pb-Cr-B
Оленекские сланцы	-	Mo	V-Sb-U-As	Zn-Ni-Cu	-
Ижемские	Mo	Cd	-	As-V-Zn	Ag-Ni-Cu
Сысольские	Mo	Cd	As	Zn-V-Cu-Ni-Ag-Co	Cr-Ba-Pb
Яренгские	Cd	Mo	As-Zn	V-Ni-Ag-Cu-Co	Ba-Sr-Cr
Менилитовые сланцы Карпат	-	Mo	Ni-Be	Ag-B-Pb-Zn-V-Ga	Cu
Болтышское месторождение, Украина	-	-	Bi-Mo	Sn-Ni-Ba-B-Ga-Cr-V	Sr-La-Be-Ge-Ga-Co-Zr-Pb
Новодмитриевское, Украина		Cu	Be	Co-Ga	Pb
ГС Белоруссии	-	-	B	Y-Bi-W	Sc-Mo-Ga-Pb-Sn-Ag
Байсунское месторождение	Mo-Re-Ag	-	V-Ni-Tl-P	Be-Ba-B-Y-Yb- Co-	Ge-Ga-Mn-Cu-Pb-La-Ti-Sn
ГС Средней Азии (сухой сланец)	Re-Mo-Se-Cd-Bi-Te	V-Ag-Tl-Sb	Ni	Cs-Cu-Zn-Sn-Cr-Ge	Pb-Ga-Co-
Сузакский горизонт, Узбекистан	Mo	Ag	Ni-V	Zn-Pb-Ge-Sn-B	Cu-Ga-Cr-Li-Co-W
Кендыерлыкское местние, Казахстан	-	-	Ag	B-Be-Mo	Zn-Sc-Hg-Mn-Pb-V
Диктионемовые сланцы, Польша	Mo-As-Ag-Zn-Pb	-	V-Ni	Cu-Co	-
Месторождение Нерке, Швеции	Mo	U	-	Co-V-Mn-Cu-Ni-La	Zn
Грин-Ривер (США)	Te-As-Se-Ag	-	Li-Zn	Mo-V-Pb-P	Sr
Ирати (Бразилия)	Cd	La	Mo-Pb-Ni-Cr-Co	Cu-Zr-Y-Ba-Sr-Nb-V	-
По среднему содержанию в сланцах	Re	Sb-Mo	As-Cs	Hg-Bi-B-P-Au	Ag-Sn

Примечание. Таблица составлена по данным [19, 21, 23, 26, 35, 39, 58, 68, 83, 85, 100, 113, 160, 161].

Таблица 18. Средние содержания молибдена и рения в ГС, мг/кг сланца [57]

Бассейн, месторождение	Молибден	Рений
Прибалтийский	12	> 0,5
Эстонское	13	-
Ленинградское	0,5	-
Волжско-Печорская провинция		
Кашпирское	60	0,5
Общесыртовское	88	-
Синегорское	100	-
Кумраси-Гнетовское	180	-
Айювинское	250	0,5
Оленекский бассейн	350-400	-
Украина, Болтышское	380	-
Беларусь	58	-
Средняя Азия и Казахстан		
Уртабулак	1520	6,2
Бедак	1860	7,9
Гарауты	3300	9,5
Тереклитау	2600	6,2
Рават	200	2,1
Гирсан	190	5,6
Дербент	1600	3,5
Карши	150	1,2
Караулбазар	450	1,6
Учкир	130	4,1
Байсун	1200	5,6
Кендерлыкское	10	-

Таблица 19. Ртуть в диктионемовых сланцах Эстонии [138]

Фракция	Выход фракции, %	Среднее содержание Hg, мг/кг	Извлечение Hg во фракцию, %
Исходный сланец	100	0,84	100
Минеральный остаток I	38,9	0,68	32,5
Концентрат органического вещества	15,5	1,82	10
Минеральный остаток II	18,1	0,48	30,6
Чистый пирит	2,1	0,67	1,6
Пиритовый концентрат	14	0,65	10,5
Остаток флотации пирита-кварца	11,4	1,12	14,8
Итого	100	0,87	100

Изучение особенностей распределения малых элементов в ГС показало, что концентрации многих из них (Ga, Ti, V, Ni, Cr, Pb, Cu, Y) хорошо коррелируют с содержанием терригенной составляющей, и только Mo - с количеством керогена (табл. 20). Для ГС Средней Азии были выделены следующие устойчивые ассоциации элементов, связанных между собой парной прямой корреляционной зависимостью [100]: 1) Re-Mo-V-Ni - органофильная ассоциация элементов, отличающихся высокой кон-

центрацией в сланцах; 2) Cu-Ag-Cd-Se-Bi - ассоциация халькофильных элементов, также характеризующихся высокой концентрацией, но в отличие от предыдущих элементов для большинства из них известны минеральные формы (самостоятельные или примесь в них); 3) Pb - распределение этого элемента обратно распределению элементов 1-й ассоциации и части элементов 2-й ассоциации, что объясняется преимущественно минеральной формой его нахождения. Н.И. Матусевич [73] полагает, что V и Mo исключительно приурочены к керогену сланцев (табл. 21). Отмечается также связь Mo с содержанием серы. В золе ГС Тюрингии (Австрия) концентрация Mo достигает 0,04%, где он, видимо, связан с сульфидами. Преимущественно с органическим веществом ассоциируются S, P и Mo, тогда как V и Cr связаны с глинистым материалом и отчасти с органическим веществом; Ni - с органическим веществом и частично с глинистым материалом; Cu - в основном с глинистой частью минерального вещества, Pb - с сульфидами [52].

Таблица 20. Состав ГС Перелюб-Благодатовского месторождения, мг/кг [52]

ГС	Органическое вещество, %	Элементы, концентрирующиеся в органическом веществе				Элементы, концентрирующиеся в минеральной части		
		P, %	V	Ni	Mo	Cr	Cu	Pb
Известково-глинистые								
Бедные	15,4	0,27	73,5	27,9	0,9	74,8	83,6	8,5
Рядовые	22,5	0,31	72,6	35,2	8,3	56,4	81,5	8,1
Богатые	48	0,39	80,5	49,5	27,8	42,6	75,2	7,8
Среднее	30,42	0,32	74,8	37,3	11,9	59,5	80,3	8,2
Глинисто-известковые								
Бедные	15,9	0,30	3,1	20,1	-	17,3	74,2	6,3
Рядовые	31,2	0,34	21	25,0	6,5	14,6	67,6	5,8
Богатые	46,8	0,35	26,7	31,5	15,7	-	60,8	4,7
Среднее	30,81	0,32	16,4	25,6	7,5	10,1	67,5	5,6

Таблица 21 Молибден в горючих сланцах месторождений Волжского бассейна [73]

Месторождение	Кероген, %	Mo, мг/кг	Mo в расчете на кероген, мг/кг
Общий Сырт			
Концентрат	86	184	210
Рядовой сланец	42	88	210
Хвосты обогащения	13-15	52	350
Савельевское			
Концентрат	68	248	360
Рядовой сланец	27	88	380
Хвосты обогащения	13-15	40	210
Кашпирское			
Концентрат	78	220	281
Рядовой сланец	40	144	360
Хвосты обогащения	13-15	32	230

В ГС месторождений Средней Азии уровни содержания рения варьировались в пределах 0,2-21,4 мг/кг (вариация средних значений - 1,2-9,5 мг/кг); молибдена - от 90 до 3500 мг/кг (средних - 130-3300 мг/кг) [9]. Распределение обоих элементов в толще сланцев практически равномерное. Однако, как правило, в верхних и нижних слоях разреза концентрации рения несколько ниже, чем в средних. Сравнительно высокие содержания его фиксировались в почве. С керогеном было связано примерно 21-30% рения и 8-32% молибдена. В гуминовых и фульвокислотах как Re, так и Mo содержится больше, чем в битумах (табл. 22).

Таблица 22. Содержание Re и Mo в органической части горючих сланцев [9]

М	Вал, мг/кг		Выход в % от исходного количества									
			10%-ная HCl		Фульво-кислоты		Гуминовые кислоты		Битум		Остаток	
	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo
1	6,24	1520	16,3	5,4	8,3	11,3	11,0	8,0	7,6	2,0	57,0	64,3
2	7,9	1860	15,0	21,0	12,5	5,2	16,0	7,8	3,6	4,0	45,0	53,2
3	9,5	3300	8,8	15,1	6,3	7,5	9,0	6,0	7,3	4,2	59,2	56,2
4	6,2	2600	8,0	11,2	6,0	16,5	13,0	12,8	5,4	6,5	58,3	52,5

Примечание. М- месторождения: 1 - Уртабулак, 2 - Бедак, 3 - Гарауты, 4 - Тереклитау.

Больше половины от исходных количеств Re и Mo концентрируется в остатке после извлечения органических фракций, представляющего собой смесь минеральной части сланца с нерастворимым органическим веществом. Было также установлено, что существенная часть Re (до 45-68%) и Mo (до 67-82%) извлекается растворами соляной, щавелевой и винной кислот. Связь рения с органическим веществом сланца может быть объяснена его способностью образовывать координационные соединения с различными функциональными группами, содержащимися в органическом веществе сланцев. По данным Е.М. Поплавко и др. [100], Re в ГС Средней Азии находится в форме легко извлекаемой водными, окислительными и спиртовыми растворами. По предположению авторов цитируемой работы, Re, V и Ni в сланцах связаны преимущественно с порфириновыми соединениями. Содержания Re в кукерситах Прибалтики изменяются от < 0,05 до 0,06 мг/кг, в сланцах Поволжья - от 0,4 до 0,6 мг/кг [99].

Особенности концентрирования многих химических элементов в ГС в существенной мере определяются литологическими и петрографическими особенностями как самих сланцев, так и вмещающих пород, в частности, степенью их известковистости, при этом различные элементы накапливаются в породах по-разному (табл. 23). Например, в Кашпирских

сланцах более высокие концентрации Ag (до 1 мг/кг) фиксировались в конкрециях пирита, нежели во вмещающих породах (0,7 мг/кг) [127]. Для Ge отмечены повышение концентрации в ГС по сравнению с вмещающими породами и увеличение содержания с ростом количества керогена, однако в выделенном керогене он не обнаружен [58]. Для ГС Средней Азии установлена связь Re с сульфидной серой [35].

Таблица 23. Распределение металлов в сланцах волжского яруса Среднего Поволжья, мг/кг на натуральную породу [127]

Металл	Сланцы	Сланцы известковистые	Сланцы известковые	Сланцы сильно известковые
Ванадий	132	109	80	11
Хром	92	73	70	7
Кобальт	13	14	18	13
Никель	96	114	88	22
Медь	50	50	35	9

Какой либо связи между интенсивностью концентрирования химических элементов в ГС и возрастом последних не установлено. Предполагается, что накопление в горючих сланцах U, V, Ni, Cu, Mo связано с хемогенным или сорбционным механизмом их закрепления в органическом веществе. Наличие сорбированных форм нахождения элементов определяет вероятность их повышенного выделения в окружающую среду при сжигании и различных технологических процессах переработки сланцев.

Ресурсы, добыча и использование горючих сланцев

Мировые ресурсы ГС в пересчете на сланцевую смолу составляют 550 млрд. т, две трети которых сосредоточены в уникальных по масштабам месторождениях (с ресурсами более 100 млрд. т) и примерно 16% в крупных месторождениях (с ресурсами в 10-100 млрд. т) [74]. Наиболее значительные сланценосные бассейны и месторождения ГС находятся в Австралии, Болгарии, Бразилии, Германии, Канаде, Казахстане, Китае, Марокко, России, США, Таиланде, Франции, Эстонии. Месторождения ГС открыты также в Австрии, Белоруссии, Великобритании, Венгрии, Израиле, Испании, Италии, Турции, Швеции, ЮАР и в некоторых других странах.

На территории СНГ известно восемь сланценосных провинций, различающихся масштабами сланценосности и своей практической зна-

чимостью: Карпатская (месторождения Сходница, Верхне-Синевидное и др.), Припятская (Туровское, Любанское и др.), Прибалтийская (Ленинградское, Чудово-Бабинское и др.), Волжско-Печорская (Кашпирское, Общесыртовское, Савельевское, Ундорское и др.), Туранская, Прибайкальская, Забайкальская (Романовское и др.), Оленекская (Оленекское, Синско-Майское). На европейском Севере России выделены четыре крупных сланценосных района (Сысольский, Яренгский, Ижемский, Большеземельский). В свое время в пределах территории быв. СССР было выявлено около 300 месторождений горючих сланцев [58]. По оценке ВНИГРИуголь, геологические ресурсы ГС России составляют более 700 млрд. т, или около 34 млрд. т в пересчете на смолу (табл. 24), причем наиболее значимые месторождения сланцев расположены в Ленинградской области (Ленинградское месторождение и др.), в Волжско-Печорской и Оленекской (Оленекский и Синско-Майский бассейны) провинциях [142]. Горючие сланцы России и сопредельных стран имеют как морское, так и пресноводное происхождение, причем первые отличаются наиболее широким распространением [58].

Таблица 24. Геологические ресурсы ГС и сланцевой смолы в России, млрд. т [142]

Бассейны	Ресурсы	
	горючих сланцев	сланцевой смолы
Прибалтийский (российская часть)	10,25	1,39
Тимано-Печерский	4,89	0,35
Вычегодский	58,10	4,59
Центральный	0,06	0,005
Волжский	25,82	2,81
Южно-Уральский	0,05	0,003
Оленекский	380,00	19,00
Синско-Ботомский	220,00	5,50
Иркутская область и Забайкалье	1,12	0,06
Всего	700,29	33,70

Примечание. По оценке В.М. Богомазова и др. [13], ресурсы сланцевой смолы в России составляют около 50,5 млрд. т.

Первое упоминание о промышленном использовании ГС относится к XVII в., когда в 1694 г. в Англии был выдан патент № 330 М. Илу и его коллегам, которые открыли способ извлекать и добывать в больших количествах «из определенного вида камней» деготь, смолу и масло [24]. В России ГС были обнаружены в конце XVII в. в Ухтинском районе Предуралья. О практическом применении горючих сланцев в России в середине XVII в. сообщал Юрий Крижанич [160а]. В 1725 г. впервые описаны ГС из Йыхви (Прибалтика). В 1798 г. В. Энгельгардт путем перегонки получил из них смолу. В 1839 г. Г.П. Гельмерсен (с 1850 г. российский акаде-

мик) доказал пригодность кукерсита для сжигания в печах при винокурении, обжиге известняка и кирпича. В начале XIX в. на территории Прибалтийского сланцевого бассейна развертываются геологические исследования; в 1881 г. ГС выявлены в пределах современной Ленинградской области; в середине XIX в. были открыты месторождения сланцев в Волжском бассейне, которые в 1860-х гг. в небольшом количестве добывались на Кашпирском месторождении. Первые сланцеперегонные промышленные предприятия были построены в Отене (Франция) в 1838 г. и в Шотландии в 1862 г. С этого времени промышленность по добыче и переработке ГС стала развиваться во многих странах, но практически все предприятия имели небольшую мощность (примерно 50-200 т/день). В Австралии горючие сланцы Нового Южного Уэльса интенсивно добывались в 1860-1952 гг. В 1916 г. в Кохтла-Ярве были заложены карьер и шахта для добычи прибалтийских кукерситов, которые использовались в качестве местного топлива. В декабре 1924 г. заработала первая сланцеперегонная фабрика в Эстонии. В начале 1930-х гг. началось новое освоение горючих сланцев Поволжья, а в 1932 г. введен в эксплуатацию Сызранский сланцеперерабатывающий завод (основная продукция - медицинский ихтиол). В 1919 г. приступили к добыче ГС в Волжском сланцевом бассейне, в 1934 г. - на Ленинградском (Гдовском) месторождении. В небольшом количестве ГС добывались в Казахстане (1940-1950-е гг.), где они использовались в качестве бытового топлива. Первый в Китае сланцеперерабатывающий завод начал функционировать в 1930 г. [2, 24, 29, 35, 121, 124].

В разные годы месторождения ГС разрабатывались в Австралии (1940-1952), Бразилии, Великобритании, Венгрии, Германии, Испании (1950-е гг. - 1966), Новой Зеландии, Франции (прекращено в 1957 г.), Швеции (1940-1966), Швейцарии, Шотландии (1862-1962), ЮАР (1935-1962). Наибольший расцвет сланцевой промышленности приходится на годы Второй мировой войны и послевоенное время. Примерно к 1966 г. практически во всех странах, за исключением СССР и Китая, предприятия по добыче и переработке ГС были закрыты. В середине 1980-х гг. в промышленном масштабе ГС добывались в СССР (порядка 33-37 млн. т/год, из которых более 80% приходилось на месторождения Эстонии, примерно 15% - на Ленинградское месторождение и 2-2,5% - на Поволжье) и в КНР (30-50 млн. т/год) [2, 55, 121]. В настоящее время значительная по своим масштабам промышленная добыча ГС ведется главным образом в Китае, России и Эстонии.

Тем не менее в небольших объемах добыча и переработка ГС осуществляется во многих странах мира. К 1982 г. за рубежом существовало более 20 крупных проектов разработки ГС с целью получения из них син-

тетического жидкого топлива, реализация которых должна была дать до 60 млн. т/год сланцевой нефти [117]. В Колорадо (США) компанией «Union Oil» еще в 1983 г. было завершено строительство предприятия по производству сланцевой нефти, которое, однако, так и не приступило к работе [107]. В некоторых странах созданы опытные и промышленные установки по переработке сланцев в синтетическое жидкое топливо [142]. В частности, добыча ГС и их последующая переработка на опытных и опытно-промышленных сланцеперерабатывающих предприятиях осуществляется в Австрии, Бразилии, Германии, Швейцарии, США, где сланцевая смола используется преимущественно для получения топливного и дизельного масла, керосина, бензина. В Австрии и Швейцарии из сланцевых смол налажен также выпуск медицинских препаратов, в Румынии и Израиле ГС используются в качестве энергетического топлива [103]. В Германии, в Доттернхаузене (недалеко от Штутгарта), уже более 50 лет работает предприятие фирмы «Рорбах-цемент», использующее относительно многозольные и высокосернистые швабские ГС (месторождение Вюртенберг) для производства энергии, а на основе зольного остатка - цемента и дорожно-строительных материалов [111]. На заводе организована переработка до 600 т сланца в сутки (200 тыс. т/год). Добыча ГС осуществляется карьерами; завод имеет годовой оборот 100 млн. марок и, как сообщается в литературе [102], основан на применении «безотходной, экологически чистой технологии». В Швеции сланцы месторождения Кварнторн являются источником топливной энергии лишь попутно, а основные целевые продукты их переработки - уран и другие тяжелые металлы [1]. Активную деятельность по организации промышленной разработки сланцевых месторождений и практическому использованию сланцев ведут Австралия, Иордания, Марокко, США и другие страны [74]. В Китае кусковой сланец перерабатывается в шахтных генераторах для получения смолы, используемой далее в качестве топлива. В России проблемами разработки и использования ГС занимаются в Саратовском ГТУ (и его НИИ), Уральском ГТУ, НПП «Сланец», ИГИ Минтопэнерго РФ, ИОХ РАН и в других организациях; осуществлялась межвузовская научно-техническая программа Госкомвуза РФ «Переработка горючих сланцев Поволжья». В последние годы интерес к практическому использованию горючих сланцев собственных месторождений проявляется в Казахстане.

Добыча ГС осуществляется как подземным, так и открытым способами. Подземная механизированная добыча производится с применением главным образом камерно-столбовой системы, в меньших масштабах - с камер-лавами, а в отдельных случаях - длинными столбами с отработкой их спаренными лавами. Открытая добыча осуществляется по бестранс-

портным схемам. В настоящее время единственным промышленным агрегатом, выдержавшим испытание временем, остается генератор для переработки крупнокускового сланца. Мелкозернистый сланец может перерабатываться на установках с твердым зольным теплоносителем (УТТ). Недостатками этого метода являются необходимость использования сложной аппаратуры и высокое содержание минеральных примесей в тяжелых фракциях смолы [106]. В последние годы особое внимание уделяется очень перспективному с многих точек зрения способу переработки ГС путем перегонки их на месте залегания.

Крупнейшим мировым районом сланцедобывающей и сланцеперерабатывающей промышленности является Прибалтийский сланцевый бассейн, расположенный в пределах Эстонии, Ленинградской, Псковской и Новгородской областей России. Его площадь - 60 тыс. км^2. В западной части бассейна находятся значительные по запасам Эстонское и Тапаское месторождения кукерситов, на востоке - Ленинградское, на юго-востоке - Веймарнское и Чудово-Бабинское месторождения, имеющие ограниченное промышленное значение. Здесь, прежде всего в Эстонии, было сосредоточено около 97% действующих в свое время шахт и 84% карьеров быв. СССР. Площадь развития сланценосности, имеющей промышленное значение, составляет 5,5 тыс. км^2. Основные центры - гг. Кохтла-Ярве, Сланцы, Нарва. В Эстонии известно также крупное месторождение низкокалорийных диктионемовых сланцев.

В середине 1980-х гг. на Эстонском месторождении добыча ГС осуществлялась на 7 шахтах и 4 разрезах (мощностью 14,93 млн. т/год и 16,8 млн. т/год соответственно) [56]. Качество товарных сланцев: влажность 10-13%, зольность 39-52%, содержание серы 1,4-1,8%, удельная теплота сгорания 10,9-17,3 МДж/кг. Тогда в Эстонии 27% добываемого сланца (в пересчете на условное топливо) использовалось для переработки в смолу и газ, а 73% - сжигалось на электростанциях для выработки электроэнергии [106]. Основными потребителями являлись Эстонская ГРЭС (8 блоков с единичной мощностью 200 МВт), ТЭЦ в Кохтла-Ярве и Ахтме, цементный завод в г. Кунда, а также сланцехимические комбинаты в гг. Кивиыли и Кохтла-Ярве (здесь с 1981 г. начал функционировать сланцевый генератор «Кивитер производительностью 1000 т сланца в сутки, предназначенный для переработки кускового сланца главным образом в смолу [151]). Сланцевая смола использовалась в самых разнообразных целях (табл. 25). Кроме того, попутно добывались карбонатные породы; зола сланцев использовалась в производстве стройматериалов (высокомарочные цементы, материал для автоклавных силикатобетонных изделий) и в сельском хозяйстве в качестве известкового удобрения (в начале 1980-х гг. более 3 млн. т ежегодно [106]). В 1997 г. ПО «Слан-

цехим» в Кохтла-Ярве было приватизировано и переименовано в АО «Кивитер». В декабре 1998 г., после экономического кризиса, оно было признано банкротом и обрело новых хозяев - его владельцем стало АО «Виру Кеемия» из Таллина. Уже в январе-мае 1999 г. на этом сланцехимическом заводе было произведено 22 тыс. т сланцевого масла (за тот же период 1998 г. - 39 тыс. т) [63]. В настоящее время на сланцевых предприятиях Эстонии вырабатывается более 70 видов продуктов, а по недавним сообщениям эта отрасль стала высокорентабельной [103].

Таблица 25. Производство сланцевой смолы и продуктов из нее в Эстонии, 1980 г. [106]

Продукты	Объем, тыс. т
Всего смолы	680
Масло сланцевое топливное	215
Масло для пропитки древесины	165
Химико-мелиоративный препарат «Нэрозин»	130,8
Битумно-кукерсольная мастика «кукерсоль»	71,3
	42,6
Кокс смоляной	23,8
Мастики БЛК, МСУ, МСА	4,6
Дубитель сланцевый 12	2,2
Алкилрезорцины	6,3
Клеевые смолы	15,1
Смягчители для регенерации резины	2,6

В середине 1980-х гг. на Ленинградском месторождении добыча ГС осуществлялась на 3 шахтах мощностью 5,2 млн. т/год; на Кашпирском - на 2 шахтах мощностью 0,82 млн. т/год [56, 137]. На первом месторождении объединением «Ленинградсланец» разрабатывался один пласт (4 слоя сланца разделены прослоями известняков); средняя зольность добываемого сланца 52%, содержание серы 1,2%, удельная теплота сгорания 10,89 МДж/кг, выход смолы 22%. По информации на начало 1995 г. [11] на АО «Ленинградсланец» добывалось 3,301 млн. т сланца, 340 тыс. $м^3$ щебня, а также функционировали сопутствующие производства: литье стальное (70 т), литье чугунное (178 т), литье цветное (73 т), производство запчастей к горно-шахтному оборудованию, изготовление мебели, пиломатериалов, металлоконструкций. Основными потребителями сланца Ленинградского месторождения являются Прибалтийская ГРЭС (8 турбогенераторов с единичной мощностью 100 МВт и 4 блока мощностью по 200 МВт), Сланцевский сланцеперерабатывающий завод, а также ТЭЦ и цементный завод в г. Сланцы.

Приволжские сланцы (Волжско-Печорская сланценосная провинция) разбросаны на огромной территории (Ульяновск - Саратов - Уральск), площадь которой составляет около 1000 $км^2$. Наиболее полно изучены месторождения Поволжья и Общего Сырта (в Саратовской, Самарской и Оренбургской обл.) (табл. 26).

Таблица 26. Качественная характеристика сланцев двух крупнейших месторождений Поволжья [114]

Пласт	Мощность пласта, м	Теплота сгорания, кДж/кг	Зола прокаливания, %	Органическое вещество, %	Сера общая, %	Выход смолы, %
Перелюбское месторождение						
I	1,07	12529	46,0	37,4	5,0	18,9
II	1,3	8389	65,9	26,8	3,3	10,8
III	1,4	9224	63,9	27,2	3,7	11,5
IV	0,8	12148	56,7	36,4	3,8	15,9
Коцебинское месторождение						
I	0,94	12034	49,0	35,6	6,0	16,7
II	1,14	8535	66,8	25,6	3,6	10,6
III	2,6	10884	54,2	33,5	3,7	14,4
IV	1,5	10984	55,7	33,6	4,0	13,6

В пределах Перелюбинского, Озинского, Краснопартизанского и Пугачевского районов Саратовской области расположено 4 крупных месторождения ГС, занесенных в государственный кадастр. Наибольший опыт использования сланцев Поволжья ограничивается в основном Кашпирским месторождением (Самарская область), где разрабатывались 2 сближенных пласта сланца с прослоями глин; средняя зольность добываемого сланца 64%, содержание серы 4-8%, удельная теплота сгорания 8,16 МДж/кг, выход смолы 11%. При добыче шахтным способом ГС использовались в качестве топлива на Сызранской ТЭЦ (1949-1991 гг.) и технологического сырья на Сызранском сланцеперерабатывающем заводе (в год около 5 тыс. т смолы, которую применяли для изготовления продуктов нетопливного характера: пластификаторов, фармпрепаратов, ихтиола [151]). В середине 1980-х гг. ежегодно около 1 млн. т ГС сжигалось в топках Сызранской ТЭЦ и до 60 тыс. т перерабатывалось на сланцеперерабатывающем заводе [49]. В период с 1937 по 1957 г. сланец, добываемый шахтным способом в пос. Горный и Озинки (Самарская обл.; месторождения Савельевское и Озинское), использовался в качестве топлива на Саратовской ТЭЦ-1 [102]. В 1957 г. сжигание ГС здесь прекращено (в связи с переходом на природный газ), а шахты в пос. Озинки и Горный закрыты.

Сейчас единственным потребителем ГС в Поволжье остается Сызранский СПЗ, где в течение многих лет их перерабатывалось (на устаревшем оборудовании и по устаревшей технологии) не более 50 тыс. т/год. Завод производит ограниченный ассортимент продукции: ихтиол, натрий-ихтиол, мягчители, пластификаторы. Побочные продукты термической переработки ГС и пустая порода от добычи практически не используются. По информации на начало 1996 г. добыча сланцев на шахте

«Кашпирская» составляла всего лишь 9,466 тыс. т [10]. Одновременно с ГС здесь же попутно добывалась битуминозная глина, залегающая в «ложной» кровле пласта сланца [59]. Объем добычи ее составлял около половины общего объема извлекаемой горной массы. Значительная часть глины направляется в отвал, что (с учетом добычи) увеличивает производственные затраты и соответственно себестоимость сланца (почти в 2 раза). Тем не менее, есть сведения, что ряд предприятий Самарской и Пензенской областей, использующих в качестве исходного сырья добываемый сланец, битуминозную глину текущей добычи и перегоревшую породу из отвалов Кашпирской шахты, в конце 1980-х гг. работали рентабельно. Интересно отметить, что еще в 1949 г. более 1000 т волжского сланца были успешно переработаны в Германии путем газификации под давлением на оборудовании фирмы Лурги (с получением высококалорийного газа и чистой смолы) [114]. Основные показатели добычи ГС в трех сланцевых районах быв. СССР приведены в табл. 27.

Таблица 27. Добыча горючих сланцев в быв. СССР [143]

Показатели	Разрабатываемые месторождения		
	Эстонское	Ленинградское	Кашпирское
Глубина залегания, м	0-145	45-120	140-250
Форма залежи	Пластовая	Пластовая	Пластовая
Крепость по Протодьяконову	1-8	1-8	2-7
Вид горных работ: подземный (П), открытый (О)	П, О	П	П
Глубина горных работ, м	30-60	80-120	30-240
Коэффициент вскрыши, $м^3/т$	до 14	-	-
Эксплуатационные потери, %	20,3	20,4	40,0
Типичное предприятие	Шахта «Эстония», разрез «Октябрьский»	Шахта «Ленинградская»	Шахта «Кашпирская»

В настоящее время в мире в промышленном масштабе применяется только кусковой сланец. Сланцевая мелочь используется для энергетических целей. Проблема термической переработки мелкозернистого сланца технологически все еще не решена. В общем случае ГС служат источником получения более 60 наименований химической продукции, используемой в различных отраслях и получаемой на базе основных продуктов переработки сланцев - газа, смолы, пирогенной воды и твердого остатка. Широкое применение могут найти отходы добычи и переработки горючих сланцев (табл. 28). В свое время в СССР для выработки электроэнергии расходовалось 75% всех добываемых ГС. В середине 1980-х гг. Прибалтийская и Эстонская ГРЭС потребляли около 20 млн. т ГС в год [55]. Применение прямого сжигания сланца в топках электростанций ос-

воено в Прибалтийском бассейне (Прибалтийская и Эстонская ГРЭС, а также ряд мелких электростанций); на сланцах Кашпирского месторождения функционируют Сызранская ТЭЦ и ТЭЦ, входящая в дочернее общество Сызранского сланцеперерабатывающего завода «Кашпирская шахта» [12].

Таблица 28. Основная продукция, получаемая из горючих сланцев, отходов их добычи, переработки и использования [15, 35, 50, 64, 80, 84, 86, 102, 109, 121]

Отрасль	Продукция
Топливно-энергетическая	Газ, масло топливное, масло дизельное, бензин, масло для пропитки древесины, битум, керосин, мазут, масло дорожное, мягчители, крепители, смазочные масла, присадки к жидкому топливу
Сланцехимическая	Бензол, толуол, сольвент, лаки, клеи, компаунды, герметики, абсорбент, сера техническая, кислоты, растворители, дубители, красители, мастики, пигменты, цветная глазурь, типографские краски, сульфанол, пластификаторы, пастель художественная, маркировочные карандаши, смазочные материалы, пиротехнические составы, химическая сварка и др.
Пластполимерная и резинотехническая	Автомоноблоки, облицовочные плиты, линолеум, искусственные кожи, мягчители резины, детали автомашин и т. д.
Медицинских препаратов	Ихтиол, натрий-ихтиол, сульфихтон, альбихтол
Строительных материалов	Цемент, известь, минеральная вата, облицовочные материалы, щебень для строительных работ, изделия каменного литья, наполнители бетона, бетоны тяжелые и легкие, гидроизоляционные покрытия, асфальтобетон, черепица, керамика, прессматериалы, шлаковые стекла и шлакоситаллы, строительный битум
Сельскохозяйственных препаратов	Гербициды, карбамид, нэрозин, стимуляторы роста растений, известковая мука, консерванты для силоса и др.
Неметаллическая	Глинозем, кальцинированная сода, фосфор, серная кислота, сульфаты калия, натрия и магния
Редкометальная	Ванадий, германий, кобальт, молибден, никель, уран, барий

Как уже говорилось, в России в г. Сланцы и г. Сызрани действуют сланцеперерабатывающие предприятия. Переработка ГС осуществляется полукоксованием в шахтных генераторах с целью получения сланцевой смолы и водо-растворимых фенолов и коксованием в камерных печах для производства бытового газа. Смола используется как жидкое топливо, для производства электродного кокса, как компонент шпалопропиточного масла и др. Фенолы идут на производство синтетических дубителей, клея, лаков, мастик, модификаторов резины, тампонажных составов и др. По имеющейся на начало 1996 г. информации [11], основной продукцией завода «Сланцы» (г. Сланцы) являлись: кокс нефтяной и сланцевый (1,335 млн. т), смолы нефтеполимерные (3,764 тыс. т), бензол (1,739 тыс. т), сольвент (6,346 тыс. т), толуол (16 т), синтетические дубильные экстрак-

ты (12 т), товары бытовой химии (177 т), автокосметика (177 т). На предприятии работало более 2000 тыс. человек. Главной продукцией сланцеперерабатывающего завода в г. Сызрани были синтетические моющие средства (до 290 т) и медикаменты (около 56 т).

Твердые отходы переработки ГС (зола, сланцевый полукокс и кокс) могут использоваться и отчасти уже используются в промышленности строительных материалов для производства минеральной ваты, сланцезольного высокомарочного портландцемента (из тонких фракций золы-уноса), силикатного кирпича (из смешанных фракций золы), автоклавных изделий из тяжелого сланцезольного бетона и газозолобетона, а также (как вяжущее средство) при строительстве асфальтобетонных покрытий шоссейных дорог (при содержаниях в золе свободного оксида кальция не менее 14%). На золе гдовских сланцев более 50 лет работает кирпичный завод, из продукции которого построено свыше 70% жилых и промышленных зданий г. Сланцы. Около 30 лет успешно эксплуатировался Кашпирский завод сланцезольного кирпича, основным поставщиком золы для которого являлась Сызранская ТЭЦ (около 800 тыс. т в год). Карбонатные отходы добычи и обогащения ГС применялись для производства строительного щебня, породные отходы обогащения эстонских сланцев - для отсыпки дорог, для планировки местности, засыпки оврагов, низин, забутовки котлованов при строительстве; вскрышные породы на сланцевых разрезах - для рекультивации нарушенных горными работами земель. В свое время сланцевая зола широко использовалась для известкования почв [59] и в качестве комплексного органоминерального удобрения [113]. Например, в середине 1980-х гг. в Эстонии при известковании широко распространенных в республике кислых почв (до 40% всех пахотных земель) ежегодно вносилось до 3 млн. т золы горючих сланцев на 330 тыс. га сельскохозяйственных угодий, что, в частности, давало повышение урожайности зерновых в среднем на 3 ц/га [106]. Зола сланцевых электростанций использовалась для этих же целей в хозяйствах Латвии, Литвы, Белоруссии [34].

Современные тенденции в использовании ГС направлены на их комплексную переработку на основе малоотходных технологий. В перспективе, термическая переработка ГС (полукоксованием, термическим растворением, скоростным пиролизом, газификацией под атмосферным и повышенным давлением) позволит получать ряд продуктов топливного назначения, различные химикаты, стройматериалы [48, 49]. Например, термической переработкой ГС в условиях полукоксования (450-550°C) получают смолу (10-30%), газовый бензин (1,0-1,5%), пирогенетическую воду и горючие газы с высокой теплотой сгорания [3]. Смола полукоксования кукерситов содержит 20-25% фенолов (преимущественно высоко-

кипящих), а также парафиновые, алифатические, нафтеновые и ароматические углеводороды. Смола полукоксования приволжских ГС отличается высоким содержанием S-органических соединений - тиофена, бензтиофена и др.; применяется она для приготовления ихтиола.

Промышленная ценность некоторых сланцевых месторождений возрастает в том случае, если по площади они совмещаются с залежами других полезных ископаемых (уголь, торф, фосфориты, сырье для производства алюминия и карбоната натрия и др.). Горючие сланцы могут оказаться также источником попутного получения серы и серной кислоты. На месторождении Анина (Румыния) отходы обогащения сланцев, содержащие сидерит, предполагалось использовать в качестве сырья для металлургии [122]. Из попутно добываемых известняков Ленинградского месторождения ежегодно производилось около 1 млрд. $м^3$ строительного щебня [137]. По прежнему существуют проекты попутного получения из ГС химических элементов (U, Mo, V, Re, Ge, Ni и др.) [74]. В частности, опыт получения из ГС таких компонентов имеется в Швеции. В Институте химии АН Эстонии разработана технология гидрометаллургического обогащения диктионемовых сланцев и продуктов их переработки, позволяющая извлекать из них 61,2% молибдена, 88% урана, 49,6% никеля и 40,5% ванадия. При обогащении диктионемовых аргиллитов месторождений Маарду и Тоолсе в Эстонии гидроциклонированием удалось извлечь около 70-75% редких металлов [143]. Есть примеры успешного применения биотехнологического метода обогащения для извлечения попутных металлов из ГС. Считается, что кучное выщелачивание является наиболее простым и относительно дешевым способом извлечения урана из горючих сланцев.

В общем случае можно говорить о трех основных направления использования (переработки) ГС [74, 106]: 1) полукоксование для получения жидкого топлива и химического сырья (прежде всего, сланцевой смолы, из которой при дальнейшей переработке могут быть получены топливные и химические продукты); 2) высокотемпературная переработка для получения сланцевого газа (энергетического газа и синтез-газа) и попутных жидких сланцесмоляных продуктов; 3) прямое сжигание сланца в котельных установках для выработки тепло- и электроэнергии. Особое внимание обращается на развитие комплексной энерготехнологической схеме переработки ГС, основанных на совмещении установок по термической переработке с котлоагрегатами, комплексной энергоклинкерной схеме - совмещению процесса сжигания сланца с получением цемента; производству концентрата керогена и на его основе различной продукции; извлечению ценных попутных химических элементов, а также использованию коксозольных остатков сжигания и термической переработки для производства вяжущих

и строительных материалов, в сельском хозяйстве. Методы гидрогенизации и термического растворения пока не вышли из стадии опытных работ и пригодны в условиях выделения концентрата керогена. Полукоксование и газификацию можно проводить в наземных установках, или, при наличии мощных пластов, во внутрипластовом генераторе. Газификация ГС целесообразна при использовании высокосернистых и бедных глинистых сланцев. Прямое сжигание в пылевидной форме или в кипящем слое наиболее эффективно при переработке карбонатных сланцев, когда в процессе горения достигается связывание сернистого газа известью или окисью магния. В перспективе одним из наиболее важных направлений переработки ГС является получение из них жидкого, в первую очередь моторного, топлива. При этом комплексное использование ГС вкупе с разработкой сопутствующих им залежей полезных ископаемых есть, безусловно, единственным путем, позволяющий повысить технико-экономические показатели их добычи и последующей переработки, приблизить время освоения новых месторождений и заметно снизить негативные воздействия этой отрасли промышленности на окружающую среду.

Техногенные преобразования окружающей среды в сланцевых районах

Проблемы изменения окружающей среды в сланцевых районах во многом усугубляются тем, что наиболее перспективными для промышленного освоения являются крупные месторождения, запасы которых исчисляются миллиардами тонн и на базе которых возможна организация крупной сланцевой промышленности. Как правило, в таких случаях негативное воздействие сланцедобывающих и сланцеперерабатывающих предприятий на среду обитания приобретает региональные масштабы. Например, в северо-восточной («сланцевой») Эстонии в начале 1990-х гг. в атмосферу ежегодно выбрасывалось около 200 тыс. т твердых и примерно столько же газообразных веществ, около 90% из которых приходилось на долю электростанций, работающих на горючем сланце [40]. Выбросы в атмосферу завода «Сланцы» (г. Сланцы) в 1995 г. составили 12,1 тыс. т, что соответствовало 4,8% общих выбросов по Ленинградской области [152]. Объем сточных вод, сбрасываемых АО «Ленинградсланец» и заводом «Сланцы», в том же году достигал 22,6 млн. м^3 и 13,3 млн. м^3 соответственно (или соответственно 5,7% и 3,3% от общего сброса в области). Сланцевая пыль в Эстонии распространяется на десятки километров и охватывает районы, где проживает около 10% населения республики [17]. В

г. Кохтла-Ярве наблюдались превышения ПДК (максимально разовой) по пыли в 9,5 раза [43]. Выбросы Сызранской ТЭЦ, работающей на горючих сланцах, составляют около 10% в общегородском выбросе всех вредных веществ в атмосферу. Немаловажным является тот факт, что крупные месторождения горючих сланцев Поволжья расположены в районах интенсивного развития сельского хозяйства (особенно, земледелия). Это, безусловно, будет сдерживать их возможное активное освоение в будущем.

Общие особенности преобразования окружающей среды

Добыча, переработка и использование ГС приводит к существенному нарушению естественного состояния окружающей среды в районах расположения промышленных предприятий. Это сопровождается значительными механическими нарушениями территорий, образованием значительных объемов отходов, загрязнением окружающей среды химическими элементами и их соединениями (табл. 29).

Наиболее важными изменениями окружающей среды в районах добычи ГС являются [30, 67, 87-90, 92, 93]:

- нарушение естественной структуры и залегания коренных пород и рыхлых отложений;
- изменения ландшафта в целом и его компонентов (форм рельефа, гидросети, почвенного слоя, растительности и др.);
- гидрогеологические изменения (истощение запасов, нарушение режима подземных и грунтовых вод и др.);
- активизация экзогенных процессов, обусловленная горными работами и водоотведением (гравитационная просадка кровли подземных выработок, медленная осадка уплотняющихся карьерных отвалов, других отходов и др.);
- интенсификация геохимических процессов и явлений, обусловливающая загрязнение окружающей среды и ее компонентов химическими элементами, органическими и неорганическими соединениями.

Добыча горючих сланцев сопровождается извлечением пород кровли и межпластовых прослоев промышленного пласта, причем соотношение горючие сланцы/пустые породы часто составляет 1:1 или даже 1:2 [35] (табл. 30). По удельной землеемкости добыча горючих сланцев открытым способом значительно превышает открытую добычу железной руды (в 8-9 раз) и угля (в 5-6 раз); при подземном способе указанные показатели практически равны [118].

Таблица 29. Источники загрязнения при добыче и переработке ГС [31]

Источники загрязнения	Загрязняющие вещества
Прямые источники загрязнения	
Осушение шахт и участков, где осуществляется перегонка ГС	Натрий, вещества, увеличивающие химическое потребление кислорода, сероуглерод, фториды, бор, сульфиды
Перегонка ГС	
Вода, отделяемая от сырого сланцевого масла	Карбонат аммония, натрий, сульфаты, роданиды, хлориды, растворенные или взвешенные органические соединения (карболовые кислоты, амины, органические кислоты, углеводороды, меркаптаны и др.), в меньшей степени кальций, магний, сульфиды, микроэлементы (ртуть, селен, мышьяк), взвешенные тонкие фракции сланцев
Образование конденсата в процессе перегонки ГС	Аммиак, карбонаты, незначительное количество органических веществ и серосодержащих соединений
Обогащение ГС	
Маслянистая охлаждающая вода Технологическая вода Отработанные щелочи Сточные воды, не содержащие нефтяных фракций	Аммиак, бикарбонаты, сульфиды, фенолы, растворенные неорганические вещества, масла и жиры
Спуск охлаждающей воды и воды из нагревательных систем	Растворенные неорганические вещества, коррозионно-опасные соединения (например, шестивалентный хром)
Обработка неочищенной воды Химический отстой Возвратная вода Вода из цеолитных умягчителей Санитарно-гигиенические сточные воды Бытовые стоки	Вода с высоким содержанием солей кальция и магния, а также других растворенных солей
Косвенные источники загрязнения	
Выщелачивание ГС, подвергшихся перегонке	Натрий, магний, сульфаты, хлориды, фториды, небольшое количество органических веществ и микроэлементов
Выщелачивание и/или поверхностный сток	
Поверхностный сток и эрозия в процессе освоения и эксплуатации месторождений	Наносы, растворенные неорганические вещества
Горные работы и транспорт	То же самое

Таблица 30. Выход сырья и продуктов при добыче ГС, % [121]

Сырье и продукты	Шахта Эстония	Шахта Ленинградская
Исходная горная масса	100	100
Продукты и отходы обогащения:		
Концентрат	23	17
Отсев	39,5	39
Шлам	2	2,5
Известковая порода	35,5	41,5

В общем случае открытый способ разработки характеризуется сравнительно высокой производительностью труда и безопасностью, низкими производственными затратами и малыми потерями ГС в недрах [45]. Указанные потери составляют в среднем около 13% против 30% при подземной добыче [121]. В Прибалтике на действующих разрезах применялась бестранспортная система разработки, причем на 3-х разрезах выемка велась селективно. Тем не менее при разработке месторождений ГС открытым способом уничтожается почвенный слой, нарушается первоначальная структура толщи вскрышных пород, создается специфический «лунный» ландшафт, естественное восстановление которого требует сотен лет (или вообще практически невозможно), нарушается гидрогеологический и гидрохимический режимы поверхностных, грунтовых и подземных вод, загрязняется атмосфера.

Масштабы механического нарушения территории в сланцевых районах могут быть очень велики. Так, на Эстонском месторождении ГС площадь земель, нарушенных открытыми горными работами, достигает 10 тыс. га, подземными работами - 15 тыс. га. Согласно прогнозам, к 2030 г. эти площади должны были возрасти практически вдвое [44]. Площадь нарушения увеличивается также за счет отсыпки отвалов обогатительных фабрик, золы электростанций и коксозольного остатка сланцехимических заводов. В Прибалтийском сланцевом бассейне суммарный объем скопившейся карбонатной породы в отвалах составляет свыше 50 млн. м^3, площадь отвалов - сотни гектар. На 1 т товарного сланца, добываемого в Эстонии, приходится около 0,5-0,6 т породных отходов, которые складируются в плоские породные отвалы. В середине 1980-х гг. на объединении «Эстонсланец» существовало более 30 отвалов, из которых 11 являлись конусообразными, а остальные плоскими или переформированными из конусообразных в плоские [88]. Есть сведения [130], что к концу 1980-х гг. в Эстонии было рекультивировано 80% отработанных земель. Тем не менее, только в плоских отвалах Эстонского месторождения на начало 1984 г. г. находилось более 80 млн. т породных отходов, причем ежегодно дополнительно складировалось более 14 млн. м^3 [65]. Темпы нарушения земной поверхности открытыми горными разработками в Эстонии

составляли 400 га/год; в основном это были леса и болота, доля сельскохозяйственных земель составляла не более 5 га [67]. Всего сланцевыми разрезами к 1985 г. было нарушено около 8000 га земли, из них рекультивации под лесные культуры подверглось 6700 га.

При подземном способе добычи ГС основными видами нарушений являются деформация земной поверхности, нарушение гидрогеологического режима и загрязнением окружающей среды отходами производства. Обычно характер и степень нарушенности земной поверхности зависят от применяемой системы разработки, способа управления кровлей, глубины залегания и мощности полезного пласта, размеров выемочного столба [67, 108]. В Эстонии, например, применяли столбовые системы разработки длинными забоями с обрушением покрывающих пород в выработанном пространстве (без закладки его) и камерная система разработки с поддержанием покрывающих пород на целиках [108, 130]. Камеры со столбчатыми целиками давали в Эстонии 74% добычи ГС; камеры-лавы на Ленинградском месторождении - 65% [45].

В зависимости от способа управления кровлей все варианты подземной технологии добычи можно разделить на две категории: с временным поддержанием и с обрушением (посадкой) кровли [108]. В первом случае (основной вариант камерной системы разработки) во время проведения горных работ покрывающие породы держатся на целиках. В это время происходит постепенный дренаж водоносных горизонтов, наблюдаются незначительные (на несколько сантиметров) опускания земной поверхности. По окончании работ в большинстве случаев (около 90% блоков) покрывающая толща зависает на неопределенное время. Все территории, отработанные с применением камерной системы разработки, считаются квазиустойчивыми. При осуществлении добычи с обрушением кровли (камерная система разработки с принудительной посадкой кровли, ручные, механизированные и комбайновые лавы) опускание кровли и земной поверхности происходит уже во время ведения работ. Обычно величина опускания составляет 1-2 м. Обрушенная покрывающая толща и остатки пласта сланца теряют монолитность, в связи с чем резко изменяется их фильтрационная способность, и в первое время происходит интенсивный дренаж поверхностных и подземных вод. Однако приток поверхностных вод в горные выработки постоянно убывает. В начале 1980-х гг. на Эстонском месторождении прибавление территорий первого типа составляло около 3,6 км^2 в год (60% территории, отработанной шахтами за год), 2-го типа - около 2,5 км^2. Независимо от применяемой технологии добычи отработанные шахты в конечном счете превращаются в подземные резервуары воды, отличающейся повышенной жесткостью. В частности, объем такой воды в 4-х закрытых шахтах центральных районов Эс-

тонского месторождения оценивается в 20-25 млн. $м^3$. Площадь затопленных горных выработок составляет 4870 га [87].

Размеры выемочных столбов (или полублоков при камерной системе разработки) колеблются в пределах 600-700 x 100-200 м. Мощность покрывающих пород составляет 40-100 м, а чаще всего 13-70 м. В случае применения технологий с обрушением кровли непосредственно после горных работ отрицательные явления обнаруживаются в короткое время в виде прогибов или мульд оседания. Коэффициент оседания земной поверхности, как правило, составляет 0,65, величина оседания 0,8-2,0 м, наклон земной поверхности в мульдах достигает $4\text{-}10^{o}$ [132]. В таком состоянии находится порядка 70% подработанных шахтами земель в северо-восточной Эстонии. В середине 1980-х гг. в районе объединения «Эстонсланец» общая площадь земель, подработанных подземными горными выработками, составляла 18130 га [88]. Большая часть из них была занята сельскохозяйственными и лесными угодьями; меньшая часть захватывала южный жилой массив г. Кохтла-Ярве. На отдельных участках отмечалось уничтожение («вымокание») леса из-за образования заболоченности после посадки кровли.

При камерных системах разработки подработанная породная толща оставляется на длительное время на опорных целиках, обеспечивающих безопасные условия работы в течение отработки одного выемочного столба (согласно требованиям, около 2 лет). После этого срока нет гарантии устойчивости этих целиков и соответственно земной поверхности. В северо-восточной Эстонии около 30% от всей подработанной шахтами площади находится в таком квазиустойчивом состоянии [130]. По оценкам авторов цитируемой работы, темпы самопроизвольного обрушения составляют около 4% от ежегодного прироста указанных площадей. Ситуация, сложившаяся в северных и северо-восточных районах Эстонии осложняется еще тем, что в этих районах активно разрабатывались залежи фосфоритов (Маардуский карьер и др.), а также месторождения строительного песка и песчано-гравийной смеси, строительных, цементных и технологических глин, торфа [44].

В районе шахты «Кашпирская» фиксируется процесс пучения почвы (грунтов), проявляющийся почти повсеместно [38]. По характеру и масштабу проявления выделяют 4 вида нарушения устойчивости почвогрунтов капитальными и подготовительными выработками: 1) если глины залегают небольшим слоем на сланце и увлажняются шахтными водами, то наблюдается размокание глин грунтов с образованием тиксотропных ям под шпалами рельсовых путей; 2) разрушение сланцевого слоя, залегающего неполной мощностью в грунтах, под влиянием набухания нижележащих глин, увлажненных водами, проникающими по трещинам;

3) пучение глин с формированием вала выпирания в виде треугольной призмы высотой 50-70 см, проявляющееся на участках сопряжения выработок, или при приближении фронта очистных работ на участках недостаточного увлажнения; 4) пучение слоистых грунтов выработок, сложенных глинистыми или сланцевыми слоями, с формированием вала выпирания в виде трапециевидной призмы высотой 0,5-27 м. Этот вид пучения вовлекает большие объемы глин и сланца, находящихся под влиянием шахтных вод.

Обводненность горных выработок на сланцевых месторождениях часто формируется в основном за счет водоносных горизонтов в продуктивной толще. Средний водоприток, например, в шахту № 3 Кашпирского месторождения составляет 35 $м^3$/час, а максимальный - 52 $м^3$/час [38]. Еще более значима обводненность шахт и разрезов Прибалтийского бассейна (табл. 31). Эстонское и Ленинградское месторождения отличались наибольшей обводненностью среди месторождений твердого топлива быв. СССР. Коэффициент водообильности действующих шахт и разрезов, представляющий объем откачиваемых насосами воды из горных выработок на 1 т добытого сланца, колеблется в очень широких пределах - от 2 до 40 $м^3$/т, причем на Ленинградском месторождении он составляет 4-8, на Кашпирском - 2-14,7 [87]. На эстонских шахтах и разрезах основными источниками обводненности являются поверхностные и часть подземных вод ордовикского комплекса, расположенных выше и ниже промпласта. Приток воды в горные выработки зависит от глубины и площади разработок, сезона года и характеризуются двумя максимумами (весной и осенью) и двумя минимумами (зимой и летом). Среднесуточные осенние максимумы обычно ниже летних, а летние минимумы выше зимних [87]. Притоки в шахты Ленинградского месторождения определяются площадью выработок и прорывами воды в выработки. Зависимость притоков воды от глубины разработок и сезонов здесь практически не проявляется. Поступление воды в шахты и разрезы, при определенных условиях, вызывает оползни, обрушения, прорывы плавунов и подземных вод, пучение и другие горно-геологические явления. Для осушения шахт и разрезов создаются сложные системы водоотлива (табл. 32). Защита шахт и разрезов от воды осуществляется также путем отвода поверхностных вод и применения дренажных систем для перехвата подземных вод на пути их движения в выработки (дренаж поверхностный, подземный и комбинированный).

Таблица 31. Водоприток в шахты и разрезы Прибалтийского бассейна, $м^3$/час [90]

Водоприток	Шахты	Разрезы
Минимальный	800	400
Максимальный	8120	7080
Средневзвешенный	2650	1590

Таблица 32. Характеристика водоотлива сланцевых шахт и разрезов [87]

Шахта, разрез	Количество насосных станций (насосов)	Суммарная производительность наносов, $м^3$/год	Средний приток воды, $м^3$/час	Длина поверхностных водоотводных каналов, км	Количество подземных водосбор-ников (их общая емкость, $м^3$)
Ахтме	4 (25)	28540	2440	13	4 (9100)
Виру	2 (7)	12000	1300	22	3 (10500)
Кивиыли	3 (28)	33600	3300	7	4 (3600)
Кохтла	4 (16)	23850	2260	10	4 (9750)
Сомпа	6 (26)	29100	3770	20	6 (12380)
Таммику	6 (38)	56130	2990	16	6 (7300)
Эстония	8 (27)	25850	3160	35	8 (22000)
Вивиконд	3 (5)	4800	1170	15	3 (5200)
Нарвский	5 (10)	12000	680	12	5 (7000)
Октябрь-ский	7 (12)	11600	2970	18	5 (5200)
Сиргала	7 (12)	13800	1540	13	5 (4000)

Объемы отводимых сточных вод на крупных эксплуатируемых месторождениях достаточно велики. В 1983 г. на объединении «Эстонсланец» общий объем шахтных и карьерных вод составлял около 216 млн. $м^3$ (к 1989 г. - около 250-270 млн. $м^3$); в поверхностные водотоки сбрасывалось 211 млн. $м^3$, из них 145 млн. $м^3$ относилось к категории нормативно-очищенных, 43 млн. $м^3$ - к условно чистым, 23 млн. $м^3$ - к загрязненным [88, 89]. На каждую добытую тонну ГС из горных выработок откачивают до 8-10 $м^3$ воды, что приводит к истощению водоносных горизонтов в кровле промышленного пласта и загрязнению подземных вод. Откачка шахтных и карьерных вод обусловливает осушение местности, приводит к понижению уровня грунтовых вод, вызывает истощение подземных водоносных горизонтов, общее изменение гидрогеологических условий на территории разрабатываемых месторождений, которые проявляются в следующем [87]. Ежегодное увеличение площади отработанных горных выработок на сланцевых шахтах и разрезах вызывает снижение уровня подземных вод от 0,5 до 2,0 м и более. Уровни подземных вод подвержены также сезонным колебаниям, амплитуда которых составляет 8-17 м (Л.А. Савицкий, 1976). В результате истощения водоносных горизонтов формируются депрессионные воронки. Их размеры обычно в 3-10 и более раз превышает площадь непосредственно осушенной территории, а радиус воронок достигает 10-20 км (Л.А. Савицкий, 1976). Например, на Эстонском месторождении ГС радиус депрессионной воронки составляет 20-40 км. В сланцедобывающих районах наблюдается нарушение режима питания малых рек, озер и подземных горизонтов, что связано с образованием указанных выше депрессионных воронок, обусловливающих из-

менения направления движения потоков подземных вод (обычно к центру воронки). Наличие воронки и снижение уровня подземных вод часто приводят к росту инфильтрации рек и озер на участках, расположенных в зоне воронок. В конечном счете происходит деформация поверхности и образование мульд оседания, провалов и других нарушений, включая осушение почвы на территории распространения депрессионной воронки.

Нормативно-чистые воды образуются в тех частях шахт и карьеров, где не ведутся горные работы. На Эстонском месторождении шахтные и карьерные воды используются для подпитки систем оборотного водоснабжения сланцеобогатительных фабрик, для тушения пожаров, пылеподавления, полива автодорог и посевов травы на отвалах и др., но объемы их использования не превышают 3-4% (к 1989 г. - 2-3%) от объема откачки из выработок [88]. В середине 1980-х гг. годовой расход воды на объединении «Эстонсланец» составлял более 13 млн. м^3 (1989 г. - 14 млн. м^3). В среднем по объединению на 1 т добываемого сланца расходуется около 0,3 м^3 воды, включая все бытовые, коммунальные и производственные нужды, что выше нормативных уровней (табл. 33).

Таблица 33. Укрупненные нормы расхода воды и сброса сточных вод в сланцевой промышленности, на 1000 т добытого или обогащенного сланца [133]

Производство	Среднегодовой расход воды, м^3		Среднегодовой сброс стоков, м^3		Безвозвратные потери, м^3
	оборотной и т. п.	свежей из источника	Всего	в т. ч. подлежащих очистке	
Добыча подземным способом	22	173	95	95	78
То же, открытым способом	16	53	15	15	38
Обогащение мокрым способом	2114	339	5	5	334
То же, отсадкой	3684	394	5	5	389
Обогащение пневматическим способом	14	156	8	8	148

Примечание. При добыче подземным способом в сточных водах учтено водоотведение в шахтный водоотлив; шахтный водоотлив следует учитывать дополнительно.

Коэффициенты изменения среднегодовой нормы водопотребления в летний и зимний сезоны соответственно составляют: при добыче сланцев подземным способом 0,96 и 1,04, при добыче открытым способом 1,31 и 0,69 [133]. На Эстонском месторождении естественный режим ордовикского водоносного комплекса характеризуется в большей или меньшей степени выраженной связью подземных вод с атмосферными осадками. В техногенных условиях эта связь еще более активизируется [25]. В частности, общий объем инфильтрации атмосферных осадков дос-

тигает 300-500 мм/год, что заметно больше соответствующего показателя для естественного режима подземных вод.

На сланцеперерабатывающих предприятиях сложилась определенная схема производства [121]. Сланец, поступающий из шахт или карьеров в железнодорожных вагонах, выгружается в приемные бункеры. Отсюда ленточными конвейерами он подается на узел грохочения для удаления мелких фракций (размер кусков до 25 мм), количество которых составляет около 10%. Отсеянный материал отгружается на ТЭС для пылевидного сжигания. Технологическое сырье (класс крупности 25-125 мм) подается далее в бункер газогенераторов и камерных печей, откуда загружается в агрегат. Образующаяся при термической переработке сланца парогазовая смесь отводится из агрегатов (за счет разрежения, создаваемого эксгаустерами) в конденсационную систему, где улавливаются жидкие продукты - смола и фенольная вода. После предварительного отстаивания (от воды и механических примесей) смолу направляют на переработку, а фенольные воды перекачиваются на установки дефеноляции для извлечения водорастворимых фенолов. Дефенолированная вода передается на биологическую очистку. Образующийся при переработке ГС в газогенераторах газ поступает из конденсационной системы на сжигание под котлами энергоустановок (ТЭС, котельные), для отопления камерных и других технологических печей предприятия. На заводах «Сланцехим» и «Сланцы» есть установки для очистки генераторного газа от сероводорода. Камерный газ, получающийся при переработке сланца в камерных печах, после конденсационной системы проходит очистку от газового бензина и смоляного тумана (в скрубберах, орошаемых соляровым маслом, и электрофильтрах), от сероводорода (мышьяково-содовым методом) и от влаги (осушкой этиленгликолем). Очищенный газ компримируется и подается в магистральный газопровод для передачи потребителю. Коксозольные остатки переработки сланца в камерных печах и газогенераторах сперва с помощью ленточных конвейеров, а затем по канатным дорогам направляются для складирования в терриконы, которые в последствии рекультивируются. После закрытия камерных печей переработка кускового сланца будет осуществляться только в газогенераторах.

При термическом разложении, например, прибалтийских сланцев образуются такие первичные продукты, как смола, легкие углеводороды, газ и подсмольные фенолсодержащие воды. На базе дальнейшей переработки этих продуктов на сланцеперерабатывающих предприятиях сформировались следующие производственные комплексы [121]: а) смоляной - процесс очистки (подготовки) и дистилляции сланцевой смолы с последующей переработкой ее отдельных фракций, включая коксование тяжелого остатка; б) фенольный - процесс обесфеноливания вод и ректифика-

ция сланцевых водорастворимых фенолов с целью выделения узких фракций, используемых для синтеза ценной химической продукции; в) пиролизный - процесс переработки легких сланцевых углеводородов (газового бензина) совместно с нефтяными пиролизными смолами для выпуска аренов и получения из толуола бензойной кислоты. Выбросы в атмосферу осуществляются через дымовые трубы камерных печей, заводских котельных и ТЭЦ (пыль, сернистый ангидрид, сероводород), свечи газогенераторов (предельные и непредельные углеводороды), дыхательную арматуру резервуаров (предельные и непредельные углеводороды), в которых хранятся жидкие продукты, через вентиляционные установки заводских помещений, сливоналивные эстакады, факельные установки, открытые поверхности очистных сооружений (табл. 34).

Таблица 34. Вредные вещества, выбрасываемые в атмосферу при переработке горючих сланцев [121], с добавлениями из [35]

Объекты	Загрязняющие вещества
Газогенераторные станции	Пыль сланцевая, диоксид серы, оксид углерода, углеводороды предельные и непредельные, сероводород, фенол
Камерные печи	Пыль сланцевая, диоксид серы, оксиды углерода и азота, углеводороды предельные и непредельные, сероводород, фенол
Тепловые электростанции и котельные	Пыль сланцевая, летучая зола, диоксид серы, оксиды азота, сероводород
Химическая очистка газа	Оксид углерода, сероводород, углеводороды
Производство ароматических углеводородов	Оксид углерода, углеводороды
Установки синтеза смол	Формальдегид, аммиак, фенол, углеводороды
Производство бензойной кислоты	Углеводороды, пыль органическая
Дефеноляция и ректификация фенолов	Углеводороды, фенол, оксиды азота
Дистилляция смол	Углеводороды, фенол, диоксид серы, оксиды азота
Производство кокса	Углеводороды, фенол, оксиды серы, азота, углерода, сероводород
Производство дубителя	Фенол, бутилацетат, формальдегид
Обогащение сланцев	Пыль сланцевая
Очистные сооружения	Сероводород, аммиак, фенол
Узлы обессмоливания воды	Углеводороды
Узлы оборотного водоснабжения	Углеводороды, фенолы, сероводород

Для очистки воздушных выбросов на сланцеперерабатывающих предприятиях применяют: 1) установки очистки генераторного газа от сероводорода, 2) электрофильтры для очистки дымовых газов ТЭЦ от пыли, 3) сжигание всего объема избыточного генераторного газа под котлами ТЭЦ и утилизационных котельных, 4) термическое обезвреживание абгазов установок по производству химических продуктов, 5) системы очистки абгазов [121]. Золоудаление из газогенераторных станций и блоков камерных печей производится системой канатных дорог, золоматериал транспортируется в коксозольные отвалы (терриконы), высота кото-

рых достигает 100 м. В последние годы широкое применение получило гидрозолоудаление.

На сланцеперерабатывающих предприятиях, как правило, эксплуатируются следующие системы водоснабжения: оборотная, свежей воды, шахтная, противопожарно-хозяйственная. На каждом предприятии существуют нормативы сброса - так называемые ПДС (предельно допустимый сброс вредных веществ в водные объекты со сточными водами данного предприятия) (табл. 35). Общий расход воды составляет 25 $м^3$ на 1 т перерабатываемого горючего сланца, в том числе оборотной 23, свежей 1,7 [121]. Для отведения и очистки стоков используют канализационные системы - производственная, фенольная, хозяйственно-фекальная, ливневая. Общий расход стоков составляет 1,2 $м^3$ на 1 т перерабатываемого сланца, в том числе производственных - до 0,45, обесфеноленных - до 0,42, ливневых - до 0,08, хозяйственно-фекальных - до 0,25 $м^3$. Ливневые воды отводятся в сеть производственной канализации или в открытые дренажные канавы. В последнем случае они собираются центральной канавой и поступают на насосную станцию, из которой откачиваются на обессмоливание, а затем подаются на биохимическую очистку (совместно с производственными сточными водами). Собираемые самотечной сетью производственные стоки направляются на центральную насосную станцию, которой перекачиваются на узел обессмоливания, где очищаются отстаиванием и флотацией, а затем подаются на сооружения биохимической очистки. Фенольные стоки по закрытой напорной сети откачиваются на установку дефеноляции, затем, после обесфеноливания, подаются на сооружения биохимической очистки. Хозяйственно-фекальные стоки собираются закрытой подземной самотечной сетью и насосами перекачиваются на очистные сооружения для механической и биохимической очистки. После очистки

Таблица 35. ПДС поллютантов с сточными водами, предусмотренные проектом очистных сооружений на «Сланцехим», мг/л [121]

Показатель	Стоки после третичных отстойников
pH	6,5-8,5
$БПК_{пол}$	Не более 25
Фенолы летучие с паром	0,2
Азот аммонийный	78
Азот нитратов	20
Азот нитритов	4
Взвешенные вещества	10
Сухой остаток	2000
СПАВ	4,2
Нефте- и смолопродукты	2,0
Cu^{2+}	0,3
Cr^{6+}	0,8
Формальдегид	8,0
Растворенный кислород	Не ниже 2,5

Примечание. Нормы на ПДС были установлены с учетом разбавления, получаемого при выпуске стоков в Финский залив через глубоководный выпуск.

все сточные воды сбрасываются в водные объекты. Поскольку на установках пиролиза, производства эпоксидных смол и ряда других химикатов отсутствуют локальные узлы очистки стоков, то в сеть производственных стоков поступают воды с высоким содержанием взвешенных веществ.

Загрязнение водных систем

Обычно шахтные и карьерные воды сланцевых месторождений гидрокарбонатные магниевые с высоким содержанием сульфатов (до 500 мг/л) и кальция или сульфатные магниевые (с высоким содержанием гидрокарбонатов и кальция), со щелочной реакцией, повышенной жесткостью (до 20 мг-экв/л) [67, 90]. Количество взвешенных веществ колеблется от 20-40 до 500-600 мг/л и более. Причем по этому показателю воды угольных шахт обычно превышают шахтные и карьерные воды сланцевых месторождений (табл. 36, 37). Вследствие закарстованности и трещиноватости пород кровли промпласта водоносные горизонты, участвующие, например, в обводненности эстонских и ленинградских шахт и разрезов, могут подвергаться загрязнения сточными водами, особенно в районе сланцеперерабатывающих предприятий, что оказывает существенное влияние на состав и свойства шахтных и карьерных вод [87]. Этому процессу способствует интенсификация процессов инфильтрации речных и озерных вод в условиях развития депрессионных воронок.

Таблица 36. Основные характеристики шахтных и карьерных вод [90]

Бассейн	Минерализация, мг/л	Взвешенные вещества, мг/л	pH
Донецкий	0,4-35	20-3000	3-8,5
Карагандинский	1,2-8,6	50-2100	7-8,5
Кузнецкий	0,5-1,5	20-1300	7-8,5
Печорский	0,5-2,5	20-3300	7-8,5
Прибалтийский	0,6-1,3	20-600	7,5-8,5

Нефтепродукты в отводимых водах сланцевых шахт и разрезов присутствуют эпизодически. Источниками фенолов являются в основном выбросы в атмосферу, поскольку установлено, что их концентрация в шахтных водах повышается при интенсивном горении терриконов [87]. Бактериальное загрязнение вод невысокое: коли-титр в шахтных водах - 0,4-143, в карьерных - 10-11; микробное число - 10-78000 и 10-3300 соответственно. Дополнительными источниками являются хозяйственно-бытовые и коммунальные стоки добывающих предприятий и сопутствующих поселений. Так, в подобных водах, отводимых в районе ПО «Эс-

тонсланец», присутствовали фенолы (0,009-0,116 мг/л), нефтепродукты (0,6-4,5 мг/л), взвешенные вещества (85-328 мг/л), минерализация их изменялась от 587 до 1160 мг/л [87].

Таблица 37. Физико-химические свойства шахтных и карьерных вод ПО «Эстонсланец», мг/л [87]

Показатель	Шахты	Разрезы
pH	8,0-8,3	8,0-8,1
Взвешенные вещества	23-182	27-42
ХПК	8,0-42	13,2-22,8
$БПК_5$	1,4-13,8	2,2-3,8
Фенолы летучие	0,001-0,380	0,003-0,005
Нефтепродукты	0,02-0,45	0,01-0,03
Азот общий	1,0-2,0	1,2-2,3
Фосфаты	0,002-0,007	0,004-0,005
Сухой остаток	835-1300	784-1280
Прокаленный остаток	430-980	545-810
Хлориды	22-92	12-24
Сульфаты	299-493	239-514
Железо растворенное	0,01-0,10	0,17-0,44
Жесткость, мг-экв/л	9,9-15,9	9,4-16,0
Кальций, мг-экв/л	5,6-11,0	5,3-9,9
Магний, мг-экв/л	4,3-5,4	2,8-6,1
Щелочность, мг-экв/л	4,4-6,2	5,1-5,7

Очистка шахтных и карьерных вод на ПО «Эстонсланец» проводится в земляных прудах-отстойниках, рассчитанных на 20-30-часовой отстой для осветления от взвесей и нефтепродуктов. Сбрасываются они по коллектору в Финский залив. В конце 1980-х гг. на указанном объединении имелось 22 пруда-отстойника суммарной мощностью около 230 млн. $м^3$/ год [89]. Считается, что эффективность осветления воды в таких отстойниках достигает 80-90%, что обеспечивает мутность вод на выходе на уровне 10-15 мг/л. Тем не менее, как правило, шахтные и карьерные воды сланцевых предприятий загрязнены мелкими частицами сланца, нефтепродуктами (от следов до 0,5-1,0 мг/л), сульфидами, азотистыми соединениями, характеризуются минерализацией в пределах 0,6-1,2 г/л, повышенной жесткостью (8-18 мг-экв/л), мутностью от 10-40 до 100-200 мг/л, иногда до 500-600 мг/л, повышенными концентрациями некоторых неорганических и органических соединений. Сброс шахтных, карьерных и других видов сточных вод непосредственно в поверхностные воды приводит к увеличению их минерализации, жесткости, содержания в них взвешенных веществ, нефтепродуктов, иногда фенолов, что наблюдалось в реках Оямаа, Кохтла, Сытке, Пюхайыги и др.

В сточных водах сланцеперерабатывающих предприятий в повышенных концентрациях присутствуют сланцевая смола, фенолы, ароматические углеводороды, карбоновые кислоты, азотистые соединения. Особенно высокими содержаниями фенолов отличаются подсмольные воды, образующиеся при термической переработке сланцев. В частности, в подсмольной воде после цеха дефеноляции СПК «Сланцы» содержание фенолов составляло 500 мг/л, ХПК - 2040 мг/л, окисляемость - 500 мг/л [149]. Фенолы являются важной частью сланцевой смолы, но, к сожале-

нию, состав их изучен чрезвычайно слабо [4]. В отличие от смолы кукерситов смола сернистых сланцев Поволжья характеризуется относительно невысоким (3-5%) содержанием фенолов [50]. В сточной воде, прошедшей биохимическую очистку (ПО «Сланцехим»), концентрации общего органического углерода составляли 40-70 мг/л, значения ХПК - 148,5-200 мгO_2/л [146], БПК$_{пол}$ - 125 мгO_2/л (в 1979 г., до реконструкции очистных сооружений) и 28,6 (после реконструкции, в 1983 г.), взвешенные вещества – 143 мг/л (1979 г.) и 77 (1983 г.), летучие фенолы - 0,26 мг/л (1979 г.) и 0,035 (1983 г.) [54].

Ливневые стоки, поступающие на специальные очистные сооружения, на выходе из последних содержали до 40-50 мг/л различных смолопродуктов, а ливневые и дренажные воды золоотвалов характеризовались повышенными количествами смолы, фенолов, формальдегида, ароматических углеводородов, взвешенных веществ и ряда других примесей. Сточные воды входящего в ПО «Сланцехим» завода минеральных удобрений содержали 50 мг/л взвешенных веществ (около 10 г/л до очистки). Для электростанций проблемой является сброс щелочной воды гидрозолоудаления (pH > 12). Поскольку количество выпадающих осадков превышает испарение на золоотвалах, то образуется избыточная вода, которая поступает в водоемы. Для сланцеперерабатывающих предприятий характерны также повышенные содержания в подсмольной воде водорастворимых фенолов и сланцевой смолы; в них также содержится бенз(а)пирен.

При термической переработке ГС образуются подсмольные воды, характеризующиеся высокими содержаниями одно- и двухатомными фенолов, кетонов, летучих кислот, аммиака, смол и бенз(а)пирена, фталевых кислот. Исследование состава фенолов подсмольных вод полукоксования менилитовых (карпатских) сланцев показало следующее (табл. 38). В водах прибалтийских сланцев наблюдается преобладание двухатомных фенолов. Исследование распределения сернистых соединений в подсмольных водах полукоксования менилитовых (карпатских) сланцев позволило установить следующий их баланс (табл. 39).

Потенциальную опасность для окружающей среды представляет наличие в приповерхностных месторождениях ГС сланцевых масел, отличающихся необычно высокой концентрацией некоторых химических элементов [166]. Исследования, проведенные авторами цитируемой работы на месторождении Рэндел в Австралии, показали также, что в дождевом склоновом стоке наблюдались различные органические фракции, прежде всего гуминовой кислоты, обнаруживаемые в виде тонких пленок. Указанные вещества обычно накапливались в высоколипидных водорослях.

Таблица 38. Химический состав суммарных фенолов подсмольных вод термической переработки менилитовых сланцев [75, 76]

Наименование	Агрегаты					
	Вращающаяся реторта		Пилотный газогенератор		Установка с твердым теплоносителем	
	доля, %	мг/л	доля, %	мг/л	доля, %	мг/л
Фенол	72,6	14229	59,5	8984	62,5	6134
2-метилфенол	6,4	1254	8,2	1238	11,2	1097
3-метилфенол	4,2	784	4,1	619	11,5	1127
4-метилфенол	5,0	980	4,2	634	7,8	764
2,3-диметилфенол	0,3	58	2,3	347	0,7	68
2,4- диметилфенол	1,0	196	3,3	498	1,7	166
2,5- диметилфенол	0,6	117	2,8	422	1,0	98
2,6- диметилфенол	0,2	39	0,6	90	0,3	29
3,4- диметилфенол	0,4	78	0,9	136	0,4	39
3,5- диметилфенол	0,08	15	0,2	30	0,1	10
2-этилфенол	0,2	39	0,8	120	0,2	19
3-этилфенол	1,2	325	2,8	422	1,7	166
4-этилфенол	0,4	78	1,2	181	0,6	58
Пирокатехин	0,15	29	2,8	422	-	-
Гидрохинон	0,07	13	2,4	362	-	-
2,5-диметилрезорцин	-	-	3,5	528	-	-
Более высококипящие	0,1	20	0,4	60	0,2	19

Таблица 39. Содержание серы в подсмольных водах полукоксования менилитовых сланцев, мг/л [75]

Сера	Агрегаты		
	Вращающаяся реторта	Пилотный газогенератор	Установка с твердым теплоносителем
Сероводородная	912	Нет	847
Тиосульфатная	1589	97	1238
Сульфитная	88	5215	97
Сульфатная	735	10151	684
Элементарная	189	8530	180
Общая	3507	24000	3026

Согласно данным экспериментальных исследований особенностей выщелачивания химических элементов из ГС, подвергшихся перегонке на поверхности, в подземные воды за счет растворения поступает большое количество минеральных веществ [31]. Эти воды могут выходить на дневную поверхность и вызывать загрязнение окружающей среды. Несмотря на то, что при внутрипластовой перегонке горючих сланцев зола остается внутри пласта, возможно развитие процессов выщелачивания и загрязнения грунтовых вод продуктами перегонки, оставшимися в породе [139, 143]. Американские исследователи в лабораторных условиях изуча-

ли процессы вымывания ряда элементов из ГС с целью определения потенциальной опасности загрязнения подземных вод [172]. Было установлено, что концентрация солей молибдена и бора в сланцах после пропускания через них соответствующего количества воды в течение 127 дней снижалась в 2 раза, а концентрация фтора уменьшалась слабо.

Промышленная деятельность в Эстонском сланцевом бассейне привела к заметному ухудшению качества подземных вод на значительной территории, что связано не только с формированием в районе горных выработок депрессионных воронок радиусом в десятки километров при понижении напоров [156]. Осушение водоносных горизонтов нарушило сложившееся здесь гидрогеохимическое равновесие и привело к техногенному загрязнению вод, причем в пределах всего промышленного региона фиксируется как химическое, так и бактериальное их загрязнение. Так, изучение состава артезианских вод сланцевого бассейна показало, что многие химические элементы присутствуют в водах в повышенных концентрация (уровни Fe, Mn, Pb и ряда других элементов в отдельных случаях были выше ПДК) (табл. 40).

Таблица 40. Уровни содержания химических элементов в артезианских водах Эстонского сланцевого бассейна [119]

Элемент	Пределы содержаний, мкг/л	Среднее содержание в водах зоны гипергенеза, мкг/л [150]
Алюминий	120-440	279
Ванадий	10-50	1,55
Железо	340-2080	547
Кадмий	1-13	< 0,33
Кальций	12600-62500	43900
Магний	5400-27300	18600
Марганец	10-700	49,4
Медь	10-50	5,58
Молибден	10-190	2,01
Никель	10-70	3,31
Свинец	10-460	2,21
Хром	3-56	2,9
Цинк	20-1230	34

В северо-восточных районах Эстонии добыча и использование (в энергетике) ГС оказывают сильное воздействие на озерные экосистемы уникального Куртнаского поозерья [123]. Основными негативными факторами при этом являются повышенное атмосферное загрязнение, падение уровня грунтовых вод и поступление сточных вод из сланцевых шахт по системе каналов в некоторые озера. Например, через озеро Ныммеярьв, начиная с 1970 г., протекают откачиваемые из сланцевой шахты сточные воды, с которыми ежегодно поступает несколько десятков тонн взвешенных веществ. Примерно 80% этого материала аккумулировалось в водоеме. Важнейшим литолого-геохимическим следствием техногенного воздействия на озера является изменение состава озерных

отложений, связанное с понижением содержания органических веществ (с 80-90% до 60-20%) за счет поступления больших масс минерального вещества в составе стоков. Для ряда озер существенное значение имеет поступление минеральных частиц из атмосферы (летучая зола сланцев и пр.). Вследствие воздействия депрессионных воронок, а также из-за работы двух водозаборов произошло понижение уровня многих озер (до 3,4 м) [66]. Исследования гидрохимического режима 35 озер позволило по степени воздействия техногенеза выделить их три основные группы (табл. 41).

Таблица 41. Классификация озер Куртнаского поозерья [66]

Гидрохимический режим	Содержание, мг/л	
	SO_4^{2-}	Cl^-
Естественный	5-30	1-5
Измененный	30-200	5-10,5
Сильно измененный	200-350	10,5-20

Показательно, что наиболее выраженные сезонные вариации макрокомпонентов наблюдаются во второй группе озер, что свидетельствует о нестабильности гидрохимического режима этих водоемов. Отмечается корреляция между содержаниями сульфатов и ртути. Также была установлена взаимосвязь между концентрациями биогенных элементов и величинами ростового потенциала водорослей, которые, кроме того, в определенной мере коррелировали с концентрацией сульфатов.

Очень характерной для изученных озер оказалась лимитирующая роль азота для более чистых и фосфора для более загрязненных водоемов, хотя, как известно, общепринята обратная взаимосвязь. Авторы цитируемой работы [66] наиболее вероятной причиной этого считают относительно высокое содержание фосфора в чистых озерах. В то же время, если в зимний период лимитирующим или солимитирующим элементом являлся фосфор, то в летнее время большинство изученных озер были азот-лимитирующими, что указывает на интенсивное евтрофирование водоемов.

Заметно и на значительной территории изменился химический состав болотных вод северо-восточной части Эстонии. Так, уровни содержания кальция в водах верхового болота в 2 км от ТЭС, работающей на горючих сланцах, превышало фон в 20 раз, на расстоянии в 25 км примерно в 3-4 раза [40]. Расчеты авторов цитируемой работы показывают, что в настоящее время на единицу площади указанного района Эстонии из атмосферы выпадает сурьмы примерно в 1800 раз и цезия примерно в 2100 раз больше, чем 3500 лет назад. Наименьшим был прирост поступления молибдена (примерно в 3 раза), кобальты (в 17) и рубидия (в 24 раза).

Загрязнение атмосферы и почвенного покрова

Выбросы вредных веществ в атмосферу в сланцевых районах связаны с деятельностью карьеров, электростанций, сланцеперерабатывающих предприятий, комбинатов стройматериалов, использующих сланцевую золу и другие отходы, с пылением и дегазацией отвалов и терриконов, с работой бульдозеров и другой техники. Основными поллютантами являются сланцезольная пыль, сернистый ангидрид, оксид углерода, оксиды азота, углеводороды, аммиак, сероводород, фенолы, стирол [8, 67, 126]. В свое время в сланцевой промышленности СССР около 85% вредных выбросов в атмосферу поступало от объектов термической переработки кускового сланца и электростанций, сжигающих сланец, причем на выбросы последних приходилась практически вся неорганическая пыль, составляющая более половины (по массе) всех годовых эмиссий сланцеперерабатывающих предприятий (табл. 42).

Таблица 42. Распределение вредных выбросов в атмосферу на предприятиях быв. СССР, 1982 г., % [8]

Ингредиент	ПО Сланцехим	СПЗ, Сланцы	СХЗ, Кивыли	СПЗ, Сызрань	Всего
Пыль неорганическая	0,02	72,24	7,54	-	52,32
Пыль органическая	0,85	0,68	6,00	-	2,33
Сернистый ангидрид	50,34	21,13	39,16	77,17	28,85
Окись углерода	3,80	2,08	23,74	9,4	4,74
Окислы азота	0,78	1,76	4,62	0,29	1,86
Углеводороды	28,43	0,90	13,12	5,24	6,10
Серная кислота	3,60	-	-	0,67	0,53
Сероводород	0,60	0,72	0,02	7,14	0,86
Аммиак	2,65	-	-	-	0,36
Формальдегид	0,03	0,01	0,07	-	0,08
Фенол	0,35	0,05	0,18	-	0,08
Прочие	0,57	0,43	5,08	0,09	0,90
Всего	100	100	100	100	100

Выбросы сернистого газа от сжигания сланца на электростанциях СССР достигали 35% от всех выбросов этого ингредиента в подотрасли. Как правило, при наличии механических инерционных циклонов и электрофильтров в отходящих газах ТЭС содержится не более 0,3-0,4 г/м^3 твердых частиц; при отсутствии электрофильтров содержание летучей золы достигает 20 г/м^3, что, например, было типично для ТЭЦ и завода в Кохтла-Ярве в середине 1980-х гг. [67]. Степень очистки выбросов от пыли на электростанциях быв. СССР, сжигавших сланцы, составляла, по крайней мере до начала 1980-х гг., примерно 80%. В 1983-1985 гг. были

введены новые очистные установки, которые по технологическому регламенту обладали 99,85% степенью очистки от пылевых выбросов.

На сланцеперерабатывающих заводах быв. СССР основное количество вредных веществ поступало в атмосферу из организованных источников: через дымовые трубы и свечи газогенераторных станций, камерных печей, коксовых кубов и т. д. Так, на ПО «Сланцехим» большая часть валовых выбросов осуществлялась через дымовые трубы, причем 95% этих выбросов составлял сернистый ангидрид [126]. На СПЗ «Сланцы» подавляющая часть выбросов была представлена сланцезольной пылью и сернистым ангидридом, также поступающих из дымовых труб. На ПО «Сланцехим» образование и выделение сернистого ангидрида было связано в основном со сжиганием сероводородсодержащего генераторного газа, мелкого и пылевидного сланца на ТЭЦ, а также с производством серной кислоты [8]. Из неорганизованных и низкорасположенных (до 10-20 м) источников выбрасывается лишь большая часть смолистых веществ, фенола и значительная часть углеводородов и аммиака [126]. На СПЗ «Сланцы» из вентиляционных систем и из технологических свечей поступала в атмосферу основная часть оксида углерода, углеводородов и органической пыли. Локальные источники эмиссий, которых на сланцеперерабатывающих предприятиях довольно много, представлены местными отсосами, ленточными конвейерами и грохотами, загрузочными и разгрузочными устройствами, установками сушки кокса и керогена и др.

Существенное количество пыли выделяется при добыче и обогащении ГС, причем средняя скорость пылеосаждения составляет (г/час-м^2): в галереях сланцеподач - 0,5, в приводных станциях транспортеров – 0,2-1,5, в отделениях сортировки сланца и местах падения его с одной транспортной ленты на другую - 2-4,8 (табл. 43). При транспортировке технологического сланца в виде пыли может выделяться до 0,5 кг мелких частиц на 1 т сланца [121].

Термическая переработка ГС, особенно сжигание пылевидных сланцев на электростанциях (при температуре 1300-1400°С в топках), также сопровождается образованием значительных количеств летучей золы, 80% которой проходит через весь газовый тракт котельных агрегатов, а определенная часть осаждается в золоулавливающих установках (камерах осаждения, циклонах, электрофильтрах) [35, 139]. Летучая зола неоднородна по гранулометрическому и химическому составу (табл. 44).

Общий выброс пыли промышленными предприятиями сланцевого района Эстонии достигал 300 тыс. т/год, из которых более 75% составляла летучая зола, образующаяся при сжигании сланца на ТЭС (Прибалтийской и Эстонской) и обогащенная сульфатами и тяжелыми металлами [67]. Например, летучая зола дымовых труб электростанций, работающих

на кукерсите, характеризуется в сравнении с фоновой почвой повышенными содержаниями Pb, Zn, Cu, Cr, Mo, As, Se [93].

Таблица 43. Характеристика сланцевой пыли (класс 0-200 мкм) в зависимости от размеров частиц и расстояния между источником пылевыделения и местом пылеосаждения [121]

Содержание ОМ* в сланце, %	Расстояние от места пылевыделения, м	Содержание отдельных классов (размер в мкм) пыли (максимальное содержание в ней ОМ), %					
		0-40	40-50	50-71	71-100	100-200	0-100
34-38 (Эстонское м-ние)	1-3 (от пересыпки)	14 (48)	27 (52)	31 (59)	18 (58)	10 (41)	90 (55)
	5	23 (48)	25 (50)	36 (58)	10 (56)	6 (40)	92 (53)
	10-12	38 (37)	44 (45)	10 (48)	4 (47)	4 (37)	96 (43)
28-32 (Ленинградское м-ние)	1 (от грохота)	18 (37)	22 (42)	31 (48)	18 (46)	11 (39)	89 (44)
	5	21 (36)	24 (42)	33 (46)	14 (43)	8 (38)	92 (42)
	10	36 (32)	31 (35)	15 (41)	13 (40)	5 (36)	95 (34)

* Органическая масса.

Таблица 44. Химический состав и физические свойства летучей золы, образующейся при сжигании прибалтийских сланцев (В.Х. Кикас, 1970, по [35])

Показатель	Фракция, мм		
	Крупная (30-150)	Мелкая (15-30)	Мельчайшая (<15)
Химический состав, %			
CaO	46-58	32-40	28-35
SiO_2	20-28	30-36	30-35
Al_2O_3	6-8	8-11	10-12
Fe_2O_3	4-6	4-6	4-5
MgO	3-4	2,2-3	2,5-3
K_2O	1,5-2,5	2,5-4	4,6-6,5
Na_2O	0,10	0,2	0,2
ППП	1,7-3,0	1,4-2,3	1,0-2,7
Содержание минералов, %			
CaO	20-37	11-15	7-11
$CaSO_4$	4-7	9-11	14-17
$CaCO_3$	4-7	3-15	2-5
C_2S	9-14	9-11	8-10
CA	0,8-2	0,8-2,5	0,5-1,5
Стекловидная фаза, %	32-36	28-33	27-32
Нерастворимый остаток, %	12-18	24-33	25-35
Гидравлический модуль	1,2-1,8	0,65-0,85	0,55-0,75
Удельная поверхность, $см^2/г$	500-1200	1800-2500	3200-5000

Следует отметить, что летучая зола образует твердые пленки на различных объектах. В годы максимального использования сланцев на ТЭС выброс золы настолько интенсивен, что она рассеивалась на значи-

тельные расстояния и достигала Чудско-Псковского озера. В 1983 г. общий выброс вредных веществ в атмосферу предприятиями «Эстонсланец» составил 15100 т, из которых 87% приходилось на твердые частицы, остальное - на газообразные выбросы [88]. В 1996 г. валовые промышленные выбросы в Сланцевском районе Ленинградской области составляли почти 22 тыс. т (8,8% от областного выброса, второе место по области), причем по выбросам твердых веществ он занимал первое место по области [116].

Недавние исследования распределения частиц летучей золы от сжигания ГС в отложениях 42 озер Эстонии показали следующее [163, 164]. Максимальное количество частиц золы установлено в слое отложений 4-5 см, а исчезают они на глубине 10-12 см. Установлено, что количество частиц прямо пропорционально масштабу использования ГС на ТЭЦ. В частности, снижение уровня выбросов летучей золы в начале 1970-х гг., связанное с более эффективной очисткой топочных газов, отражается и в уменьшении содержания частиц в верхней части донных отложений. Результаты исследований показывают значительную неоднородность распределения частиц летучей золы по территории Эстонии (изучено 42 озера) в зависимости от скорости седиментации отложений и особенно от близости индустриальных районов. Модели распределения различных типов частиц в озерных отложениях и металлов во мхах показывают, что осаждение взвеси из атмосферы происходило локально вблизи источников загрязнения, более дальняя миграция пыли осуществляется в направлении движения атмосферных циклонов.

Исследования состава потенциальных отвалообразователей (известняков промышленной пачки), отходов обогатительных фабрик, пород терриконов показали, что большая часть химических элементов либо находятся за пределами чувствительности используемых аналитических методов, либо ниже значений их кларков литосферы [65]. Только для ртути и особенно для бора фиксировались значения, превышающие кларк. В частности, уровни ртути изменялись в известняках от 0,05 до 0,35 мг/кг, в отходах обогащения составляли 0,04 мг/кг; уровни бора варьировали в известняках в пределах 37-85 мг/кг (при кларке 10). Содержания свинца составляли в известняках до 10-12 мг/кг, в отходах обогащения до 8, в породах террикона до 11 мг/кг; уровни фтора варьировались в пределах 80-180 мг/кг, молибден в пределах 0,8-1,1, стронций в пределах 180-240 мг/кг. Авторы делают вывод, что загрязнение окружающей среды из отвалов возможно лишь бором и, в меньшей степени, ртутью. Содержания битуминозных веществ в отходах фабрик составляло 260-300 мг/кг, причем по ориентировочным подсчетам на территории Эстонского месторождения в водоемы ежегодно поступает до 100 т битуминозных веществ,

вымываемых из внешних отвалов сланцедобывающих предприятий. В другой своей работе [168] названные авторы подчеркивают, что часть г. Кохтла-Ярве и прилегающая территория, характеризующиеся интенсивным развитием сланцевой промышленности, отличается загрязнением среды обитания Hg, Pb и Sb, в меньшей степени Zn и Cu. Однако масштабы и интенсивность этого загрязнения по сравнению, например, с загрязнением в районах сосредоточения крупных предприятий металлургии относительно невелики. Было также установлено, что пространственное распределение зон (точек наблюдения) с наибольшим уровнем загрязнения почв тяжелыми металлами не поддается однозначному объяснению. Тем не менее, как правило, наиболее загрязненные почвы расположены не в непосредственной близости от предприятий сланцеперерабатывающей промышленности, а на некотором удалении от них. Авторы справедливо связывают данный факт со значительным разносом летучей золы сланцев. Накопление свинца и цинка фиксировалось главным образом в гумусовом горизонте почв и лесной подстилке. Высшие растения и грибы концентрировали металлы избирательно [171].

По расчетам С.Н. Этлина и др. [157], в сланцевом бассейне Эстонии в результате взрывных работ и деятельности бульдозеров на 1 млн. т добываемого сланца в атмосферный воздух ежегодно поступало около 80 т оксидов азота. При термической переработке 1 млн. т сланцев в камерных печах эмиссия оксидов азота составляет около 7 т/год; на установках с твердым теплоносителем - 5 т/год. Производство химических продуктов из смол, полученных при переработке 1 млн. т сланцев, сопровождается поступлением в атмосферу примерно 6,8 т указанных соединений. Особенно значителен выброс оксидов азота при сжигании сланцев на объектах энергетики, где их эмиссия на 1 млн. т сжигаемых ГС составляет до 500 т. При этом сжигание сланцев в факельно-кипящем слое уменьшает выброс почти в 2 раза. Годовой выброс азота (в составе оксидов) предприятиями «Эстонсланец» оценивался в 4,1 тыс. т азота [150]. По другим оценкам [67], выброс оксидов азота в сланцевом районе Эстонии составлял около 30 тыс. т/год. Выброс оксида углерода в сланцевом районе Эстонии составлял 60 тыс. т/год (до 50 тыс. было связано с выбросами автотранспорта, в том числе, занятого на горных работах) [67].

Известно, что при прямом сжигании ГС значительная доля содержащейся в них серы связывается золой [154, 155]. По этому показателю сланцы не уступают торфу, углям и мазуту (табл. 45). Хотя при этом выброс газообразных окислов серы в атмосферу уменьшается, содержание сульфатной серы в летучей золе увеличивается. Тем не менее, несмотря на то, что в зависимости от режима сжигания сланца 75-90% содержащихся в них серы удерживается золой, с дымовыми газами Прибалтий-

ской и Эстонской ГРЭС ежегодно в атмосферу поступало более 150 тыс. т SO_2 [65]. Благодаря связыванию серы золой 1 т ГС при сжигании выделяет не более 10 кг SO_2 , тогда как 1 т сернистого мазута - около 60 кг. При сжигании эстонских сланцев (содержание серы около 1,4%) в парогенераторах среднего давления степень улетучивания серы составляет 35-45%, в парогенераторах типа ТП-101 - 21%, т. е. с золой связывается до 80% общей серы. Таким образом, на 1 т сжигаемого сланца в атмосферу выбрасывается 6-11 кг SO_2 [8].

Таблица 45. Доля диоксидов серы, связываемых золой топлива [18].

Топливо	Связываемая доля
Торф	0,15
Сланцы эстонские и ленинградские	0,8
Остальные сланцы	0,5
Экибастузский уголь	0,02
Березовские угли КАТЭКа	0,2-0,5
Остальные угли КАТЭКа	0,2
Прочие угля	0,1
Мазут	0

Термическая переработка пылевидного сланца приводит к тому, что в зоне реакции образуется большое количество активных групп атомов (в процессе термического превращения органической и минеральной части топлива), в том числе содержащих серу, взаимодействие которых приводит к синтезу сернистых соединений [5, 7]. Летучие соединения серы реагируют с минеральной частью коксовых частиц, в результате этого часть летучих сернистых соединений связывается с коксовым остатком.

Эксперименты с кашпирскими сланцами показали, что в процессе термического разложения сера исходного сланца переходит в основном в пиролизный газ и коксовый остаток. Количество серы, переходящей в жидкие продукты, несущественно. Так, при температуре пиролиза в 300-500°С в газ (в основном в виде сероводорода) переходит 41,5% исходной серы, в жидкие продукты - около 5%; остальное приходится на коксовые остатки. При температуре 700-900°С с коксовым остатком связывается до 80% исходной серы, с газовой фазой - до 16,6%. При повышении температуры пиролиза в коксовым остатке увеличивается доля сульфидной серы, доля органической - снижается, а пиритная сера практически сходит на нет. В процессе термического разложения ГС сера перераспределяется в продуктах полукоксования: смоле, полукоксе, газах полукоксования [75, 78] (табл. 46). При этом, чем выше содержание органической серы в сланце, тем ее больше в смоле и в газе. При терморазложении органического вещества сера переходит в золу и газы полукоксования. В полукокс переходит преимущественно сульфатная и сульфидная сера.

Таблица 46. Перераспределение серы в процессе термического разложения ГС, весовые проценты, сероводород - в объемных процентах [78]

Продукт	Перелюбское м-ние, пласты					Коцебинское м-ние		
	I	II	III	$1V^1$	IV^2	I	II	III
Смола	7,71	6,33	6,26	6,06	7,37	7,86	6,52	6,51
Полукокс	1,92	1,45	1,98	1,55	1,91	2,92	1,32	1,87
Газ	41,12	38,55	37,29	34,27	43,48	49,32	42,32	37,17

Одним из источников загрязнения сернистыми соединениями при переработке ГС в газогенераторах являются зольные отходы, складирование которых в золоотвалы неизбежно [32]. В зольных отходах электростанций сера представлена исключительно сульфатной формой (при пылевидном сжигании сульфидная сера полностью окисляется до сульфатной). При переработке в газогенераторах водорастворимая сульфидная сера в зольных остатках представлена, в основном, сульфидом кальция, количество которого находится в прямой зависимости от степени декарбонизации ГС. В зольных отходах газогенераторов, работающих на режиме с газификацией полукокса, водорастворимой серы содержится обычно не более 0,10-0,15%. По данным В.Н. Лункина [103], при сжигании сланцев Поволжья в топках котлов выбросы летучей золы, сернистого ангидрида и окислов азота создают ситуацию, при которой фиксируется превышение ПДК указанных поллютантов.

При нагревании ГС до температуры полукоксования и более сера исходного топлива распределяется между получаемыми газообразными, жидкими и твердыми продуктами [50]. В газовую фазу сера переходит в виде H_2S, COS, CS_2. В жидкой фазе сера представлена преимущественно соединениями, включающими тиофеновое кольцо. Содержание серы и виды ее соединений в коксовом остатке зависят от состава минеральной части, температуры процесса и условий контакта летучих соединений и твердого остатка. Как правило, при повышении температуры процесса до 500^oC более 75% органической и колчеданной серы исходного топлива переходит в летучие продукты (табл. 47). При дальнейшем повышении температуры пиролиза (до 700^oC) наблюдается уменьшение общей серы, далее сернистость возрастает за счет взаимодействия H_2S газовой фазы с окисью кальция твердого остатка и образования сульфида кальция.

Термическая переработка ГС приводит к образованию твердых отходов (полукоксов), которые преимущественно идут в отвалы [23]. В зависимости от способа переработки, образующиеся полукоксовые остатки одного и того же сланца отличаются по химическому составу (табл. 48). Полукокс, образующийся при высокотемпературном генераторном процессе, характеризуется более высокими содержаниями полуторных окислов (осо-

бенно оксида алюминия). В составе полукокса установки с твердым теплоносителем содержится больше кремнезема и щелочных оксидов.

Таблица 47. Распределение сернистых соединений в коксовом остатке [50]

Виды соединений	Температура пиролиза, ^{o}C				
	500	600	700	800	900
Общее содержание серы, %	2,93	2.56	1,73	2,5	2,84
в том числе:					
пиритной	1,01	0,72	0,15	-	-
органической	0,98	0,71	0,45	0,35	0,35
сульфидной	0,44	0,68	0,72	1,72	2,05
сульфатной	0,50	0,45	0,41	0,42	0,41

Таблица 48. Характеристика полукоксов термической переработки ГС [23]

Показатель, %	Яренгские ГС (генератор)	Сысольские ГС	
		Генератор	Установка с твердым теплоносителем
Зольность	82,8	96,0	95,7
Углекислота карбонатная	7,4	1,0	2,4
Сера общая	2,9	1,9	1,9
SiO_2	31,8	45,9	59,4
Fe_2O_3	3,8	6,7	4,2
Al_2O_3	9,1	16,6	5,0
CaO	29,6	16,0	11,9
MgO	1,7	2,0	2,5
Na_2O	0,5	0,3	11,3*
K_2O	1,6	1,5	-
SO_3	7,5	4,3	5,7

* Сумма Na_2O+ K_2O.

В некоторых ГС в повышенных количествах присутствует хлор, который вреден для сланцевых котлов, поскольку участвует в процессах загрязнения и коррозии их поверхностей нагрева. Например, в Эстонских сланцах отмечается высокое содержание хлора в керогене (0,6-1%) [154]. Хлориды присутствует также в свежих эоловых отложениях и в летучей золе (до 0,6%). При термической переработке сланцевой пыли в скоростном режиме нагрева фиксируется высокий и быстрый выход летучих. Выделяющийся газ в существенной степени состоит из окиси углерода, водорода, метана, этана, этилена, пропана, пропена и др.

Серьезную проблему представляет необходимость очистки, утилизации и обезвреживания генераторного газа. Генераторный газ является побочным продуктом при получении сланцевой смолы методом полукоксования сланца в газогенераторах. В этом процессе из общей серы, содержащейся, например, в кукерситах (1,3-1,9%), в генераторный газ переходит

23-29% в виде сероводорода, концентрации которого достигают 8-9 г/м^3 [8]. Содержание окислов азота в дымовых газах при сжигании генераторного газа и сланца не превышает 0,1-0,3 г/м^3. При полукоксовании кашпирских сланцев (около 5% серы) в генераторный газ переходит 40% серы (содержание в газе H_2S составляет 40 г/м^3). Кроме того, генераторный газ содержит около 5% окиси углерода, 45 газообразных углеводородов, смолу (14 г/м^3) и газовый бензин (21 г/м^3). В начале 1980-х гг. на всех предприятиях сланцеперерабатывающей подотрасли быв. СССР объем образующегося газогенераторного газа составлял 2 млрд. м^3/год [8].

По удельным выбросам оксидов серы и ряда других поллютантов в атмосферу горючие сланцы превосходят некоторые известные виды топлива (табл. 49). Согласно расчетам В.В. Жабо [34], основанных на использовании так называемых показателей суммарной вредности и частных показателей вредности продуктов сгорания сланцы принадлежат к наиболее вредным (с экологических позиций) видам топлива: по значению показателя суммарной вредности они прочно занимают первое место среди других видов топлива, а по частному показателю вредных веществ первой группы опасности (объединяющей вредные вещества, мало зависящие от технологии сжигания) - третье место (табл. 50).

Таблица 49. Удельные выбросы вредных веществ на ТЭС при сжигании наиболее распространенных видов органического топлива, г/(кВт·ч) [34]

Топливо	Выход газов при нормальных условиях, м^3/(кВт·ч)	Летучая зола	Оксиды серы	Оксиды азота
Эстонские сланцы	5,20	320	18,5	3,4
Березовский уголь	4,35	29	2,1	1,8
Кузнецкий уголь	4,10	82	3,5	5
Донецкий тощий уголь	4,00	97	21,6	2,8
Экибастузский уголь	4,05	253	9,1	3,2
Подмосковный бурый уголь	4,80	242	53,5	2,8
Мазут (сернистость 3%)	4,00	0,4	15,9	3,2

При 850°С происходит полное удаление органического вещества и минеральная составляющая ГС превращается в то, что принято называть золой [79]. Эта характеристика, вычисленная в процентном отношении к первоначальному весу породы, определяет одно из основных свойств сланца, его зольность A^d.

По ряду технологий переработки ГС одним из конечных продуктов и являются сланцевые золы. Именно высокая зольность ГС многих месторождений в существенной мере и сдерживает их практическое освое-

ние, поскольку обусловливает одну из основных трудностей - необходимость в утилизации значительной массы минеральных отходов, которые образуются в процессе сжигания ГС.

Таблица 50. Частные и суммарные показатели вредности некоторых видов топлива и продуктов их сгорания [34]

Топливо, марка	Показатели вредности (в скобках порядковый номер по значению среди разных топлив)					
	Суммарный	По SO_2	По NO_2	По золе	По V_2O_5	1-й группы
Сланцы эстонские	3,1565 (1)	0,0879	0,0586	2,59	0,42	0,1766 (3)
Подмосковный уголь Б2	2,0156 (2)	0,1518	0,0638	1,42	0,38	0,2336 (1)
Экибастузский уголь СС	1,8480 (3)	0,0300	0,0580	1,51	0,25	0,1056 (8)
Донецкий уголь Г	1,5626 (4)	0,1070	0,0796	1,16	0,23	0,2005 (2)
Торф фрезерный	1,0228 (5)	0,0072	0,0756	0,45	0,49	0,0922 (11)
Ангренский уголь Б2	0,9654 (6)	0,0552	0,0602	0,56	0,29	0,1239 (16)
Львовско-Волынский уголь Г	0,8365 (9)	0,0693	0,0572	0,18	0,18	0,1336 (4)
Березовский уголь Б2	0,4975 (15)	0,0075	0,0600	0,18	0,25	0,0718 (16)
Природный газ	0,0378 (23)	-	0,0378	-	-	0,0378 (23)

Как известно, при сжигании ГС в пылевидном состоянии образуются шлакозольные остатки, которые удаляются в основном гидравлическим способом в золоотвалы (эти остатки все еще не нашли практического применения), а также летучая зола, основная масса которой улавливается в циклонах и электрофильтрах.

Годовой объем летучей золы, образующейся на предприятиях быв. СССР, составлял более 6 млн. т. Как мы уже знаем, она в значительных количествах использовалась для известкования кислых почв (3 млн. т/год), ее крупная фракция применялась в производстве автоклавных ячеистых и тяжелых бетонов (0,3 млн. т/год), мелкая - для получения ряда высокомарочных сланцезольных портландцементов (0,1 млн. т/год); в незначительном количестве зола применялась для укрепления грунтов и материалов при строительстве дорожных покрытий и оснований.

На Эстонской ГРЭС в лучшие годы ежегодно сжигалось около 20 млн. т сланца и образовывалось до 9-10 млн. т шлака и золы [92, 93, 106]. Шлак составлял 20-25% и складировался в отвалах. Зола циклонов (45% от указанного объема) использовалась для известкования кислых почв. Зола дымовых труб электростанций (0,5% от указанного объема) поступала в атмосферу.

Золоотвалы ТЭС в Эстонии, потребляющие товарный сланец с зольностью 50-55%, в настоящее время занимают почти 2 тыс. га, образуя

техногенную пустыню [74]. Для горючих сланцев некарбонатного состава выход зольных отходов еще выше. Состав золы является функцией исходного состава минеральной составляющей и режима термообработки ГС (табл. 51-57).

Токсичные элементы, присутствующие в отходах сланцевой промышленности, разделяют на две группы: а) на токсичные распространенные (14 элементов) и б) на токсичные плохорастворимые (5 элементов). Расчеты коэффициентов обогащения (Ко) элементов в шлаке и золе (по отношению к среднему содержанию в почвах) позволили установить следующие ряды концентрирующихся элементов: для токсичных распространенных элементов в шлаке - Se (10), Cr (2,6), As (1,8), Mo (1,8), Zn (1,6), P (1,3), Cu (1,2), Ag (1,0); для токсичных распространенных элементов в золе - Se (60), P (16,3), As (9), Ag (5), Cr (4,3), Mo (4), Zn (3,6), Cu (1,6), Ni (1,3); для токсичных плохорастворимых элементов (Ba, Ti, Hf, Zr,Ta) в шлаке и золе коэффициенты обогащения были ниже 1.

Таблица 51. Химический состав золы горючих сланцев, % [79]

Компонент	Перелюбское месторождение, пласт					Коцебинское м-ние, пласт		
	I	II	III	IV^1	IV^2	I	II	III
SiO_2	29,28	51,11	47,06	49,65	43,84	26,57	52,60	45,50
Fe_2O_3	4,89	5,51	5,56	5,36	5,82	6,36	6,15	6,06
Al_2O_3	8,30	14,14	13,07	13,20	11,79	6,78	13,85	12,07
TiO_2	0,39	0,63	0,60	0,57	0,66	0,38	0,75	0,64
CaO	39,05	15,38	20,05	16,16	19,90	37,08	13,80	21,09
MgO	2,91	2,68	2,53	2,53	2,30	5,54	2,96	2,92
Na_2O	0,98	0,80	0,95	1,12	1,17	0,67	0,62	0,69
K_2O	1,47	2,07	2,07	2,20	1,94	1,03	1,91	1,66
SO_3	11,20	7,95	8,17	7,79	10,88	14,36	6,25	8,14
P_2O_5	0,82	0,49	0,62	0,88	0,87	0,55	0,43	0,57
Сумма	99,29	100,70	100,60	99,46	99,70	99,35	99,32	100,30

Таблица 52. Химический состав отходов добычи и переработки прибалтийских горючих сланцев [22]

Компонент	Известняковая порода (Ленинградсланец)	Зола пылевидного сжигания (Эстонская ГРЭС)	Генераторная зола (СПЗ Сланцы)	Коксозольный остаток из камерных печей (СПЗ Сланцы)
SiO_2	7,91	21,88	24,62	18,35
Al_2O_3	1,93	5,14	6,65	4,59
Fe_2O_3	1,25	4,76	3,54	2,97
CaO	44,08	52,53	37,65	29,29
MgO	1,56	4,92	2,83	2,97
SO_3	2,04	5,20	3,05	4,27
K_2O	1,00	2,52	3,08	3,50
Na_2O	0,05	0,14	0,12	-
ППП	40,24	2,13	18,29	34,21

Таблица 53. Макрокомпоненты в кукерсите и его золе, Прибалтийская ГРЭС, % [95]

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	13,88	23,28	27,76	27,22	27,76	32,03	32,70	32,53	-
TiO_2	0,26	0,36	0,47	0,47	0,46	0,56	0,59	0,61	0,48
Al_2O_3	3,9	6,02	7,55	7,45	7,26	8,59	8,91	9,30	8,82
Fe_2O_3	2,47	4,08	5,30	5,52	5,24	5,15	5,19	5,16	4,20
MnO	0,05	0,08	0,09	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,04
MgO	3,49	3,19	3,16	3,15	2,93	2,83	2,66	3,05	1,96
CaO	21,48	45,33	45,39	44,22	43,43	36,26	35,35	33,50	30,45
Na_2O	0,04	0,07	0,09	0,09	0,09	0,12	0,13	0,15	0,17
K_2O	1,68	2,21	3,36	2,74	3,36	5,41	6,09	6,94	6,84
P_2O_5	0,07	0,11	0,13	0,13	0,12	0,13	0,15	0,16	-
S	0,88	1,33	1,69	2,21	2,9	1,35	1,48	1,11	-
ППП	51,75	14,57	4,80	6,73	8,22	6,89	6,29	6,19	-

Примечание. Здесь и в табл. 54-57: 1 – кукерсит; 2 – шлак; 3 – зола пароперегревателей; 4 – зола циклонов; 5 – зола фильтров (поля электрофильтров, I); 6 – то же, II; 7 – то же, III; 8 – тоже, IV; 9 – зола дымовой трубы; ППП – потери при прокаливании.

Таблица 54. Легколетучие микроэлементы в кукерсите и его золе, Прибалтийская ГРЭС, мг/кг [95]

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
As	7,6	9,16	8,35	7,43	18,26	28,8	32,3	37,7	45,13
Sb	0,47	0,41	0,47	0,48	0,62	1,31	1,42	1,76	1,63
Se	< 0,1	0,1	0,2	0,15	0,3	1	0,95	0,7	0,6
Cl	1850	330	565	1760	1960	4250	4540	5040	7600
Br	100	23,6	27,9	135	225	541	640	760	685
Rb	39,05	42,5	62,8	57,5	68,7	120	134	157,5	167,75
Cs	2,32	1,81	3,1	2,53	4,06	7,9	9,33	10,35	10,8
Pb	23,5	13	39,5	56,5	42	97,5	113,5	121,5	163,5
Zn	48,7	81,5	72	61	70,7	116	135,3	140,3	183,6
Cd	4	-	6	2	-	-	-	-	-
Hg	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Таблица 55. Умереннолетучие микроэлементы в кукерсите и его золе, Прибалтийская ГРЭС, мг/кг [95]

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sr	150,75	334	339	344	332	291	262	257	259
Ba	140	153	214	205	204	235	257	252	256
Sc	4,2	5,8	6,8	7,1	7,5	7,9	8,1	8,2	8,3
Y	5,4	11,6	13,2	14	12	14	15	18	17
Ga	8	9	9	5	7	12	12	21	21
Co	2,9	4,1	4,8	4,9	5,2	5,8	6,1	6,3	6,4
Ni	21	29	30	28,5	35	38	39	41	53
Cu	17	24,5	23	23	13	19	16	18	33
Ag	0,1	0,1	0,15	0,15	0,2	0,4	0,5	0,5	0,5
Au	0,01	0,005	0,006	0,003	0,005	0,007	0,01	0,01	0,019

Таблица 56. Труднолетучие микроэлементы в кукерсите и его золе, Прибалтийская ГРЭС, мг/кг [95]

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Th	3,4	5,9	8,3	7,4	8,5	9,1	8,3	9,2	10,6
U	2,9	5,5	5,5	5,1	4,9	7,5	5,2	5,9	5,8
Zr	49	74	94	104	98	122	120	157	120
Hf	1,8	2	2,8	3,1	2,9	3,4	3,4	3,7	3,6
V	28	34	49	60,5	45,4	59	61	89	39
Nb	4,5	7	9	9,2	10,5	10,5	11	12	11
Ta	1	0,8	1	1,1	1,5	1,5	1,7	1,8	1,9
Cr	37,5	53,5	38,7	47	48,6	65,9	77,9	78,6	85,83
Mo	3	5,5	5	6,25	7	10,3	9,7	11,3	12,3
W	0,6	0,8	1,8	2,2	-	-	-	-	-
Ir	0,002	-	-	-	-	-	-	-	0,002

Таблица 57. Лантаноиды в кукерсите и его золе, Прибалтийская ГРЭС [89]

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
La	11,6	17,2	19,6	22	22,8	23,3	24,1	25,6	24,1
Ce	22,0	26,1	30,4	39,1	33,2	38,8	40,6	39,6	42,5
Nd	11,5	16,0	19,4	21,1	19,3	25,0	20,8	23,5	24,5
Sm	2,2	3,0	3,1	3,4	3,8	3,9	3,9	4,0	4,0
Eu	0,3	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Tb	0,3	0,4	0,4	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5
Dy	1,9	2,7	2,9	2,8	3,1	3,0	3,4	3,1	3,2
Tm	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4
Yb	0,8	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,4	1,4	1,4
Lu	0,2	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5

В ходе сгорания минеральная составляющая сланцев претерпевает значительные изменения в химическом составе. Имеет место полное нарушение структуры породы. Аутигенные минералы легкой фракции полностью разлагаются. Кальцит переходит в известь; доломиты также разлагаются до окислов, происходит связывание окиси кальция силикаты и алюмосиликаты. Поэтому наряду с увеличением количества новообразований гипса появляются новообразования силикатного и предположительно алюмосиликатного состава. В глинистых агрегатах органическое вещество полностью отсутствует; гидрослюда дегидратирована. Фосфаты полностью изменяются. Иногда встречаются графитистые образования. В тяжелой фракции сульфиды железа и цинка полностью переходят в окисное состояние. Возможны также преобразования глинистых минералов в тридимит и муллит.

Опасными источниками загрязнения среды обитания в сланцевых районах являются горящие терриконы. Скопление в отвалах больших масс пород, содержащих органическое вещество, создает предпосылки для их самовозгорания. Сланцевая пыль взрывоопасна, прежде всего, из-

за высокой активности керогена. В ходе горения в окружающую среду выделяются значительные объемы различных органических веществ и других соединений. В Эстонии особенно частыми были самовозгорания в 1950-1960-х гг. [44, 156]. Потенциально пожароопасными являются и штабеля товарного сланца. Кероген представляет собой сильно пылящее вещество, что может приводить к образованию взрывоопасных аэровзвесей при его транспортировке, хранении, переработке [144]. Например, в производстве керогена в рабочих помещениях выделяется пыль, содержащая 70-85% органической массы, и образуются аэровзвеси.

Есть сведения, что в процессе механизированной добычи ГС наблюдается повышенный выход частиц с размерами 0-5 мм в поперечнике [102]. Как отмечалось выше, диктионемовые сланцы (характеризующиеся повышенными содержаниями Mo, V и ряда других металлов [68, 138, 160]), залегающие во вскрытой толще месторождений фосфоритов, при открытой разработке попадают в отвалы и также могут самовозгораться. Например, в старой части карьера Маарду до 15% площади отвалов подвергнуто влиянию подземных пожаров [44]. Гипергенное разложение диктионемового сланца, находящихся в отвалах вместе с другими вскрышными породами при открытой добыче фосфоритов на карьере Маарду в Эстонии, является источником комплексного загрязнения среды обитания серой и рядом металлов [96, 97]. Сланцы (особенно Тоолсеского месторождения) отличаются повышенными содержаниями Pb, Mo, As, Se, V. С давних времен известны случаи самовозгорания диктионемовых сланцев Тоолсеского и Маардуского месторождений. Особенно широкое распространение самовозгорание сланцев характерно для отвалов фосфоритового карьера Маарду. Самонагревание и самовозгорание кукерсита в естественных скоплениях никогда не было зафиксировано [97]. Следует отметить, что при длительном хранении ГС теряют свои товарные свойства, а в атмосферу выделяются значительные количества токсичных веществ.

По расчетам В.Т. Малова [69], при прямом сжигании на ТЭС поволжских сланцев, наряду с выбросами сернистого ангидрида, оксидов азота, сажи, бенз(а)пирена, в атмосфере могут наблюдаться значительные превышения ПДК свинца Pb и незначительные - ртути. При энерготехнологическом использовании этих сланцев сохраняется опасность существенного превышения ПДК свинцом и практически исключается такая возможность для ртути. Американские исследователи [167] указывают, что рассеивание ртути от крупных предприятий по переработке ГС может представлять серьезную опасность для окружающей среды. Они изучали накопление этого металла почвами в районе залегания ГС в бассейне реки Пайсенс-Крик на северо-западе Колорадо (США) и экспериментально

установили повышенную адсорбцию ртути в почвенном покрове. Способность почв адсорбировать ртуть и масштабы адсорбции зависели от количества аморфных гидроксидов Fe и Mn, восстановленных форм Fe и Mn, а также от характера почвенной поверхности.

Хорошо известно, что при сжигании органического сырья, в том числе ГС, в среду обитания поступают различные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и другие органические соединения [110]. Например, сланцеперерабатывающими предприятиями Эстонии ежегодно выбрасывалось в атмосферу 4 тыс. т предельных и непредельных углеводородов, 2,5 тыс. т ароматических углеводородов; более 1000 т углеводородов выделялось с площадок выброса фусов в отвалах. Из общего количества фенолов, выбрасываемых в атмосферу (0,1 тыс. т/год), половина приходилась на Кохтла-Ярвеский завод минераловатных изделий. Кроме того, в атмосферу поступали ацетон, стирол, этилбензол, метанол и другие органические соединения, которых было идентифицировано порядка 100 наименований [67].

К настоящему времени выявлены сотни ПАУ и их аналогов, обладающих в большей или меньшей степени канцерогенной и мутагенной активностью и отнесенных к группе антропогенных углеводородов. Одной из очень распространенных структур ПАУ является перилен, который присутствует в продуктах высокотемпературного пиролиза сланцев и характерен для природных объектов. По данным [162], уровни содержания перилена в сланцах достигают 1000 нг/г. Несмотря на то, что в опытах на животных перилен не проявлял канцерогенного действия, экспертами МАИР он был отнесен (по состоянию на 1983 г.) к веществам с неадекватными доказательства канцерогенности для животных [20]. С термической переработкой сланцев связано поступление в окружающую среду бенз(а)пирена (БП) - вещества с доказанной для человека канцерогенностью.

Загрязнение среды обитания бенз(а)пиреном

Сланцевые камерные масла по содержанию БП (иногда до 1%) приближаются к высокотемпературным каменноугольным смолам, в генераторном сланцевом масле его концентрации на 1-2 порядка ниже [20]. Изучение зольных остатков переработки сланца в газогенераторах показало, что уровни содержания в золе БП составляют 10-100 мкг/кг [119]. По уровням содержания БП сточные воды сланцеперерабатывающих и сланцехимических предприятий не уступают стокам многих других заводов, связанных с применением и переработкой ископаемого топлива

(табл. 58). Использование сланцевых масел (например, в качестве антисептиков) и других производных сланцев также может сопровождаться поступлением в среду обитания канцерогенных соединений (БП и других ПАУ).

Таблица 58. Содержание бенз(а)пирена в сточных водах различных предприятий [41]

Предприятия	Пределы, мкг/л
Сланцеперерабытывающие и сланцехимические	2-300
Нефтеперерабатывающие и нефтехимические	0,06-1070
Коксохимические	12-290
Пиролиз керосина	до 3,5

Опытными исследованиями установлено, что при термической деструкции сланцев в интервале температур 395-520°С в результате первичного распада их органического вещества происходит образование первичного БП (как и других ПАУ) [62]. Вторичный БП является продуктом высокотемпературных процессов пиролиза смоляных паров. Эти процессы превалируют при температурах более 550°С, причем максимум выхода БП наблюдался при 700-800°С. При более высокой температуре БП и другие канцерогенные ПАУ подвергались дальнейшим термическим превращениям. Практически все основные продукты полукоксования ГС содержали БП (табл. 59-61).

Таблица 59. Содержание БП в продуктах полукоксования различных ГС, мкг/кг [62]

Конечная температура опыта, °С	Твердый остаток полукоксования			Смола	
	Кукерсит	Болтышский	Гринриверский	Кукерсит	Гринриверский
400	2400	149	87	5000	4200
450	9590	618	24	32000	5700
480	510	350	5	33000	6000
500	8	50	3	33840	6000
520	2	5	1	34370	6200

Таблица 60. Вредные вещества в дымовых газах, выбрасываемых в атмосферу при сжигании поволжских сланцев [101]

Вредное вещество	Содержание
Сернистый ангидрид (SO_2)	7,5-11 г/м^3
Окислы азота (NO_2)	130-220 мг/м^3
Сажа	0,01-0,10 г/м^3
Бенз(а)пирен	5-18 мкг/100 м^3

Содержание БП в смоле различных сланцев достигало нескольких десятков мг/кг. При температуре более 520°С содержание жидкой фазы в полукоксовом остатке незначительно, т. е. ПАУ переходят в паровую фазу. Основным источником БП в твердых остатках полукоксования является первичный распад органического вещества сланцев. Следует отметить, что получаемая при 500-600°С слан-

цевая генераторная смола содержит обычно тысячные доли процента БП, то вырабатываемая при 800-900°С камерная смола - 0,01-0,2 % БП.

Таблица 61. Содержание фенолов и бенз(а)пирена (БП) в смолах, полученных при переработке ГС в пилотном газогенераторе [33]

Месторождение	Фенолы, %	БП, мг/кг
Кашпирское (промышленный газогенератор, 60 т/сут)	2,5	18
Перелюбское	3,5	23
Коцебинское	3,1	20
Рубежинское	4,7	15
Сысольское	4,2	27
Эстонское	21	72
Болтышское	3,7	65
Экибастузское	3,6	345
Байсунское	2,5	40
Брезникское	1,2	46
Баната	1,6	68
Тимахди	1,6	16

Обычно БП в воздухе преимущественно связан с атмосферной пылью, в поверхностных водах - с твердыми и с капельно-жидкими поверхностными компонентами [20]. Твердые частицы, содержащие это соединение, довольно быстро выпадают из воздуха вследствие седиментации, а также вымываются атмосферными осадками, концентрируются в почвах, растениях, почвенных водах и водных системах. Донные отложения водоемов обладают высокой способностью удерживать БП. В почвах он участвует в протекающих в ней естественных процессах и способен поглощаться растениями. В условиях окружающей среды бенз(а)пирен, как правило, достаточно химически устойчив и может длительное время мигрировать из одних ее компонентов в другие, при этом почва и донные отложения являются вторичными источниками его поступления [148].

Изучение распределения БП в почвах в районе Эстонского сланцеперерабатывающего комбината показало, что наиболее высокие его концентрации характерны для территории завода (до 500 мкг/кг). По мере удаления от завода они снижались до 20 мкг/кг, т.е. до уровня ПДК [119]. В сельских районах БП находился в пределах фоновых концентраций. Особенности пространственного распределения этого соединения зависели как от господствующего направления ветра, так и от рельефа местности. Защитную роль, видимо, играют лесные массивы, в почвах которых обнаруживались наименьшие концентрации БП (менее 10 мкг/кг). Судя по всему, он активно перехватывается листвой деревьев.

В р. Кохтла бенз(а)пирен поступал в составе стоков с золоотвалов и сточных вод сланцеперерабатывающего комбината. В частности, в стоке с золоотвалов его концентрации составляли в среднем 0,19 мкг/л, в общем стоке - 0,48 мкг/л, в речной воде ниже места сброса сточных вод -

0,32 мкг/л, тогда как выше по течению содержания БП редко превышали 0,07 мкг/л. Тем не менее средние концентрации БП в воде реки даже до участка поступления стоков более чем в 10 раз превышают ПДК (0,005 мкг/л), что, по А.П. Ильницкому и др. [41], соответствует уровню «большого загрязнения». Площадной характер загрязнения указанной территории бенз(а)пиреном связан не только с техногенным воздействием, но и с природными особенностями сланцевых бассейнов, с этой точки зрения являющихся своеобразными геохимическими провинциями.

Влияние на человека

Давно известно, что сланцевая пыль, сланцезольная пыль, пыль керогена обладают патогенным и токсическим действием на живые организмы [129]. Сланцевая пыль образуется при технологических процессах добычи, обогащения (сортировки), грохочения, дробления, транспортировке и переработке ГС на сланцеперерабатывающих комбинатах и ТЭС. Указанная пыль способна привести к развитию профессионального пневмокониоза, особенно при длительном (10 и более лет) воздействии и при значительной запыленности воздушной среды. У рабочих сланцевых предприятий может развиваться пневмокониоз I, иногда II стадии [120]. Как правило, больные жалуются на одышку, кашель, боли в груди, отмечаются слабость и быстрая утомляемость. Рентгенологические исследования больных рабочих установили слабо выраженные явления интерстициального фиброза в виде диффузного усиления и деформации легочного рисунка, мелкой ячеистости в средних отделах и расширения корней легких. Сланцевый пневмокониоз отличается благоприятным, медленным течением, редким присоединением туберкулеза и отсутствием III стадии поражения, что, в частности, дает основание отнести его к группе доброкачественных пневмокониозов. ПДК в воздухе рабочей зоны для пыли кукерситов составляет 4 мг/м^3. Патогенное воздействие сланцезольной пыли может проявляться в пневмокониотических изменениях более выраженных, нежели при воздействии пыли горючих сланцев.

Пыль керогена, т.е. порошкообразного концентрата органического вещества горючего сланца, оказывает на подопытных животных примерно такое же действие, как и пыль обыкновенного сланца, а токсическое действие ее проявляется в дистрофических изменениях мышечных волокон в окружности введения суспензии пыли, которые, однако, выражены значительно слабее, чем при введении пыли горючего сланца. Патогенные и токсические воздействия на животных и человека установлены также для целого ряда первичных и промежуточных продуктов перера-

ботки ГС и товарных продуктов сланцевой промышленности [129]. Некоторые из них обладают канцерогенным действием (камерная смола, бенз(а)пирен). Экспериментальные исследования на лабораторных животных показали, что бензиновая фракция сырой сланцевой смолы является веществом наркотического действия, обладает сильным раздражающим коду действием, вызывая гиперемию, дерматит с последующими некрозами кожных покровов [46].

Еще в начале 1980-х гг. было установлено, что загрязненность воздуха в сланцевом бассейне Эстонии оказывает отрицательное влияние на здоровье детей дошкольного возраста [82]. Исследование химического состава волос 227 детей (возраст 4-6 лет) показало, что у детей, проживающих в районе, прилегающего к производственному объединению «Сланцехим», наблюдались более высокие концентрации тяжелых металлов, нежели в контрольном районе (табл. 62) [158].

Таблица 62. Содержание химических элементов в волосах детей, мкг/г

Металл	Район «Сланцехим» [158]	Типичный фон, Нечерноземье [112]
Медь	5-41	11
Цинк	27-32	132,8
Железо	12-79	18,5
Кальций	36-969	678 (взрослые)
Свинец	1-17,1	3,58
Кадмий	0,01-1,1	0,19
Ртуть	0,119-1,45	0,99

При обследовании 405 жителей Эстонии (с 1982 по 1985 гг.) в возрасте 20-60 лет, постоянно (не менее 5 лет) проживавших в 9 разных регионах страны, выявлено повышенное среднее содержание Pb (17,1-22,2 мкг/г) и Cd (0,96 мкг/г) в крови жителей г. Кохтла-Ярве и Национального парка Лахемаа при среднем содержании этих металлов соответственно 12 мкг/г и 0,46 мкг/г в других районах [16]. Концентрации элементов в крови коррелировали с содержанием их в волосах. Причиной высокого содержания металлов в биосубстратах жителей указанных мест является их повышенная эмиссия в окружающую среду при промышленной термической переработке ГС и производстве цемента, где используется зола сланцев. Кроме того, в крови профессиональных рабочих и населения прилегающих районов установлены, наряду с Cd и Pb, более высокие (по сравнению с контрольной группой) уровни Mn и Zn [173]. Специальные исследования биоконцентрирования тяжелых металлов в организме жителей Эстонии, родившихся или проживавших в республике более 20 лет и в данном районе не менее 5 лет и не имевших профессионального контакта с тяжелыми металлами, показали следующее (табл. 63) [17, 47]. Самые высокие содержания кадмия и свинца обнаружены в крови и волосах жителей

Кохтла-Ярве и Маарду. В Кохтла-Ярве свинец в крови в концентрациях 20-30 мкг/100 мл наблюдался в 21% случаев, более 30 - в 7%. В Маарду концентрации свинца в 10-20 мкг/100 мл наблюдались в 100% случаев; в Костивере концентрации 10-20 - в 59%, 20-30 - в 11% случаев.

Таблица 63. Металлы в крови (мкг/100 мл) и волосах (мкг/г) жителей Эстонии [17]

Район	Кадмий		Ртуть		Свинец	
	Кровь	Волосы	Кровь	Волосы	Кровь	Волосы
Кохтла-Ярве	0,96	2,37	0,53	0,54	17,1	11,1
Маарду	0,80	1,31	-	-	16,0	13,1
Костивере	0,68	1,43	-	-	13,3	10,4
о. Хийумаа	0,23	1,27	0,49	0,85	9,2	7,2
Матсалу ГЗ	0,24	0,30	0,79	2,42	8,3	-
Рекомендуемый допустимый уровень [47]	-	2	0,6	4	20	20

Л.М. Цыбаловой и др. [145] проанализирована общая заболеваемость, а также заболеваемость респираторными инфекциями, отитами и пневмониями детей в возрасте до 14 лет в двух районах г. Кохтла-Ярве, в одном из которых расположены предприятия сланцевой промышленности, а в другой свободен от крупных промышленных предприятий и удален от первого на 8-10 км. Была установлена существенная разница в заболеваемости детей младшего возраста, проживающих в указанных районах. Дети «сланцевого» района из года в год имели более высокие показатели по заболеваемости. Уровень и динамика заболеваемости детей, особенно в возрасте 0-2 лет, прямо коррелировали с показателями загрязнения атмосферного воздуха в районах проживания. Показательно, что в северном «сланцевом» районе Эстонии наблюдалась повышенная заболеваемость злокачественными опухолями желудка и легких [159]. Известно, что Сызранский район Самарской области отличается высоким уровнем онкологической заболеваемости [147]. Это может быть связано с влиянием не только нефтеперерабатывающих предприятий, но и, отчасти, с воздействием расположенных здесь предприятий сланцедобывающей и сланцеперерабатывающей промышленности.

Заключение

Мировые ресурсы горючих сланцев значительны, и при развитии соответствующих технологий использование содержащегося в них углеводородного сырья могло бы на многие десятки лет решить проблему обеспечения мирового хозяйства энергоресурсами. В районах с дефицитом топливно-энергетических ресурсов промышленная ценность месторождений горючих сланцев особенно велика. Кроме того, горючие сланцы представляют собой также комплексное сырье для получения различных продуктов. Судя по всему, в перспективе следует ожидать ввода в эксплуатацию новых объектов, что позволит поднять добычу и переработку горючих сланцев до широких промышленных масштабов. Однако развитие сланцедобывающей и сланцеперерабатывающей промышленности во многом сдерживается не только экономическими соображениями и технологическими возможностями, но и экологическими факторами. Немаловажным является и тот факт, что для месторождений горючих сланцев типично сложное геологическое строение, чрезвычайно затрудняющее их эффективную разработку. К тому же многие месторождения горючих сланцев расположены в районах интенсивного развития земледелия, что потребует для их возможного освоения изъятия плодородных земель.

В настоящее время проблемы охраны окружающей среды, возникающие при использовании горючих сланцев, не относятся к числу глобальных, поскольку масштабы добычи, переработки и использования данного вида минерального сырья относительно невелики. Тем не менее деятельность современных сланцедобывающих и сланцеперерабатывающих предприятий в большинстве известных случаев сопровождается отрицательным воздействием на окружающую среду обитания, что для ряда районов мира уже прибрело ярко выраженный региональный характер. Как правило, в таких районах наблюдаются нарушения естественной структуры и залегания коренных пород и рыхлых осадочных образований, изменения ландшафта в целом и его компонентов (форм рельефа, гидрографической сети, почвенного слоя, растительности и др.), развиваются негативные гидрогеологические и гидрологические явления (истощение запасов, нарушение режима поверхностных, грунтовых и подземных вод), происходит активизация разнообразных экзогенных процессов, обусловленных горными работами и водоотведением (гравитационная просадка кровли подземных выработок, медленная осадка уплотняющихся карьерных отвалов и др.), а также заметная интенсификация геохимических процессов и явлений, часто выражающаяся в загрязнении окружающей среды и ее компонентов химическими элемента-

ми, органическими и неорганическими соединениями, прежде всего, тяжелыми металлами, фтором, соединениями серы, азота, фенолами, многими полициклическими ароматическими углеводородами, в том числе, бенз(а)пиреном и периленом. Это негативно сказывается на состоянии здоровья населения, проживающего в сланцевых районах.

При существующих технологиях только треть добываемых сланцев получается в виде достаточно крупных кусков, пригодных для термической переработки в смолу в установках газогенераторного типа. Общий недостаток всех процессов термического разложения сланца заключается в том, что зольный и коксовый остатки из-за токсичности не находят применения и направляются в отвалы, занимая огромные территории и являясь источниками загрязнения окружающей среды. Согласно расчетам, основанным на использовании так называемых показателей суммарной вредности и частных показателей вредности продуктов сгорания, горючие сланцы принадлежат к наиболее вредным (с экологической точки зрения) видам топлива. В частности, по значению показателя суммарной вредности они прочно занимают первое место среди других видов ископаемого топлива, а по частному показателю вредных веществ первой группы опасности, объединяющей вредные вещества, мало зависящие от технологии сжигания, третье место.

Для дальнейшего экономически выгодного и экологически безопасного развития сланцевой промышленности необходима разработка комплексных технологий добычи и переработки горючих сланцев с максимально возможным вторичным использованием образующихся отходов и рекультивацией нарушенных и загрязненных территорий. Особое внимание следует уделить созданию технологий использования сланцевой мелочи в энерготехнологических целях.

Литература

1. *Аарна А., Эпик И.* Использование горючих сланцев в Эстонской ССР // Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, с. 7-15.

2. *Аарна А.Я.* 60 лет промышленной переработке горючих сланцев в Эстонии // Горючие сланцы, 1984, 1, № 3, с. 319.

3. *Аронов С.Г.* Горючие сланцы // Химическая энциклопедия: Т. 1. - М.: Сов. энциклопедия, 1988, с. 1178.

4. *Астраханцева О.П., Зеленин Н.И.* Некоторые особенности фенолов сланцевой смолы // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. - Л.: Химия, 1968, с. 97-103.

5. *Атоян Э.М.* Термодинамические исследования превращений сернистых соединений при пиролизе твердых топлив // Исследования в области комплексного энерготехнологического использования топлива. - Саратов: СПИ, 1983, с. 36-44.

6. *Атоян Э.М., Галишникова Н.М., Клейменова И.А.* Влияние фракционного состава на свойства горючих сланцев // Исследования в области комплексного энерготехнологического исследования топлив. - Саратов: СПИ, 1989, с. 34-37.

7. *Атоян Э.М., Каштанов В.В.* О превращении сернистых соединений Волжских горючих сланцев при термической переработке // Исследования в области комплексного энерготехнологического использования топлива. - Саратов: СПИ, 1982, с. 12-17.

8. *Аунап А.К.* Сокращение вредных выбросов в атмосферу при термической переработке и сжигании сланцев // Сланцевая промышленность. Информ. серия 1. - Таллин: ЭНИИНТИиТЭИ, 1984, № 4, с. 12-16.

9. *Баситова С.М., Засорина Е.Ф., Азизкулова О.А., Джабирова М.Б.* Концентрация и распределение рения и молибдена в горючих сланцах Средней Азии // Геохимия, 1974, № 7, с. 1077-1081.

10. Бизнес-карта-97. Промышленность. Отрасль горнодобывающая промышленность. Россия. Т. 1. - М.: АДИ «БИЗНЕС-КАРТА», 1997. - 435 с.

11. Бизнес-карта-97. Промышленность. Отрасль химическая и нефтехимическая промышленность. Россия. Т. 21-1. - М.: АДИ «БИЗНЕС-КАРТА», 1997. - 490 с.

12. Бизнес-карта-97. Промышленность. Отрасль электроэнергетика. СНГ, включая Россию. Т. 30. - М.: АДИ «БИЗНЕС-КАРТА», 1997. - 433 с.

13. *Богомазов В.М., Власов В.М., Тараканов А.С. и др.* Ресурсы твердых горючих ископаемых России // Разведка и охрана недр, 1993, № 11, с. 2-4.

14. *Боженов П.И.* Комплексное использование минерального сырья и экология. - М.: Изд-во АСБ, 1994. - 264 с.

15. *Вески Р.Э.* Использование горючих сланцев в качестве удобрений и мелиорантов // Горючие сланцы, 1986, 3, № 4, с. 337-350.

16. *Виитак А.А.* Содержание свинца и кадмия в крови и волосах у жителей Эстонской ССР // Сб. тез. докл. 5 Республ. съезда эпидемиологов, микробиологов, инфекционистов и гигиенистов ЭССР, 8 октября, 1987. - Таллин, 1987, с. 272-273.

17. *Виитак А., Кахн Х., Хедреярв Х.* Экология человека: тяжелые металлы в крови и волосах жителей Эстонии // Эколого-экономическая ситуация в Эстонии - точка зрения ученых. - Таллин, 1990, с. 33-45.

18. *Внуков А.К.* Защита атмосферы от выбросов энергообъектов. - М.: Энергоатомиздат, 1992.- 176 с.

19. *Волконская Р.А., Иванова С.Н., Озеров И.М.* Горючие сланцы Байсунского месторождения // Химия и технология гор. сланцев и продуктов их переработки. - Л.: Химия, 1968, с. 29-38.

20. Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов.- Л.: Химия, 1990. - 732 с.

21. *Гавшин В.М., Гурари Ф.Г., Матвиенко Н.И. и др.* Металлоносность горючих сланцев Оленекского бассейна // Рудная специализация осадочных формаций Сибири. - Новосибирск: Наука, 1984, с. 91-97.

22. *Глезин И.Л. Ластовкин Г.А., Лычагин В.Ф., Тимофеев Г.А.* Комплексная безотходная переработка горючих сланцев. - М.: ЦНИИЭнефтехим, 1982. - 47 с.

23. Горючие сланцы европейского Севера СССР. - Сыктывкар: Коми НЦ УрО АН СССР, 1989. - 152 с.

24. Горючие сланцы: Пер. с англ. - Л.: Недра, 1980. - 262 с.

25. *Гребенщикова О.А., Доманова Н.И., Норватов Ю.А.* Техногенный режим подземных вод в стратифицированном осадочном комплексе на Эстонском месторождении горючих сланцев // Горючие сланцы, 1985, 2, № 1, с. 23-30.

26. *Гуляева Л.А., Иткина Е.С.* Микроэлементы углей, горючих сланцев и их битуминозных компонентов. - М.: Наука, 1974. - 92 с.

27. *Гуревич Э.А., Гороховский В.А., Мартынова А.В.* Минеральные отходы добычи и переработки сланцев – сырье для производства строительных материалов // Проблемы развития сланцевой промышленности России. Мат-лы Междунар. научн.-техн. конф. (24-28 октября 1994 г.). - Саратов: СГТУ, 1995, с. 57-59.

28. *Дворядкин А.Т., Синицына И.И., Ирисова Т.И.* Экологические аспекты очистки газов и утилизации минерального остатка сжигания сланцев // Проблемы развития сланцевой промышленности России. - Саратов: СГТУ, 1995, с. 61-64.

29. *Добрянский А.Ф.* Горючие сланцы СССР. - Л.: Гостоптехиздат, 1947. - 232 с.

30. *Дубарь Г.П.* Перспективы использования и обеспечения ресурсами основных сланцевых районов России // Международ. симп. «Топливно-энергетические ресурсы России и других стран СНГ». С.-Петербург. 24-26 апр. 1995. - СПб., 1995, с. 81-83.

31. *Дэвис Дж. Х.* Освоение и использование энергетических ресурсов: воздействие на качество воды // Природа и ресурсы, 1987, XXIII, № 1, с. 2-17.

32. *Ефимов В.М., Дойлов С.К., Леэпер Р., Соо М.* Возможности предотвращения образования водорастворимой сульфидной серы при переработке сланца в газогенераторах // Горючие сланцы, 1984, 1, № 2, с. 179-187.

33. *Ефимов В.М., Кундель Х.А., Халевина Т.А.* Бенз(а)пирен в смолах полукоксования горючих сланцев различных месторождений // Горючие сланцы, 1986, 3, № 2, с. 193-198.

34. *Жабо В.В.* Охрана окружающей среды на ТЭС и АЭС. - М.: Энергоатомиздат, 1992 .- 240 с.

35. *Зеленин Н.И., Озеров И.М.* Справочник по горючим сланцам. - М.: Недра, 1983. - 248 с.

36. *Золотарева Б.Н., Скрипниченко И.И., Мартин Ю.Л.* Лишайники - индикаторы загрязнения среды тяжелыми металлами // Природа, 1981, № 1, с. 86-88.

37. *Иванов В.В., Поплавко Е.М., Тимофеева О.С.* Особенности распределения элементов-примесей в углеродистых сланцах Эстонии // Геохимия, 1984, № 6, с. 903-912.

38. *Иванов И.П., Арнаутов А.И.* Пучение выработок на сланцевой шахте «Кашпирская» // Сланцевая промышленность. Информ. серия 1. - Таллин: ЭНИИНТИиТЭИ, 1984, № 1, с. 1-6.

39. *Иванова С.Н., Копалкина Л.Н., Озеров И.М.* Характеристика горючих сланцев Туровского месторождения БССР // Химия и технология гор. сланцев и продуктов их переработки. - Л.: Химия, 1968, с. 59-69.

40. *Илометс М.А., Карофельд Э.К.* Влияние атмосферного загрязнения не геохимию торфа верховых болот в районе сланцевой промышленности (Северо-Восточная Эстония) // Геохимия техногенеза. Тез. докл. II Всес. сов. - Минск: ИГиГ АН БССР, 1991, с. 105-106.

41. *Ильницкий А.П., Королев А.А., Худолей В.В.* Канцерогенные вещества в водной среде. - М.: Наука, 1993. - 222 с.

42. *Иорудас К.А., Стельмах Г.П., Михненко С.П., Блохин А.И.* Переработка высокосернистых сланцев Кашпирского месторождения // Химия твердого топлива, 1999, № 5, с. 73-78.

43. *Калласте Т.* Проблемы загрязнения атмосферы // Эколого-экономическая ситуация в Эстонии – точка зрения ученых. - Таллин: АН Эстонии, 1990, с. 10-33.

44. *Кальо Д.Л., Пуура В.А.* Изменение геологической среды при разработке сланцево-фосфоритового бассейна Северной Эстонии // Влияние добычи полезных ископаемых на окружающую среду. - Москва: ЦМН ГКНТ, 1989, с. 104-110.

45. *Кальювеэ Э.* Основные направления научно-технического прогресса добычи горючих сланцев // Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, с. 40-49.

46. *Кангур М.М.* К токсикологической оценке бензиновой фракции сырой сланцевой смолы УТТ-300 // Сланцевая промышленность. Информ. серия 1. - Таллин: ЭНИИНТИиТЭИ, 1984, № 5, с. 23-24.

47. *Кахн Х.А., Вийтак А.А., Туулик В.О.-Э.* О содержании тяжелых металлов в биосредах жителей Эстонской ССР и их возможное влияние на организм человека // Медицинские аспекты охраны окружающей среды. - Тарту: ТГУ, 1988, с. 84-87.

48. *Каширский В.Г.* Экспериментальные основы комплексного энерготехнологического использования топлив. - Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1981. - 144 с.

49. *Каширский В.Г.* Термическая переработка ГС и их энерготехнологическое использование. - Саратов: СПИ, 1987. - 66 с.

50. *Каширский В.Г., Атоян Э.М.* Комплексное использование многосернистых сланцев СССР. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. - 29 с.

51. *Каширский В.Г., Каштанов В.В.* О предотвращении вредных выбросов при сжигании многосернистого сланца // Исследования в области комплексного энерготехнологического использования топлива. - Саратов: СПИ, 1980, с. 62-69.

52. *Кизильштейн Л.Я., Мостовой П.П., Рылов В.Г.* Элементы-примеси в горючих сланцах Волжского бассейна // Горючие сланцы, 1986, 3, № 6, с. 283-289.

53. *Кизильштейн Л.Я., Погребнова Н.Б.* Биогеохимия серы горючих сланцев Волжского бассейна // Горючие сланцы, 1985, 2, № 4, с. 362-369.

54. *Кисилева Н.Б.* Сокращение сброса загрязненных сточных вод // Сланцевая промышленность. Информ. серия 1. - Таллин: ЭНИИНТИиТЭИ, 1984, № 10, с. 6-8.

55. *Клер В.Р.* Горючие сланцы // Горная энциклопедия: Т. 2. - М.: Сов. энциклопедия, 1986, с. 147-149.

56. *Клер В.Р.* Прибалтийский сланцевый бассейн // Горная энциклопедия: Т. 4. - М.: Сов. энциклопедия, 1989, с. 226-227.

57. *Клер В.Р., Волкова Г.А., Гурвич Е.М. и др.* Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР: Геохимия элементов. - М.: Наука, 1987. - 238 с.

58. *Клер В.Р., Ненахова В.Ф., Сапрыкин Ф.Я. и др.* Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. - М.: Наука, 1988. - 256 с.

59. *Козловский Е.В., Небольсин А.Н., Алексеев Ю.В. и др.* Известкование почв. - Л.: Колос, 1983. - 286 с.

60. *Корытов Ф.Я.* Фтор в углеводородах и их эколого-геохимическая оценка // Экология и экономика недропользования. Тез. докл. науч.-прак. конф. - М., 1995, с. 46.

61. *Кузьмин И.И., Фрайман Я.Б.* Экономическое обоснование целесообразности применения безотходной (малоотходной) технологии использования минерального сырья горнодобывающего предприятия // Рациональное использование недр и охрана окружающей среды. - Л.: ЛГИ, 1990, с. 93-97.

62. *Кундель Х.А., Ефимов В.М., Халевина Т.А.* Закономерности образования бенз(а)пирена при термической деструкции горючих сланцев // Горючие сланцы, 1984, 1, № 4, с. 408-413.

63. *Куусемяэ В.* Обзор химической промышленности Эстонской республики // Химия и рынок, 1999, № 2, с. 8-13.

64. *Кучер Р.В., Ганиткевич Я.В., Кривицкий И.П.* Проблемы переработки и использования менелитовых сланцев Карпат // Горючие сланцы, 1985, 2, № 1, с. 57-62.

65. *Лапо А.В., Вдовец М.С.* О характере воздействия на окружающую среду отвалов сланцедобывающей промышленности Эстонской ССР // Эколого-геохимический анализ техногенного загрязнения. - М.: ИМГРЭ, 1992, с. 83-89.

66. *Лейс М., Тоом М.* Сезонная динамика гидрохимического и гидробиологического состояния озер в районе сланцевой промышленности Сев.-Вост. Эстонии // Геохимия техногенеза. Тез. докл. II Всес. сов. - Минск: ИГиГ АН БССР, 1991, с. 107-108.

67. *Луйга П.О., Паальме Г.П.* Охрана окружающей среды при добыче и использовании эстонских горючих сланцев // Горючие сланцы, 1985, 2, № 2, с. 206-212.

68. *Малде Я.Я.* Молибден в диктионемовых сланцах Северной Эстонии // Литология и полезные ископаемые, 1976, № 5, с. 94-98.

69. *Малов В.Т.* Оценка выбросов в атмосферу соединений свинца и ртути при сжигании и энерготехнологическом использовании поволжских сланцев // Изв. вузов. Энергетика, 1993, № 1-2, с. 96-98.

70. *Манская С.М., Кидина Л.А., Генералова В.Н.* К изучению керогена // Геохимия, 1976, № 1, с. 3-10.

71. *Маремяэ Э.* Проблемы использования эстонских диктионемовых сланцев в качестве сырья для извлечения содержащихся в них полезных компонентов // Эколого-экономическая ситуация в Эстонии – точка зрения ученых. - Таллин: АН Эстонии, 1990, с. 72-82.

72. *Матвеев А.К., Мазор Ю.Р., Нейштадт М.И. и др.* Закономерности образования торфов, углей и горючих сланцев // 27-й Междунар. геол. конгресс. Месторождения твердых горючих ископаемых. Секция С.14. Доклады. Т. 14. Москва 4-14 августа 1984. - М.: Наука, 1984, с. 38-55.

73. *Матусович Н.И.* Исследование минеральной части горючих сланцев некоторых месторождений Волжского бассейна // Химия и технология гор. сланцев и продуктов их переработки, вып. 7. - Л.: Гостоптехиздат, 1959, с. 5-16.

74. Месторождения горючих сланцев мира. - М.: Наука, 1988. - 263 с.

75. *Метсик Р.Э., Фильц Д.И.* Исследование сернистых соединений подсмольных вод полукоксования менилитовых (карпатских) сланцев // Сланцевая промышленность. Информ. серия 1.- Таллин: ЭНИИНТИиТЭИ, 1984, № 7, с. 6-7.

76. *Метлик Р.Э., Фильц Д.И.* Исследование химического состава фенолов подсмольных вод полукокосования менилитовых (карпатских) сланцев // Сланцевая промышленность. Информ. серия 1. - Таллин: ЭНИИНТИиТЭИ, 1984, № 7, с. 7-8.

77. *Миллер Т.* Жизнь в окружающей среде. Ч. III: пер. с англ. - М.: ГАЛАКТИКА, 1996. - 400 с.

78. *Михайлов В.Ф., Азимова Т.И., Давыдова Л.А., Кругликова Б.Х.* Особенности распределения серы в продуктах полукоксования волжских горючих сланцев // Исследования в области комплексного энерготехнологического использования топлива. - Саратов: СПИ, 1987, с. 7-10.

79. *Михайлов В.Ф., Отькало Л.Б., Никитина О.Н., Ранцев Г.П.* Минерально-химическая характеристика золы сланцев Перелюбского и Коцебинского месторождения // Исследования в области комплексного энерготехнологического использования многозольных топлив. - Саратов: СПИ, 1985, с. 16-22.

80. *Мусаев Г.А., Надиров Н.К., Матвеец М.А. и др.* Исследование состава горючих сланцев месторождения Кендерлык и продуктов их переработки // Геол. и разведка недр Казахстана, 1998, № 4, с. 40-42.

81. *Небел Б.* Наука об окружающей среде: Как устроен мир: В 2-х т. Т. 2: Пер. с англ. - М.: Мир, 1993. - 336 с.

82. *Нийт М.И.* Влияние загрязненности атмосферного воздуха в сланцевом бассейне ЭССР на состояние здоровья детей дошкольного возраста // Рациональное использование ресурсов и охрана окружающей среды, № 6, 1983, с. 72-73.

83. *Озеров И.М.* Геохимическая характеристика полезной толщи Ленинградского месторождения горючих сланцев // Химия и технология гор. сланцев и продуктов их переработки. - Л.: Химия, 1968, с. 76-84.

84. *Озеров И.М.* Комплексное использование горючих сланцев // СЭВ. Бюлл. Постоянной комиссии химической промышленности, 1975, № 1(52), с. 65-71.

85. *Озеров И.М., Румянцев П.Ф., Иванова С.Н.* Сланцезольный стеклокристаллический теплоноситель // Химия и технология гор. сланцев и продуктов их переработки. - Л.: Химия, 1968, с. 264-269.

86. *Озеров И.М., Худоминская Л.С., Аксенова Н.Н.* Редкие и рассеянные элементы в золе сланцев // Химия и технология гор. сланцев и продуктов их переработки. - Л.: Химия, 1968, с. 84-88.

87. *Парахонский Э.В.* Условия образования и выпуска сточных вод сланцевых шахт и разрезов. - Таллин: Валгус, 1983. - 143 с.

88. *Парахонский Э.В.* Охрана и контроль за состоянием природной среды при добыче горючих сланцев. - Таллин: Валгус, 1984. - 39 с.

89. *Парахонский Э.В.* Влияние добычи и переработки горючих сланцев на природную среду // Влияние добычи полезных ископаемых на окружающую среду. - Москва: ЦМН ГКНТ, 1989, с. 110-115.

90. *Парахонский Э.В.* Охрана водных ресурсов на шахтах и разрезах. - М.: Недра, 1992 .- 191 с.

91. *Пеньков В.Ф.* Генетическая минералогия углеродистых веществ. - М.: Недра, 1996. - 224 с.

92. *Пец Л.И., Ваганов П.А.* Токсичные микроэлементы в золе электростанций, работающих на сланце // Теория и практика геохимических поисков в современных условиях: Тез. докл. к IV Всес. сов. (Ужгород, 10-12 октября, 1988 г.): Т. 6. - М.: ИМГРЭ, 1988, с. 86.

93. *Пец Л.И., Ваганов П.А.* Микроэлементы шлака и летучей золы дымовых труб электростанций, работающих на сланце, и окружающая среда // Тр. Таллинского политехн. ин-та, 1988, № 658, с. 68-72.

94. *Пец Л.И., Ваганов П.А., Шнир К.* Лантаноиды в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Горючие сланцы, 1986, 3, № 4, с. 419-424.

95. *Пец Л.И., Ваганов П.А., Кнот И. и др.* Микроэлементы в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Гор. сланцы, 1985, 2, № 4, с. 379-390.

96. *Пихлак А.* О склонности диктионемовых сланцев из месторождений фосфоритов Эстонской ССР к самовозгоранию // Горючие сланцы, 1984, 1, № 3, с. 251-264.

97. *Пихлак А.А.* Из истории исследований самовозгорания горючих сланцев Эстонии // Горючие сланцы, 1985, 2, № 3, с. 279-287.

98. *Пихлак А.А.* Гипергенное разложение диктионемового сланца - источник комплексного загрязнения окружающей среды // Проблемы охраны литосферы в СССР. Тез. к сов.-сем., Пярну, 14-15 апр., 1988. Ч. 1. - Таллин, 1988, с. 14-21.

99. *Поплавко Е.М., Иванов В.В., Карасик Т.Г. и др.* О концентрациях рения в нефтях, нефтяных битумах и горючих сланцах // Геохимия, 1974, № 9, с. 1399-1403.

100. *Поплавко Е.М., Иванов В.В., Логинова Л.Г. и др.* Некоторые особенности проявления рения и других металлов в горючих сланцах Средней Азии // Геохимия, 1977, № 2, с. 273-282.

101. *Попов А.И., Шупарский А.И., Ерофеева В.И., Артемьев С.В.* Вредные выбросы в атмосферу при сжигании поволжских горючих сланцев // Горючие сланцы, 1986, 3, № 2, с. 205-209.

102. Проблемы развития сланцевой промышленности России. Мат-лы Междунар. научн.-техн. конф. (24-28 октября 1994 г.). - Саратов: СГТУ, 1995. - 71 с.

103. Проблемы эффективного использования энергоносителей и низкосортных топлив в промышленности. Мат-лы Междунар. конф. - Саратов: СГТУ, 1998. - 80 с.

104. *Проскуряков В.А., Рембашевский А.Г., Соловейчик З.В.* Флотационное обогащение волжских сланцев // Тр. ВНИИТ, 1961, вып. 10, с. 5-22.

105. *Пуура В., Мартинс А., Баальбаки М.К., Аль-Кхатиь К.* Проявления горючих сланцев на юге Сирийской Арабской Республики // Горючие сланцы, 1984, 1, № 4, с. 333-340.

106. *Ребане К.К., Элике И.П.* Проблемы комплексного использования горючих сланцев // Вест. АН СССР, 1982, № 12, с. 19-24.

107. *Ревелль П., Ревелль Ч.* Среда нашего обитания: В 4-х книгах: Кн. 1. Энергетические проблемы человечества: Пер. с англ. - М.: Мир, 1995. - 291 с.

108. *Рейнсалу Э., Тоомик А.* О воздействии подземных горных работ на геологическую среду // Горючие сланцы, 1984, 1, № 2, с. 141-145.

109. *Решетов В.А.* Направления применения натурального волжского сланца в производстве функциональных композиционных материалов // Проблемы развития сланцевой промышленности России. - Саратов: СГТУ, 1995, с. 28-33.

110. *Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. - Л.: Гидрометеоиздат, 1988. - 224 с.

111. *Рорбах Г., Клейн Ф., Прасс П.* Опыт использования сланцев Германии для производства энергии и вяжущих строительных материалов // Проблемы развития сланцевой промышленности России. - Саратов: СГТУ, 1995, с. 34-35.

112. *Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др.* Геохимия окружающей среды. - М.: Недра, 1990. - 335 с.

113. *Сапрыкин Ф.Я.* Геохимия почв и охрана природы. - Л.: Недра, 1984. - 231 с.

114. *Симонов В.Ф., Каширский В.Г.* Проблемы развития сланцевой промышленности Поволжья // Проблемы развития сланцевой промышленности России. - Саратов: СГТУ, 1995, с. 1012.

115. *Симонов В.Ф., Каширский В.Г., Илясов В.Н.* Задачи промышленного освоения месторождений горючих сланцев Оренбургской области // Состояние и перспективы развития науч.-техн. потенциала Юж.-Урал. Региона: Межгос. науч.-техн. конф. Магнитогорск, 16-21 мая. 1994: Тез. докл. – Магнитогорск, 1994, с. 8-10.

116. *Скорик Ю.И., Невская М.А.* Влияние Сланцевского района на экологическую ситуацию сопредельных территорий Ленинградской области // Докл. и тез. докл. 3-й Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности», С.-Петербург, 16-18 июня, 1998. Т. 3. – СПб., с. 486-487.

117. Словарь по геологии нефти и газа. - Л.: Недра, 1988. - 679 с.

118. *Смирнов В.С., Пермяков Р.С.* Народнохозяйственная эколого-экономическая оценка открытого способа разработки месторождений полезных ископаемых // Горный журнал, 1992, № 1, с. 59-62.

119. *Соленова Л.Г., Сафаев Р.Д., Надолинский С.И. и др.* О техногенной нагрузке окружающей среды тяжелыми металлами и бенз(а)пиреном в сланцевом бассейне Эстонской ССР // Эколого-геохимические исследования в районах интенсивного техногенного воздействия. - М.: ИМГРЭ, 1990, с. 154-156.

120. Справочник по профессиональной патологии. - Л.: Медицина, 1981. - 376 с.

121. Справочник сланцепереработчика. - Л.: Химия, 1988. - 256 с.

122. *Суркууск Т.* Румынские сланцы на службе электроэнергетики // Гор. сланцы, 1984, 1, № 2, с. 209-211.

123. *Тауре И., Козлова М., Вирцавас М.* Распределение некоторых химических элементов в донных отложениях, датированных методом неравновесного ^{210}Pb, некоторых озер Северо-Восточной Эстонии // Геохимия техногенеза. Тез. докл. II Всес. сов. - Минск: ИГиГ АН БССР, 1991, с. 41-43.

124. *Твердохлебов В.Ф.* Сланцевая промышленность // Горная энциклопедия, т. 4. - М.: Сов. энциклопедия, 1989, с. 564-565.

125. *Тиссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти: Пер. с англ. - М.: Мир, 1981. - 501 с.

126. *Тихане В.Х.* О классификации источников выбросов в атмосферу в сланцеперерабатывающей промышленности // Сланцевая промышленность. Информ. серия 1. - Таллин: ЭНИИНТИиТЭИ, 1984, № 2, с. 12-14.

127. *Тихомирова Е.С.* К геохимии Fe, Mn, P и «малых» элементов в сланценосных отложениях нижнего волжского яруса Среднего Поволжья // ДАН СССР, 1960, 131, № 3, с. 659-662.

128. *Тихомирова Е.С.* К вопросу о геохимической подвижности элементов при образовании сульфидных конкреций в сланценосных отложениях Волжского и Прибалтийского бассейнов // ДАН СССР, 1960, 135, № 6, с. 1501-1504.

129. Токсикология сланцевых продуктов: Методическое письмо. - Таллин: Минздрав Эстонской ССР, 1970. - 87 с.

130. *Тоомик А.А., Карабанов Д.В., Штембах В.П.* Проблемы охраны и восстановления земной поверхности при добыче горючего сланца // Влияние добычи полезных ископаемых на окружающую среду. - Москва: ЦМН ГКНТ, 1989, с. 70-76.

131. *Тоомик А.А., Самлан Ю.К., Кальювеэ Э.Г.* Сокращение нарушений земной поверхности при подземных горных работах // Горючие сланцы, 1986, 3, № 1, с. 23-28.

132. *Тоомик А., Штембах В.* Оценка нарушений земной поверхности при разработке с обрушением кровли на сланцевых шахтах // Горючие сланцы, 1984, 1, № 3, с. 243-249.

133. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности. - М.: Стройиздат, 1978. - 590 с.

134. *Уров К., Горький Ю.И.* К вопросу о содержании терминов «горючие сланцы» и «кероген» // Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, с. 16-23.

135. *Уров К.Э., Сумберг А.И.* Характеристика горючих сланцев и сланцеподобных пород известных месторождений. - Таллин: Валгус, 1992.-

136. Формации горючих сланцев. - Таллин: Валгус, 1973. - 159 с.

137. *Фрайман Г.Б.* «Ленинградсланец» // Горная энциклопедия: Т. 3. - М.: Сов. энциклопедия, 1987, с. 182.

138. *Халдна Ю.Л., Ильмоя К.А., Иоханнес И.К.* Ртуть в диктионемовых сланцах Эстонской ССР // Гор. сланцы, 1986, 3, № 3, с. 290-292.

139. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. - Л.: Химия, 1968. - 317 с.

140. *Хрусталева Г.К.* Петрология горючих сланцев СССР: Автореф. дис... докт. г.-м. н. - М., 1991. - 40 с.

141. *Хрусталева Г.К.* Атлас горючих сланцев. - Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовск. ун-та, 1991. - 96 с.

142. *Хрусталева Г.К.* Горючие сланцы России и зарубежных стран. - М.: Геоинформмарк, 1996.- 40 с.

143. *Хрусталева Г.К., Воробьева Л.А., Медведева Г.А.* Минеральное сырье: Горючие сланцы: Справочник. - М.: Геоинформмарк, 1997. - 55 с.

144. *Цинман Р.Е.* Гранулированный наполнитель на основе керогена // Сланцевая промышленность. Информ. серия 1. - Таллин: ЭНИИНТИиТЭИ, 1984, № 6, с. 16-18.

145. *Цыбалова Л.М., Никоноров И.Ю., Попова Т.Л. и др.* Влияние промышленного загрязнения среды на заболеваемость детей острыми респираторными инфекциями // Острые респираторные вирусные инфекции у детей: (клиника, диагностика и лечение). - СПб.: ВНИИгриппа, 1991, с. 153-156.

146. *Цурикова У.П., Роокс К.О., Якубенок Э.Ф.* Определение общего органического углерода в сточной воде // Сланцевая промышленность. Информ. серия 1. - Таллин: ЭНИИНТИиТЭИ, 1984, № 5, с. 21-22.

147. *Чепурных Н.В., Новоселов А.Л., Глубокий А.И.* Охрана окружающей природной среды в Самарской области: программный аспект. - М.: Наука, 1997. - 203 с.

148. *Шабад Л.М.* О циркуляции канцерогенов в окружающей среде. - М.: Медицина, 1973. - 367 с.

149. *Шаронова Н.Ф., Кузьмина А.А.* Озонирование сланцевой подсмольной воды // Химия и технология гор. сланцев и продуктов их переработки. - Л.: Химия, 1968, с. 257-264.

150. *Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. - М.: Недра, 1978. - 288 с.

151. *Шейдин А.Е.* Горючие сланцы – перспективное органическое сырье для народного хозяйства // Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, с. 2-5.

152. *Шеховцов А.А., Е.В.Жильцов, Чижов С.Г.* Влияние отраслей экономики Российской Федерации на состояние природной среды в 1993-1995 гг.- М.: Изд. центр «Метеорология и гидрология», 1997. - 329 с.

153. *Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З.* Неорганические компоненты твердого топлива. - М.: Химия, 1990.- 157 с.

154. *Эпик И.П.* Современное состояние и перспективы использования горючих сланцев в энергетике // Энергетика, 1981, № 1, с. 40-48.

155. *Эпик И.П.* Прямое сжигание эстонских горючих сланцев на тепловых электростанциях полупиковой нагрузки // Горючие сланцы, 1985, 2, № 1, с. 69-81.

156. *Эрг К.* Характер загрязненности подземных вод в районах деятельности горнодобывающих предприятий Северо-Восточной Эстонии // Геохимия техногенеза. Тез. докл. II Всес. сов. - Минск: ИГиГ АН БССР, 1991, с. 344-345.

157. *Этлин С.Н., Поваров А.В., Карпунин Б.И. и др.* К оценке загрязнения окислами азота окружающей среды в сланцевом бассейне Эстонской ССР // Канцерогенные N-нитрозосоединения и их предшественники - образование и определение в окружающей среде. Тез. 6 Всес. симп., Таллин, 28-29 апр., 1987. - Таллин, 1987, с. 165-166.

158. *Этлин С.Н., Редько Л.А., Тефанова В.Т.* Содержание микроэлементов в волосах детей сланцевого бассейна Эстонии // Охрана окружающей среды и здоровье населения: Мат-лы конф., посвященной 95-летию кафедры гигиены Тартуского ун-та. - Тарту, 1990, с. 55-56.

159. *Этлин С.Н., Смулевич В.Б., Соленова Л.Г. и др.* К оценке роли экзогенных факторов в заболеваемости злокачественными опухолями в сланцевом бассейне Эстонской ССР // Сб. тез. докл. 5 Республ. съезда эпидемиологов, микробиологов, инфекционистов и гигиенистов ЭССР, 8 октября, 1987. - Таллин, 1987, с. 296-297.

160. *Юдович Я.Э., Кетрис М.Н.* Геохимия черных сланцев. - Л.: Наука, 1988. - 272 с.

160а. *Янин Е.П.* Юрий Крижанич и его учение о природопользовании и развитии горного дела в России. - М.: ИМГРЭ, 2002. - 79 с.

161. *Яночкина З.А., Букина Т.Ф.* Вещественный состав горючих сланцев Саратовского Заволжья // Исследования в области комплексного энерготехнологического использования топлива. - Саратов: СПИ, 1982, с. 9-11.

162. *Aizenshtat Z.* Perylene and its geochemical significance // Geochim. Cosmochin. Acta, 1973, 37, № 3, p. 559-567.

163. *Alliksaar T., Hörstedt P., Renberg I.* Characteristic fly-ash particles from oil-shale combustion found in lake sediments // Water, Air, and Soil Pollut., 1998, 104, № 1-2, p. 149-160.

164. *Alliksaar T., Punning J.-M.* The spabial distribution of characterised fly-ash particles and trace metals in lake sediments and catchment mosses: Estonia // Water, Air, and Soil Pollut., 1998, 106, № 3-4, p. 375-377.

165. *Gersten J., Fainberg V., Garbar A. et al.* Utilization of waste polymers through one-stage low-temperature pyrolysis with oil shale // Fuel, 1999, 78, № 8, p. 987-990.

166. *Glikson M., Chappell B.W.* Trace element associations in rew and spent oil shales from the Rundle oil shale complex in Queensland // Fuel, 1987, 66, № 3, p. 400-403.

167. *Klusman R.W., Matoske C.P.* Adsorption of mercury by soils from oil shale development areas in the Piceans Creek basin of northwestern Colorado // Environ. Sci. and Technol., 1983, 17, № 5, p. 251-256.

168. *Lapo A., Vdovets M.* Heavy metals in the Environment of Kohtla-Jarve area, Estonia // Гор. сланцы, 1991, 8, № 2, с. 169-176.

169. *Leenheer J.A., Stuber H.A.* Migration through soil of organic solvents in an oil-shale process water // Environ. Sci. and Technol., 1981, 15, № 2, p. 1467-1475.

170. *Mavis J.D.Jr., Rossain R.M.* Water management in the oil shale industry // Chem. Eng. Progress, 1982, 78, № 6, p. 61-69.

171. *Reddy K.J., Lindsay W.L.* Availability and plant uptake of trace elements from recarbonated retorted shale // J. Environ. Qual., 1987, 16, № 2, p. 168-171.

172. *Stollenwerk K.G., Runnels D.D.* Leahability of arsenic, selenium, molybdenum, boron, and fluoride from remorted oil shale // 2-nd Pacif. Chem. Eng. Congr. (PAChFC`77). Proc., Denver, Colo. 1977. Vol. 2. New York. - N. Y., s. a., p. 1023-1030.

173. *Viitak A., Hädrejärv H., Varandi M. et al.* Heavy metals in man in the area of cement factory // Int. Symp. Trace Elem. Health and Disease: Joint NTES-COMTOX Meet., Espoo, 5-8 June, 1990: Abstr. - Helsinki, 1990, p. 96.

174. *Yen T.F.* Terrestrial and Extraterrestrial Stable Organic Molecules // Chemistry in Spase Research. - N. Y.: Am. Elsevier, 1972, p. 105-152.

175. *Yen T.F.* Chemical aspects of interfuel conversion // Energy Sources, 1973, 1, № 1, p. 117-136.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение……3

Основные свойства горючих сланцев……5

Петрохимические особенности и технологические характеристики горючих сланцев……5

Химические элементы в горючих сланцах……15

Ресурсы, добыча и использование горючих сланцев……24

Техногенные преобразования окружающей среды в сланцевых районах……35

Общие особенности преобразования окружающей среды……36

Загрязнение водных систем……47

Загрязнение атмосферы и почвенного покрова……53

Загрязнение среды обитания бенз(а)пиреном……67

Влияние на человека……70

Заключение……73

Литература……75

Янин Евгений Петрович

Горючие сланцы и окружающая среда
(экологические последствия добычи, переработки и использования)

Утверждено к печати
Институтом минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов

Редактор Т.И. Нефелова

Подписано к печати 2003.
Формат 60 x 90 1/16. Уч. изд. л. 5,4.
Тираж 100. Заказ
Полиграфическая база ИМГРЭ.