

*Р. ВЕСКИ, М. КОЭЛЬ, Хилья ТААЛ, Вилья ПАЛУ*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ПРОФИЛЯ САПРОПЕЛЯ В ОЗЕРЕ ЛАХЕПЕРА МЕТОДАМИ ПИРОЛИЗНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ДЕРИВАТОГРАФИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ГЛУБИНЫ

*(Представил И. Клесмент)*

Интерес к морским [1, 2] и озерным донным отложениям [3] в последнее время значительно возрос. Но лишь очень небольшое количество проведенных до сих пор исследований касается сапропелевых отложений. С точки зрения исследования генезиса сапропелитов, т. е. сапропелитовых горючих сланцев и углей, а также пород с рассеянным сапропелевым органическим веществом (ОВ) изучение сапропелей современных водоемов занимает одну из ключевых позиций. В верхних слоях сапропелевых отложений ОВ находится на самом раннем этапе диагенеза, степень диагенеза по мере возрастания глубины сапропеля несколько увеличивается. Но систематические диагенетические изменения сапропеля по мере его погружения не всегда прослеживаются с достаточной четкостью — как правило, они бывают замаскированы изменениями ОВ в ходе транспортировки и седиментогенеза.

Запасы сапропеля в оз. Лахепера были выявлены недавно Ю. Паапом [4]. Геологические [4] и геохимические [5] исследования, а также исследования группового состава [6] и битумоидов [7] органической части сапропеля показали, что сапропель оз. Лахепера — вполне подходящий объект исследования как раннедиагенетических его изменений, так и влияния изменений условий осадконакопления на его состав. Сапропель оз. Лахепера в данной работе исследован некоторыми пиролизическими методами — пиролизической газовой хроматографией и дериватографией — с целью выяснить применимость этих методов к исследованию сапропелей, в частности для выявления систематических изменений сапропеля при его раннем диагенезе.

### Методы исследования

Характеристика сапропеля приведена в [4–6]. Опыты проведены в филаментном пиролизаторе (модель 80) фирмы «Hewlett-Packard» при температуре 465, 580, 700 и 900 °С. Газовый хроматограф HP 5670A («Hewlett-Packard») с пламенно-ионизационным детектором; программирование температуры колонки 80–190° со скоростью 8 град/мин. Колонка: 10% карбовакс 20 М, носитель — хромосорб W 80/100 меш, длина 2 м, диаметр 3 мм, газ-носитель — гелий. Сигнал детектора в цифровом виде перфорирован на ленту при помощи аналого-цифрового преобразователя АКМ-2 конструкции СКБ АН ЭССР. Программы реализованы на языке ФОРТРАН на ЭВМ СМ-3. Дериватограммы сняты на дериватографе ОД-102 (Венгрия), навески около 250 мг, аналогично [8].

## Результаты и обсуждение

Метод пиролизной газовой хроматографии использован для получения пирограмм сапропеля — своего рода «отпечатков пальцев», отражающих специфику строения отдельных слоев-интервалов сапропеля изучаемой колонки. Уже беглое рассмотрение пирограмм, снятых, например, при 900° (рис. 1), показало, что многие пики на них систематически повторяются, хотя их относительная интенсивность меняется иногда в широких диапазонах. Сходство пирограмм определено по коэффициентам корреляции [9]:

$$r_{xy} = \frac{\sum x_i y_i - \frac{1}{N} (\sum x_i) (\sum y_i)}{\left[ \left\{ \sum x_i^2 - \frac{1}{N} (\sum x_i)^2 \right\} \left\{ \sum y_i^2 - \frac{1}{N} (\sum y_i)^2 \right\} \right]^{\frac{1}{2}}},$$

где  $x_i$  и  $y_i$  — ординаты соответствующих пирограмм в точке  $i$ , а  $N$  — число точек в пирограмме. Сравнили 1500 точек.

Коэффициенты корреляции при всех температурах пиролиза, как правило, уменьшаются от верхних интервалов к нижним (табл. 1). Матрица корреляционных коэффициентов — исходная при так называемом кластерном анализе, т. е. когда методами распознавания образцов выявляют классы начальной совокупности. Мерой близости служило выражение  $a_{xy} = 1 - r_{xy}$  ( $r$  — коэффициент корреляции между образцами), и основным методом разбиения совокупности на разные классы был метод кратчайшего пути по теории графов. Несущественные грани определены по соседним граням. Пирограммы показали, что отдельные интервалы сапропеля при кластерном анализе группируются, как правило, в зависимости от температур пиролиза (рис. 2, а). Это свидетельствует о существенном изменении спектра летучих компонентов пиролиза по мере повышения температуры и о необходимости соблюдения температурных условий пиролиза для целой серии опытов. Пиролиз при 700° (рис. 2, б) более четко ранжирует изученные интервалы отложений сапропеля по возрастному ряду. Не укладывается в возрастной ряд только интервал 6,2—6,7 м (рис. 2, а). При остальных температурах (465, 580 и 900°), судя по проведенным опытам, неранжированными остаются тоже только несколько интервалов (рис. 2, а).

Таблица 1

Матрица корреляционных коэффициентов на термограммах, полученных при температуре 700 °С

Диктиономовый сланец	Интервалы залегания сапропеля, м					Полиэтилен	Полипропилен	Концентрат кукурузы
	2,7—3,2	3,2—3,7	4,2—4,7	7,7—8,2	6,2—6,7			
1,000	0,935	0,934	0,933	0,929	0,890	0,743	0,670	0,414
	1,000	0,937	0,936	0,933	0,885	0,737	0,663	0,409
		1,000	0,936	0,933	0,879	0,726	0,648	0,407
			1,000	0,935	0,878	0,739	0,657	0,435
				1,000	0,885	0,763	0,686	0,448
					1,000	0,853	0,816	0,482
						1,000	0,893	0,635
							1,000	0,646
								1,000

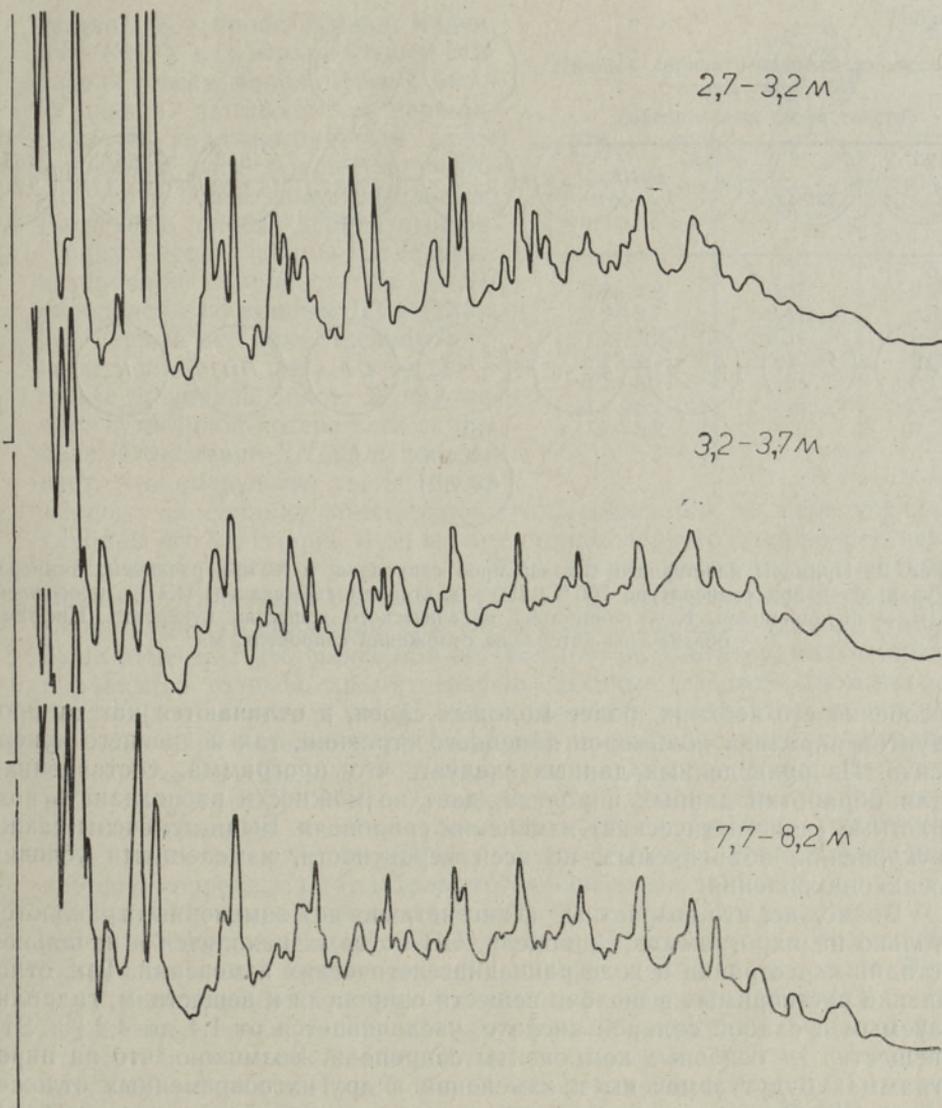


Рис. 1. Примеры хроматограмм пиролизной газовой хроматографии при 900°C.

В идентичных условиях изучались два древних горючих сланца — диктионемовый и кукерсит. Общеизвестно то, что несмотря на возрастную близость, эти горючие сланцы значительно отличаются друг от друга [10]. Из анализа пирограмм выяснилось, что диктионемовый горючий сланец лучше коррелирует с более молодыми интервалами изученного сапропеля, а кукерсит — с полипропиленом и полиэтиленом и наиболее старшими по возрасту интервалами сапропеля. Как и следовало ожидать, по отношению друг к другу диктионемовый сланец и кукерсит занимают крайние положения.

Близость корреляционных коэффициентов, полученных на основе пирограмм, означает в первую очередь то, что хроматографируемые продукты пиролиза этих отложений близки — на хроматограммах много одинаковых пиков и их отношение к максимальному пику почти одинаково. По этому признаку наиболее близки летучие продукты пиролиза древнего диктионемового горючего сланца и сапропеля оз. Лахепера,

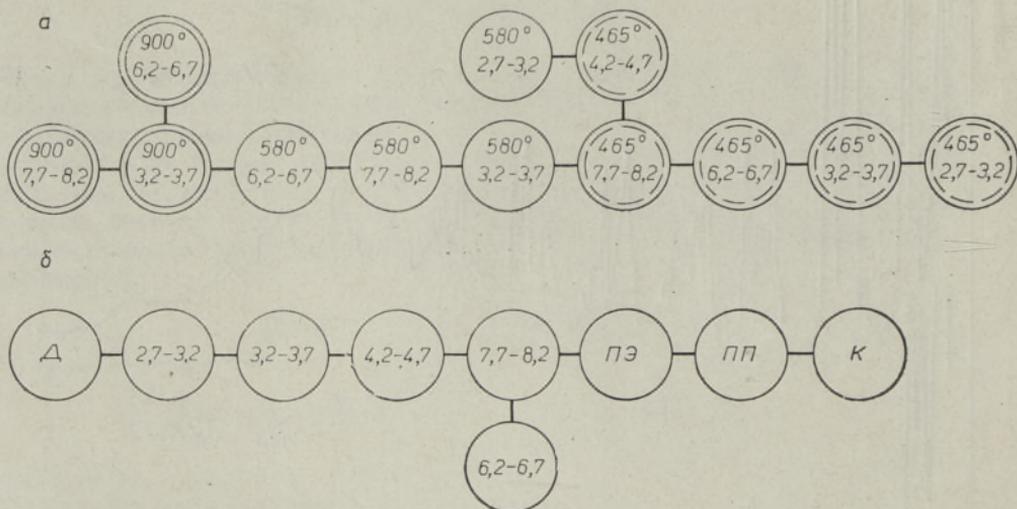


Рис. 2. Примеры кластерного анализа проб сапропеля: а — при различных температурах; б — при температуре 700°C. Д — диктионемовый сланец, ПЭ — полиэтилен, ПП — полипропилен, К — концентрат органического вещества кукерсита. Цифрами обозначены интервалы отложений сапропеля, м.

особенно его верхних, более молодых слоев, и отличаются как от продуктов пиролиза полимеров линейного строения, так и древнего кукерсита. Из приведенных данных следует, что программа, составленная для обработки данных пиролиза, дает возможность распознавать возрастные (диагенетические) изменения сапропеля. Были отмечены также отклонения, объясняемые, по всей вероятности, изменениями условий осадконакопления.

Возможно, что возрастные (диагенетические) изменения отражаются только на пирограммах сапропеля, ОВ которых находится в начальной стадии перестройки в ходе раннедиагенетических изменений. Так, отношение растворимых в щелочи веществ сапропеля к веществам, гидролизующимся в слабой соляной кислоте, увеличивается от 1,4 до 4,2 [6]. Эти вещества — основные компоненты сапропеля. Возможно, что на пирограммах будут замечены и изменения в других современных отложениях ОВ. Во всяком случае, как следует из приведенного материала, данный подход неприменим для распознавания различных по возрасту древних отложений (рис. 2, б). Интересно, что в то же время при сравнении пирограмм одного из древнейших горючих сланцев — диктионемового — с пирограммами молодых отложений оз. Лахепера выявилось их сходство по коэффициентам корреляции. Конечно, это — сходство не самих пород, а хроматографируемых компонентов пиролиза. Этот метод, по всей вероятности, может быть полезен для выявления различий и сходств летучих веществ горючих ископаемых различного возраста, а также для их группирования, особенно с учетом дополнительных данных о количестве летучих веществ.

**Дериватографические исследования.** Так как пиролизная хроматография может дать информацию только о летучей, точнее хроматографируемой части объекта исследования, которая только с осторожностью может быть распространена на объект в целом, целесообразно было опробование и другого термического метода — дериватографии — для получения информации об объекте исследования в целом.

На кривых ДТА можно наблюдать два максимума. Первый из них (230—270°) по высоте и времени появления зависит в основном от коли-

Данные дериватографических исследований сапропеля  
(обозначения см. в тексте)

Глубина отбора проб, м	$\Sigma H/\Sigma \Delta t$	$H_1/\Sigma H$
2,7—3,2	0,57	0,60
3,2—3,7	0,44	0,64
3,7—4,2	0,31	0,74
4,2—4,7	0,32	0,67
4,7—5,2	0,24	0,74
6,2—6,7	0,15	0,72
7,7—8,2	0,20	0,73

чества ОВ в пробе. Второй максимум ( $330^\circ$ ) для верхних слоев сапропеля совсем малозаметен и иногда почти примыкает к первому пику. В ходе погружения слоев сапропеля этот максимум становится все более самостоятельным. Расчетные данные дериватографических исследований отдельных интервалов сапропеля:  $H_1$  и  $\Sigma H$  определены по кривым ДТА (табл. 2); первый из них отвечает площади первого пика, второй — сумме площадей пиков,  $\Sigma \Delta t$  отвечает суммарной потере веса сапропеля. Отношение  $\Sigma H/\Sigma \Delta t$  показывает, что количество тепла, выделенного на единицу массы сапропеля, снижается по мере увеличения глубины его залегания. В то же время роль первого пика возрастает, так как увеличивается отношение  $H_1/\Sigma H$ . Важно отметить, что интервалы залегания сапропеля 6,2—6,7 и 4,2—4,7 м, не вписывающиеся в общую закономерность снижения или увеличения цифровых данных (табл. 2), были отмечены уже ранее при обсуждении результатов, полученных при пиролизной газовой хроматографии. Данные газовой хроматографии битуминоз сапропеля оз. Лахепера показали дополнительно, что интервал 4,2—4,7 м выделяется среди других по соотношению монокарбоновых кислот  $C_{26}/C_{16}+C_{18}$ , т. е. большим вкладом материала высших растений в ОВ сапропеля [7]. Это показывает, что использованные термические методы одинаково чувствительны к тем слоям сапропеля, диагенетические изменения которых выходят за общую линию. В этом плане наблюдается и корреляция с газохроматографическими данными.

На основе приведенного материала можно сделать вывод о том, что использованные в настоящей работе методы анализа чувствительны к двум основным видам изменений, происходящих в сапропеле. Эти методы регистрируют плавные раннедиагенетические изменения, а также изменения, связанные с условиями осадконакопления. Оба эти метода относительно несложные и достаточно быстрые. Они не требуют специальной обработки проб, перед анализом их достаточно высушить. Применение этих анализов при наличии большого количества проб аналогичного материала позволит, по всей вероятности, предварительно определять однороден или неоднороден материал и обосновывать выбор проб для последующих анализов, требующих больших затрат времени и средств. Применение дериватографического анализа снимает одновременно необходимость проведения технического, так как на основе дериватограмм можно с достаточной точностью рассчитать количество минеральных (в том числе минеральную углекислоту) и органических веществ в исходном сапропеле.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Океанология. Химия океана, т. 2. Геохимия донных осадков. М., 1979.
2. Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (трансoкеанический профиль). М., 1980.
3. Lakes. Chemistry, Geology, Physics. New York—Heidelberg—Berlin, 1978.
4. Паап Ю., Вески Р., Палу В. О геологии озера Лахепера и составе его отложений. — В кн.: Донные отложения Псковско-Чудского озера. Таллин, 1981, 94—115.
5. Палу В. А., Паап Ю. А.-А., Раямяэ Р. А., Вески Р. Э. О геохимической истории развития озера Лахепера (Восточная Эстония) — В кн.: Изотопные и геохимические методы в биологии, геологии и археологии. Тарту, 1981, 94—97.

6. Палу В., Вески Р. Об изменении группового состава сапропеля озера Лахепера в зависимости от глубины. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 2, 136—140.
7. Бондарь Е., Палу В., Вески Р. Об изменении состава органических кислот битумоидов А и С сапропеля озера Лахепера в зависимости от глубины. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 3, 181—192.
8. Вески Р., Таал Х., Лахе Л., Бондарь Е., Фомина А. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукерсита. 1. Нерастворимые в азотной кислоте продукты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 4, 235—240.
9. Козьмь М. Н., Кюллик Э. А. Обработка данных пиролизной газовой хроматографии. — В кн.: II всесоюзная конференция по автоматизации анализа химического состава вещества. Москва, декабрь, 1980. Тезисы докладов. М., 1980, 97—98.
10. Формации горючих сланцев. (Методы изучения и генетическая классификация). Таллин, 1973.

*Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию  
30/VII 1982

*R. VESKI, M. KOEL, Hilja TAAL, Vilja PALU*

#### LAHEPERA JÄRVE SAPROPEELI LÄBILÕIKE MUUTUSTE UURIMINE PÜROLÜÜSGAASIKROMATOGRAAFIA JA DERIVATOGRAAFIA TEEL

Artiklis on näidatud, et pürolüüsigaasikromatograafia ja derivatograafia on rakendatavad sapropeeli diagenesist ja settetingimuste muutumisest tingitud erinevuste väljaselgitamiseks sügavuti, samuti põhjalikumalt uurimist vääriivate proovide valimiseks.

*R. VESKI, M. KOEL, Hilja TAAL, Vilja PALU*

#### INVESTIGATION OF CHANGES IN LAKE LAHEPERA SAPROPEL PROFILE BY THE USE OF PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY AND DERIVATOGRAPHY

Pyrolysis gas chromatography and derivatography were used to elucidate transformations that have taken place in the sapropel profile of L. Lahepera. The pyrograms have characterized the matter as a fingerprint, but in order to measure the similarity, correlation coefficients were used. The matrix of the correlation coefficients, in turn, was used for cluster analysis. On the background of systematic changes defined as diagenetic ones, some deviations were noticed, which are probably connected with variations in depositional conditions. The methods applied were considered especially useful for selecting samples of greater interest for further complicated investigations.