

Ю. И. ГОРЬКИЙ, З. К. ЛУКЬЯНОВА, Г. П. МАКЕЕВА,
О. М. БУКАЧ, Т. А. ПИСКУНОВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОГРЕБЕННЫХ САПРОПЕЛЕЙ КАК АНАЛОГОВ КАТАГЕНЕТИЧЕСКОЙ СТАДИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Изучение состава и свойств погребенных сапропелей, отражающих катагенетический этап эволюции органогенных осадков на пути их превращения в горючие сланцы, способствует более полному пониманию особенностей формирования последних. Химическим, битумологическим и термическим анализами нами были исследованы физико-химические свойства погребенных сапропелей Червоно-Слободской площади Минской области Белорусской ССР. Установлено, что, как и у горючих сланцев, генетические преобразования погребенных сапропелей и содержание в них битумоидов зависят от состава органического вещества (ОВ) и минеральных компонентов.

Отобранные для исследований пробы (табл. 1) представляли основные разновидности погребенных сапропелей — кремнистые (пробы 1—12) и карбонатные (13—18). По содержанию условной органической массы они близки к горючим сланцам Припятского бассейна, а по составу минеральной части отличаются от них более низким содержанием оксидов алюминия, магния и калия. По содержанию оксида кальция кремнистые сапропели сходны с горючими сланцами Туровского, а карбонатные — со сланцами Любанского месторождения [1]. Элементный состав их органической массы характеризуется более высоким содержанием кислорода и более низким — углерода и водорода, что свидетельствует о незначительных преобразованиях исходного ОВ на данной стадии литогенеза [2]. По этим показателям рассматриваемые сапропели ближе к современным (непогребенным) сапропелям [3] и горючим сланцам поздних эпох сланценакопления, в частности сланцам Новодмитровского месторождения Украинской ССР [2], которые также не подвергались действию высоких температур и давления.

Погребенные сапропели кремнистого типа отличаются от карбонатных разновидностей большим содержанием условной органической массы, что объясняется, по-видимому, сорбционными свойствами аморфного кремнезема. У этого типа сапропелей наблюдается следующая закономерность: в органической массе возрастает содержание углерода и водорода и понижается содержание кислорода при увеличении в минеральной части доли калия и уменьшении доли магния и железа.

Битумологический анализ (табл. 2) показал, что битумоидов в погребенных сапропелях значительно больше, чем в горючих сланцах [4]. Четко прослеживается снижение содержания битумоида с увеличением глубины залегания сапропелей. При этом степень окисленности составных частей битумоидов — хлороформенного битума А и дополнительного спиртобензольного битума А — также снижается, о чем свидетельствует и их групповой состав (табл. 3). Сле-

Характеристика погребенных сапропелей

Скважина	Проба	Глубина отбора пробы, %	A ^d , %	(CO ₂) ^d карбонатов, %	Условная органическая масса, %	Основные компоненты минеральной части, % на сухое вещество						Элементный состав органической массы, %			
						SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	C	H	O+N+S	
4903	1	35,8—37,8	73,0	7,4	19,6	43,0	1,6	4,4	10,2	0,8	1,8	56,8	9,2	34,0	
	2	37,8—39,8	69,5	13,8	16,7	36,3	4,6	4,7	17,6	1,0	1,1	52,1	8,4	39,5	
	3	39,8—41,8	70,9	10,0	19,1	41,2	3,9	4,7	13,8	0,9	1,4	50,8	7,3	41,9	
	4	41,8—43,8	71,6	16,4	12,0	36,8	3,0	6,0	18,7	1,4	1,2	48,3	10,0	41,7	
	5	43,8—45,8	74,0	6,7	19,3	46,9	1,9	6,3	8,5	2,0	1,5	45,1	7,5	47,4	
	6	45,8—47,8	76,6	5,6	17,8	49,3	5,5	10,5	5,0	1,3	1,6	49,9	8,9	41,4	
	7	47,8—49,8	69,6	7,5	22,9	39,1	3,6	8,5	10,9	1,3	1,1	49,8	6,4	43,8	
	8	49,8—51,8	70,1	7,1	22,8	42,9	3,3	7,3	10,9	0,9	1,1	47,8	7,0	45,2	
	9	51,8—53,8	70,9	8,8	20,3	41,4	3,6	6,6	11,2	1,5	1,1	50,2	7,4	42,4	
	10	53,8—55,8	70,2	12,8	17,0	35,1	1,1	11,6	13,8	1,1	0,8	48,2	7,6	44,2	
	11	55,8—56,8	69,7	14,5	15,8	29,4	2,1	11,7	18,6	1,2	0,9	45,1	7,9	47,0	
4550		18,0—22,0	72,7	2,8	24,5	51,8	4,1	4,9	5,5	0,4	1,4	53,1	7,4	39,5	
4906	13	29,0—31,0	60,4	25,2	14,4	13,3	1,0	4,5	36,5	1,1	0,2	—	—	—	
	14	31,0—33,0	59,5	28,2	12,3	10,6	0,5	7,2	37,0	1,1	0,2	41,5	7,0	51,5	
	15	33,0—35,0	60,8	27,8	11,4	13,6	1,3	8,0	34,2	0,9	0,3	—	—	—	
	16	37,0—38,8	64,9	23,1	12,0	22,6	—	6,8	28,2	1,6	0,8	—	—	—	
	17	55,0—57,0	62,6	23,8	13,6	19,5	3,2	6,7	29,5	2,3	0,7	45,6	7,4	47,0	
4727		58,8—60,6	59,5	31,9	8,6	7,8	0,7	2,6	43,5	1,3	0,3	—	—	—	

дует отметить также тенденцию к зависимости (обратной) между степенью окисленности битумоидов и содержанием в сапропелях карбо-
натов, что согласуется с опубликованными данными [5].

Характеристика битумоидов погребенных сапропелей

Таблица 2

Показатель	Скважина					
	4550	4906	4903	4727		
	Глубина отбора проб, м					
	18,0—22,0	31,0—33,0	41,8—43,8	45,8—47,8	55,8—56,8	58,8—60,6
Выход битумоидов, % на сухое вещество:						
ХБА	1,20	0,29	0,49	0,49	0,32	0,13
ДСВБА	0,75	0,22	0,38	0,50	0,26	0,12
Всего:						
В расчете на сухое вещество	1,95	0,51	0,87	0,99	0,58	0,25
В расчете на органическую массу	8,40	4,29	7,55	6,06	3,74	2,88
Элементный состав, %						
ХБА:						
С	75,9	80,9	79,5	76,9	81,0	82,6
Н	10,6	10,2	8,3	12,2	12,3	13,3
O+N+S	13,5	8,9	12,2	10,9	6,7	4,1
ДСВБА:						
С	69,2	71,3	74,4	—	75,7	75,1
Н	9,8	11,1	9,7	—	10,9	15,9
O+N+S	21,0	17,6	15,9	—	13,3	9,0

Примечание. ХБА — хлороформенный битум А, ДСВБА — дополнительный спиртобензольный битум А.

Групповой состав битумоидов хлороформенного битума А погребенных сапропелей, %

Таблица 3

Соединения	Интервалы отбора проб (скв. 4903), м		
	39,8—41,8	43,8—45,8	53,8—55,8
Углеводороды			
Неароматические	5,1	8,0	10,8
Ароматические	0,8	1,9	2,7
Кислородсодержащие соединения			
Элюирующиеся нейтральные кислородные соединения	11,1	11,1	13,5
Кислоты	83,0	79,0	73,0
Итого	94,1	90,1	86,5

Термический анализ погребенных сапропелей проводился на дериватографе ОД-103. Навеску (~400 мг) нагревали от 20 до 1000°C со скоростью 10 град./мин в платиновом тигле под крышкой. Показатели термического анализа (табл. 4, рис. 1) свидетельствуют о неидентичности характера термической деструкции исследованных сапропелей. В целом для сапропелей можно выделить на кривых термического анализа пять температурных интервалов распада: до 150°C, 150—350, 350—500, 500—700 и 700—1000°C, но, в зависимости от состава сапропеля, каждая стадия имеет свои особенности.

Показатели термического анализа погребенных сапропелей

Проба	Потери массы, % на сухое вещество					Σ потери массы (20—1000°С), % от сухого сланца	Доля разложившегося ОВ, % от исходного			Условная органическая масса, %
	до 150 С	150—350 С	350—500 С	500—700 С	700—1000 С		150—350 С	350—500°С		
								150—350 С	350—500°С	
1	3,2	6,2	7,2	5,4	5,9	24,7	31,6	36,7	19,6	
2	3,4	6,5	5,1	5,0	15,4	32,0	38,9	30,5	16,7	
3	3,6	6,9	5,8	5,3	12,0	30,0	36,1	30,4	19,1	
4	3,1	5,0	4,8	4,9	13,9	28,5	30,5	29,3	12,0	
5	4,0	7,0	6,1	5,5	7,2	25,8	36,3	31,6	19,3	
6	4,5	6,9	7,2	5,1	4,0	23,3	38,8	40,4	17,8	
7	4,7	8,6	7,2	5,9	11,2	32,9	37,5	31,4	22,9	
8	4,4	8,8	7,0	6,2	5,2	27,1	38,6	30,7	22,8	
9	4,8	9,0	6,7	6,3	7,7	29,7	44,3	33,0	20,3	
10	5,0	8,4	6,9	5,6	10,1	31,0	49,4	40,6	17,0	
11	4,0	6,6	7,0	4,9	12,9	31,4	41,8	44,3	15,8	
12	3,2	8,0	7,2	4,6	9,0	28,8	32,6	29,4	24,5	
13	2,3	3,8	4,1	3,8	27,5	39,2	26,4	28,5	14,4	
14	2,0	3,8	4,9	3,9	27,8	40,4	30,9	39,8	12,3	
15	2,3	4,2	5,1	4,2	26,2	39,7	36,8	44,7	11,4	
16	2,3	4,4	4,5	4,4	21,8	35,1	36,7	37,5	12,0	
17	2,6	4,8	4,9	4,4	23,0	37,1	35,3	36,0	13,6	
18	1,1	2,3	2,4	2,4	33,2	40,3	26,7	27,9	8,6	

В интервале 20—150°C в основном происходит удаление адсорбированной воды. Потери массы при этом невелики вследствие небольшой аналитической влажности сапропелей, особенно карбонатных. Потери массы в интервале 150—500°C обусловлены разложением ОВ, причем на кривой ДТГ четко прослеживаются две ступени распада: 150—350 и 350—500°C, — связанных с разложением примерно в равных долях различных по термической устойчивости составных частей ОВ. Первая ступень этого температурного интервала обусловлена разложением лабильных кислородсодержащих соединений (углеводов, пектиновых веществ и пр.), вторая — разложением более сложных соединений циклического строения. В совокупности, в интервалах до 500°C в большинстве случаев разлагается более двух третей ОВ сапропелей.

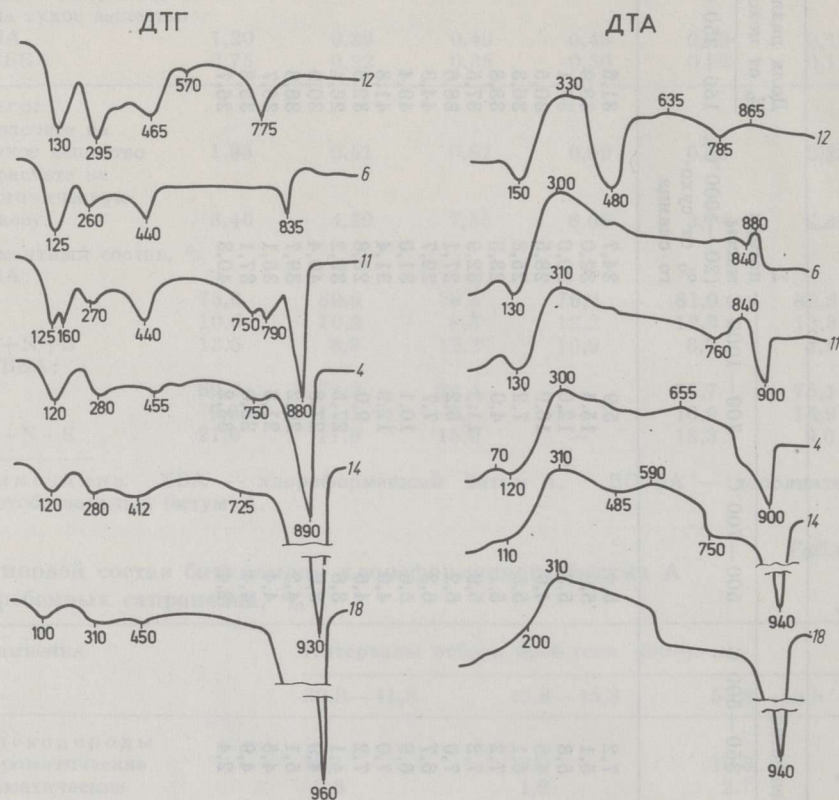


Рис. 1
Кривые ДТГ и ДТА погребенных сапропелей

Разложение ОВ сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом при 300—330°C на кривой ДТА. Природа его сложна и обусловлена, по-видимому, структурными изменениями ОВ. В интервале 500—700°C происходит дальнейшее постепенное разложение ОВ, что проявляется в плавном монотонном спаде кривой ДТГ. При этих температурах возможно частичное преобразование минеральных компонентов, в частности выделение конституционной воды глинистых минералов. Этим фактом, вероятно, объясняется более ощутимая потеря массы у кремнистых сапропелей, содержащих большее количество глинистых минералов.

В целом, потери массы наиболее существенны у карбонатных сапропелей. На их термограммах четко обозначен интервал разложения карбонатов (выше 800°C) с максимумом эндопика на кривой ДТА

при 900—940°C. Основные потери массы приходятся на интервал 700—1000°C. В кремнистых сапропелях потери массы минеральной составляющей в этом интервале не столь значительны из-за меньшего содержания карбонатов. На их термограммах выше 800°C пики отсутствуют или слабо выражены. В этом плане термический анализ может рассматриваться как диагностический метод определения типа сапропеля (карбонатный или не карбонатный).

Термограммы погребенных сапропелей имеют некоторую аналогию с термограммами горючих сланцев (особенно в области разложения неорганической части). Прежде всего, это наличие на кривых ДТА и ДТГ характерного пика с максимумом при 900—940°C, обусловленного присутствием карбонатов; ступенчатость распада карбонатов, связанная с многообразием их форм; отсутствие на кривых малокарбонатных сапропелей пиков при температуре, превышающей 800°C, из-за термостойкости некарбонатной минеральной составляющей. На кривых термического анализа сапропелей, как и на сланцевых термограммах, имеется пик с максимумом при 440—450°C, связанный с разложением ОВ. Отсутствие на термограммах сланцев пика с максимумом при 230—250°C закономерно, так как в процессе последующих стадий литогенеза в первую очередь разложению подвергалась наименее термостойкая часть ОВ.

Примечательна большая амплитуда колебаний интенсивности разложения ОВ сапропелей в интервале 150—500°C (рис. 2). При математической обработке установлена линейная зависимость (с коэффициентом корреляции 0,92 для кремнистых сапропелей и 0,98 для карбонатных) между величиной потерь массы ОВ в этом интервале и содержанием соединений железа в сапропелях (рис. 3).

Для кремнистых сапропелей уравнение регрессии имеет форму

$$y = 54,96 + 48,51x,$$

для карбонатных сапропелей —

$$y = 35,27 + 65,89x,$$

где y — потери массы сапропеля в интервале температур 150—500°C, % от ОВ; x — относительное содержание в сапропелях соединений железа, рассчитанное на единицу содержания ОВ ($Fe_2O_3 / OВ$).

Известно активное влияние соединений железа на характер термического превращения органических веществ, в том числе твердого топлива. Например, отмечалось увеличение выхода летучих продуктов при термическом разложении торфа с добавкой Fe_2O_3 , влияние которой проявлялось уже начиная с 200°C [6]. Была также установлена корреляция между содержанием газа и соединений железа, в частности анкерита, в некоторых месторождениях горючих сланцев [7]. Поэтому обнаруженное влияние соединений железа на интенсивность разложения ОВ в условиях термического анализа не случайно. Оно позволяет предположить, что на стадиях катагенеза возможно более быстрое преобразование ОВ сапропелей, если среди минеральных компонентов имеются соединения железа. По данным рентгенофазового анализа, железо в погребенных сапропелях находится в основном в алюмосиликатах и карбонатах — по своей природе катализаторах многих химических реакций.

Результаты исследований показывают, что на стадии катагенеза органические осадки, в частности сапропели, залегающие в условиях низких температур и давления, изменяются незначительно. Погребенные под толщей рыхлых отложений, они подвергаются в основном уплотнению, а также частичному преобразованию ОВ и минеральной составляющей. При этом прочных структурных форм органоминеральных

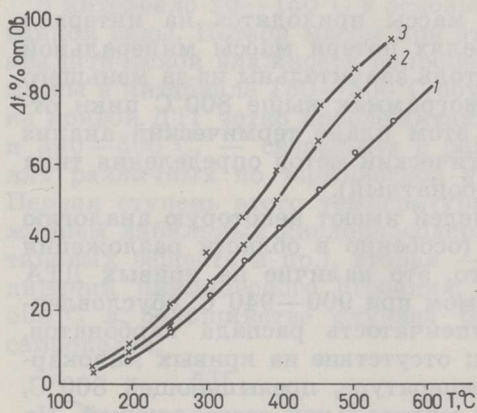


Рис. 2
Зависимость потерь органического вещества погребенных сапропелей от температуры и содержания в них соединений железа (в расчете на Fe_2O_3):
1 — 4,9% Fe_2O_3 (проба 12),
2 — 8% Fe_2O_3 (15),
3 — 11,6% Fe_2O_3 (10)

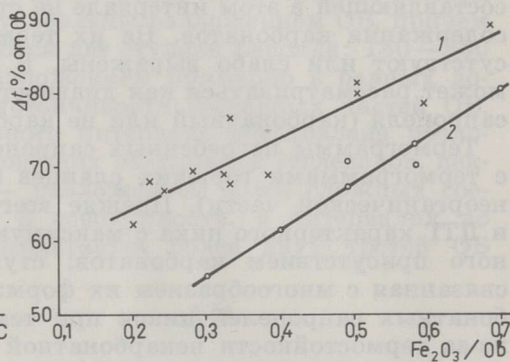


Рис. 3
Зависимость потерь органического вещества погребенных сапропелей от соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{OB}$: 1 — кремнистые, 2 — карбонатные сапропели

комплексов не образуется (даже в тех случаях, когда минеральный субстрат представлен преимущественно кремнеземистой составляющей).

Данные физико-химических исследований чаще отражают результаты тех изменений, которые произошли с органогенным осадком на стадии диагенеза. Для нее прежде всего характерно физико-химическое уравнивание осадка, представлявшего собой на стадии седиментогенеза неравновесную физико-химическую (коллоидную) систему. Происходит «обмен веществ» между дисперсной средой и дисперсной фазой. Кроме того, наряду с процессами редукции, растворения и десорбции, имеет место образование аутигенных диагенетических минералов. Однако генерацией диагенетических минералов процесс уравнивания осадка не заканчивается. Пестрота физико-химической обстановки в различных его частях приводит к тому, что диагенетические минералы, вначале равномерно распределенные в осадке, начинают перераспределяться, образуя сгущения в виде пятен, конкреций, линз и слоев, и вносят тем самым изменения и в распределение самого ОВ. Не случайно поэтому данные химического анализа показывают довольно существенные колебания содержания в погребенных сапропелях кальция, железа, кремния, ОВ и его элементного состава. Это — следствие не только колебаний в составе исходного ОВ, но и интенсивных окислительно-восстановительных процессов, протекающих с проявлением каталитического воздействия соответствующих компонентов минерального субстрата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Стельмах Г. П., Яременко И. А. Проблемы комплексного использования горючих сланцев Белорусской ССР. — Минск, 1983.
2. Зеленин Н. И., Озеров И. М. Справочник по горючим сланцам. — Л., 1983.
3. Евдокимова Г. А., Касперович Л. К., Прузан В. В. и др. Характеристика органического вещества сапропелей. — Весці АН ВССР. Сер. с.-гаспад. навук, 1982, № 4, с. 73—77.
4. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Макеева Г. П., Юркевич Е. А. Особенности состава и свойств органической и минеральной частей горючих сланцев Туровского месторождения БССР. — Химия тв. топлива, 1983, № 6, с. 17—22.
5. Вассоевич Н. Б. Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков. — В кн.: Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1973, с. 11—60.
6. Смольянинов С. И., Лобзин В. И., Белихмаер Я. А. Влияние добавок окиси железа на процесс выделения летучих из торфа. — Изв. Томского политех. ин-та, 1974, вып. 233, с. 53—56.
7. Shiley R. H., Cluff R. M., Dickerson D. R. et al. Correlation of natural gas content to iron species in the New Albany Shale group. — Fuel, 1981, 60, N 8, p. 732—738.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию
4. 12. 1984

Институт торфа
Академии наук Белорусской ССР
г. Минск

Yu. I. GORKY, Z. K. LUKJANOVA, G. P. MAKEJEVA,
O. M. BUKACH, T. A. PISKUNOVA

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF BURIED SAPROPELS AS ANALOGUES OF CATOGENE OIL SHALES

Physico-chemical properties of Byelorussian buried sapropels have been studied by means of chemical, bituminological and thermal analysis. It is shown that the genesis transformations of the buried sapropels and their bitumen content do depend on the composition of their organic and mineral parts.

Academy of Sciences of the Byelorussian SSR,
Institute of Peat
Minsk