

**Ю. И. ГОРЬКИЙ**, В. К. ЖУКОВ, Г. П. МАКЕЕВА,  
З. К. ЛУКЬЯНОВА, Г. А. ЕВДОКИМОВА

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ОРГАНОГЕННЫХ СИСТЕМ САПРОПЕЛЕВОГО ТИПА

Горючие сланцы Белоруссии по типу органического вещества (ОВ) относятся к сапропелитам [1]. С точки зрения генезиса сапропелитов закономерен интерес к сапропелевым отложениям разной степени преобразования.

В данной работе приводятся результаты исследования методом термического анализа термохимических превращений в ряду органогенных природных систем сапропелевого типа современные сапропели — погребенные сапропели — горючие сланцы, проведенного для выявления изменений в их физико-химических свойствах в процессе литогенеза.

В работе были использованы пробы современных сапропелей, извлеченных из оз. Вечер Минской области, погребенных сапропелей, взятых с глубины от 18,0 до 55,8 м по керну скважин, пробуренных на Червоно-Слободской площади той же области, и горючих сланцев Туровского месторождения Белорусской ССР (табл. 1). Термический анализ (ТА) выполняли на дериватографе ОД-103. Навеску (300—400 мг) нагревали от 20 до 1000 °С со скоростью 10 К/мин в платиновом тигле под крышкой.

По данным табл. 1 видно, что исследованные пробы сапропелей и горючих сланцев имеют высокую зольность, как следствие — небольшое содержание ОВ и в значительной степени различаются содержанием карбонатов (по  $\text{CO}_2$  карбонатов). Кроме того, пробы подобраны таким образом, чтобы в довольно широком диапазоне изменялось содержание таких элементов минеральной части, как кремний, железо, кальций, определяющих разновидность отдельной породы. В соответствии с этим пробы 1, 2, 4, 5 и 8 относятся к карбонатной, а 3, 6 и 7 — к кремнеземистой разновидности породы. Пробы 3—6 отличаются от остальных повышенным содержанием железа.

Различие в минеральном составе и степени геохимической преобразованности исследуемых проб находит свое отражение в результатах термического анализа (табл. 2; рис. 1, 2). Так, для современных сапропелей на кривой ДТГ (см. рис. 1) выделяются три характерных пика, соответствующих основным ступеням разложения вещества: при температурах 150—350, 350—500 и 700—1000 °С. Известно [2], что большинство минералов, содержащихся в сапропелях и сланцах, разлагается при температуре свыше 500 °С, поэтому изменение массы пробы в интервале (150—200)—500 °С с некоторым допущением можно отнести за счет термической деструкции ОВ. На рис. 1 видно, что ОВ сапропелей, разлагающееся в интервале температур 150—500 °С, неоднородно по термической устойчивости, вследствие чего на кривой ДТГ имеются два пика с максимумами при 265—290 и 430—445 °С. Соответственно, величина потерь массы сапропеля в интервале температур 150—350 °С превосходит таковую в интервале температур 350—500 °С. Следовательно, в ОВ сапропелей преобладают термически лабильные соединения (полисахариды, углеводы, пектины).

## Характеристика органических систем сапропелевого типа, %

Проба	Органическая система	Зольность $A_d$	(CO <sub>2</sub> ) карбо- натов	Условная органи- ческая масса (УОМ)	Содержание оксидов в золе					
					SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O
<b>Современные сапропели</b>										
1		64,9	14,8	20,3	19,1	14,5	0,8	19,2	0,9	—
2		55,0	19,5	25,5	17,2	2,2	1,3	22,0	1,4	—
<b>Погребенные сапропели</b>										
3		76,6	5,6	17,8	49,3	10,5	5,5	5,0	1,3	1,6
4		70,2	12,8	17,0	35,1	11,6	1,1	13,8	1,1	0,8
5		60,8	27,8	11,4	13,6	8,0	1,3	34,2	0,9	0,9
<b>Горючие сланцы</b>										
6		77,6	0,4	19,9	36,5	7,9	11,9	6,8	1,7	4,4
7		76,8	5,1	16,3	35,6	4,4	10,6	15,6	2,1	3,9
8		70,1	11,7	17,3	30,0	4,3	9,1	15,6	2,8	2,9



В целом потери массы современных сапропелей в интервале температур 150—500 °С составляют 74,5—77,8 % в расчете на условную органическую массу (УОМ). Постепенное доразложение сапропеля продолжается до температуры 700 °С, что выражается в виде монотонного спада кривой ТГ. Потери массы при этом составляют 6,9 и 9,0 % в расчете на сухое вещество. В интервале температур 700—1000 °С потери массы связаны преимущественно с превращением минеральных компонентов, у современных сапропелей они обусловлены в основном термической диссоциацией карбонатов, наличие которых установлено с помощью рентгенофазового анализа. На кривой ДТГ современных сапропелей не наблюдается пик в интервале

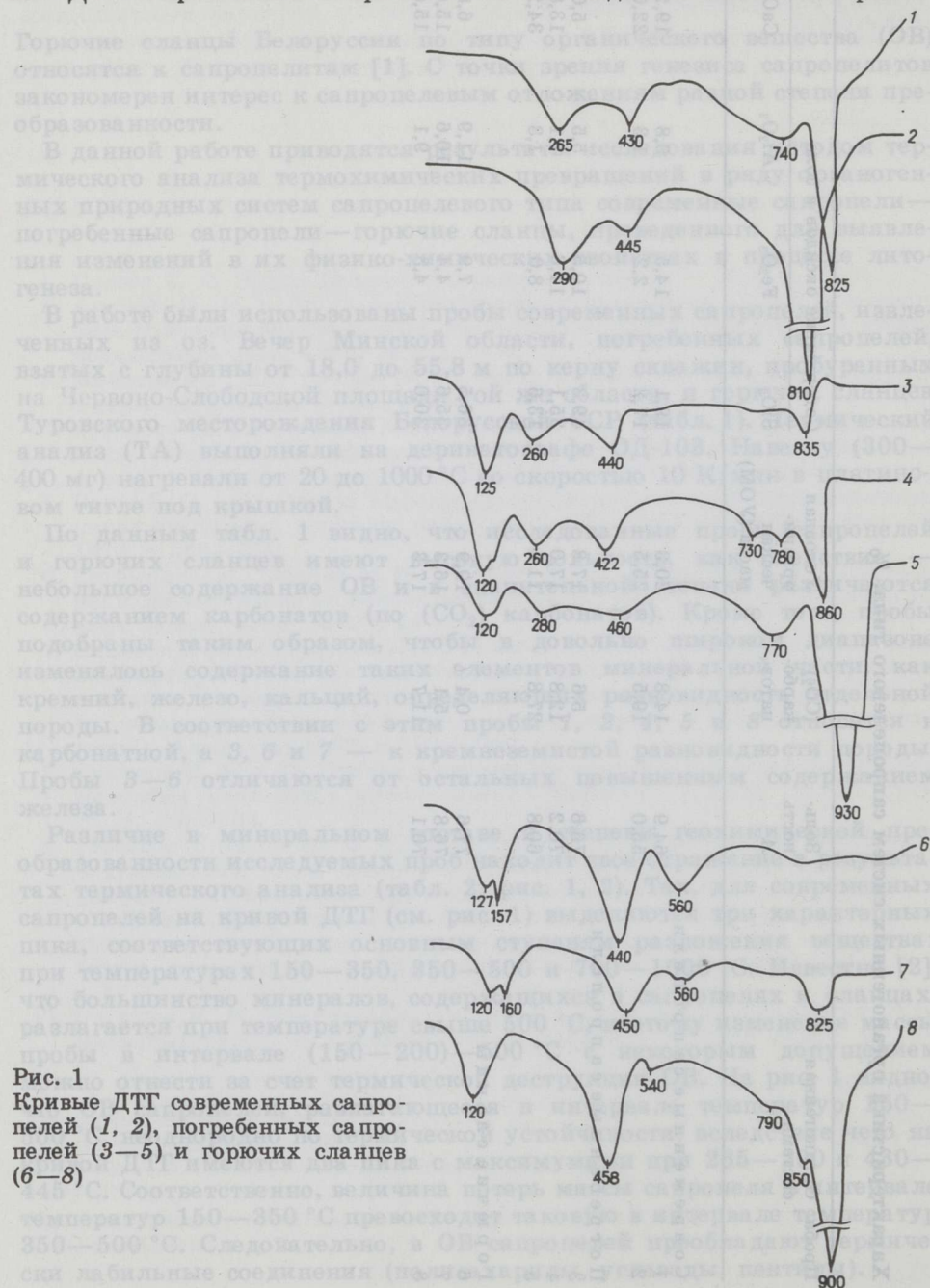


Рис. 1  
Кривые ДТГ современных сапропелей (1, 2), погребенных сапропелей (3—5) и горючих сланцев (6—8)

температур 50—150 °С, так как образцы были подсушены при 105 °С до постоянной массы.

Погребенные сапропели в целом имеют аналогичную современным сапропелям картину термического разложения по данным ТА (см.

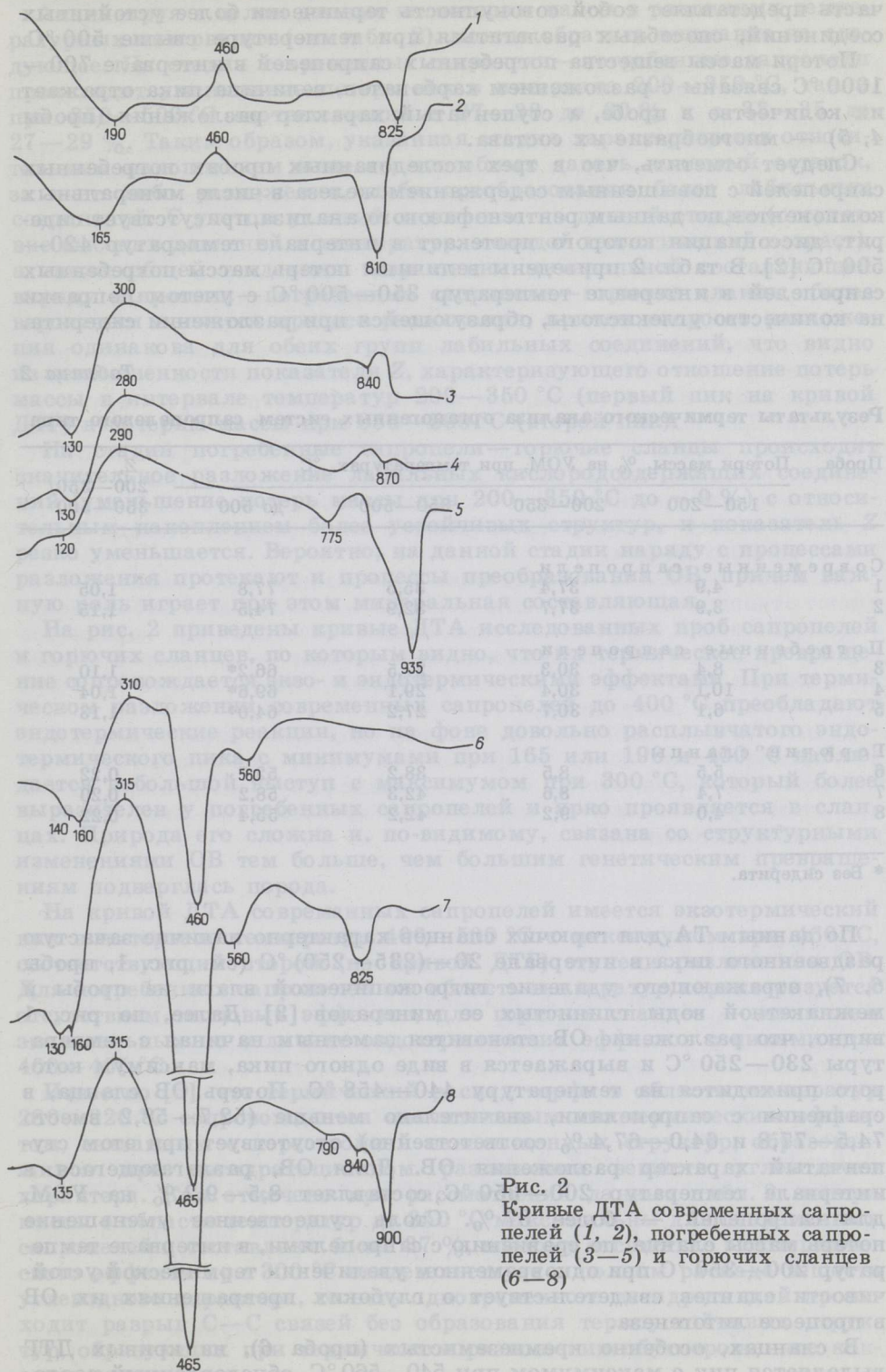


Рис. 2  
Кривые ДТА современных сапропелей (1, 2), погребенных сапропелей (3—5) и горючих сланцев (6—8)



рис. 1), но в интервале температур 150—500 °С заметно уменьшается величина потерь вещества (с 74,5—77,8 до 64,0—67,4 %). Это обусловлено тем, что в процессе геохимического преобразования подверглись деструкции неустойчивые фрагменты ОВ сапропелей, оставшаяся их часть представляет собой совокупность термически более устойчивых соединений, способных разлагаться при температуре выше 500 °С.

Потери массы вещества погребенных сапропелей в интервале 700—1000 °С связаны с разложением карбонатов, величина пика отражает их количество в пробе, а ступенчатый характер разложения (пробы 4, 5) — многообразие их состава.

Следует отметить, что в трех исследованных пробах погребенных сапропелей с повышенным содержанием железа в числе минеральных компонентов, по данным рентгенофазового анализа, присутствует сидерит, диссоциация которого протекает в интервале температур 420—500 °С [2]. В табл. 2 приведены величины потерь массы погребенных сапропелей в интервале температур 350—500 °С с учетом поправки на количество углекислоты, образующейся при разложении сидерита.

Таблица 2

Результаты термического анализа органогенных систем сапропелевого типа

Проба	Потери массы, % на УОМ, при температурах, °С				Z, 200—350/ 350—500
	150—200	200—350	350—500	до 500	
Современные сапропели					
1	4,9	37,4	35,5	77,8	1,05
2	3,9	37,7	32,9	74,5	1,15
Погребенные сапропели					
3	8,4	30,3	27,5	66,2*	1,10
4	10,1	30,4	29,1	69,6*	1,04
5	6,1	30,7	27,2	64,0*	1,13
Горючие сланцы					
6	5,5	8,5	38,2	52,7	0,22
7	7,4	8,6	42,3	58,2	0,20
8	4,0	9,2	42,2	55,4	0,22

\* Без сидерита.

По данным ТА, для горючих сланцев характерно наличие зачастую раздвоенного пика в интервале 20—(235—250) °С (см. рис. 1, пробы 6, 7), отражающего удаление гигроскопической влаги из пробы и межпакетной воды глинистых ее минералов [3]. Далее, по рис. 1 видно, что разложение ОВ становится заметным начиная с температуры 230—250 °С и выражается в виде одного пика, максимум которого приходится на температуру 440—458 °С. Потерь ОВ сланца, в сравнении с сапропелями, значительно меньше (52,7—58,2 вместо 74,5—77,8 и 64,0—67,4 % соответственно), отсутствует при этом ступенчатый характер разложения ОВ. Доля ОВ, разлагающегося в интервале температур 200—350 °С, составляет 8,5—9,2 % на УОМ, для сапропелей — более 37 %. Столь существенное уменьшение потерь массы сланца, по сравнению с сапропелями, в интервале температур 200—350 °С при одновременном увеличении термической устойчивости сланцев свидетельствует о глубоких превращениях их ОВ в процессе литогенеза.

В сланцах, особенно кремнеземистых (проба 6), на кривых ДТГ выделяется пик с максимумом при 540—560 °С, обусловленный разло-



жением органоминеральных ассоциатов [3, 4]. В области высоких температур при наличии в сланцах карбонатов на кривой ДТГ имеются пики (пробы 7, 8) с максимумами при температурах 825 °С (доломит), и 900 °С (кальцит).

Анализируя в целом данные по потерям массы в различных температурных интервалах (см. табл. 2), можно обратить внимание на следующее. На стадии современные сапропели—погребенные сапропели происходит уменьшение потерь как в интервале 200—350 °С, так и при 350—500 °С соответственно с 37—38 до 30 % и с 33—35 до 27—29 %. Таким образом, указанная стадия характеризуется относительным накоплением веществ, способных давать коксовый остаток, за счет либо разложения, либо преобразования более лабильных соединений. С учетом условий литогенеза на данной стадии (отсутствие высоких давлений и температур, молодой геологический возраст), а также общей тенденции возрастания минеральной составляющей в ряду сапропели—погребенные сапропели—горючие сланцы более вероятным является процесс разложения, причем скорость разложения одинакова для обеих групп лабильных соединений, что видно из неизменности показателя  $Z$ , характеризующего отношение потерь массы в интервале температур 200—350 °С (первый пик на кривой ДТГ) к потерям массы при 350—500 °С (второй пик).

На стадии погребенные сапропели—горючие сланцы происходит значительное разложение лабильных кислородсодержащих соединений (уменьшение потерь массы при 200—350 °С до ~9 %) с относительным накоплением более устойчивых структур, и показатель  $Z$  резко уменьшается. Вероятно, на данной стадии наряду с процессами разложения протекают и процессы преобразования ОВ, причем важную роль играет при этом минеральная составляющая.

На рис. 2 приведены кривые ДТА исследованных проб сапропелей и горючих сланцев, по которым видно, что их термическое превращение сопровождается экзо- и эндотермическими эффектами. При термическом разложении современных сапропелей до 400 °С преобладают эндотермические реакции, но на фоне довольно расплывчатого эндотермического пика с минимумами при 165 или 190 и 400 °С наблюдается небольшой выступ с максимумом при 300 °С, который более выразителен у погребенных сапропелей и ярко проявляется в сланцах. Природа его сложна и, по-видимому, связана со структурными изменениями ОВ тем больше, чем большим генетическим превращениям подверглась порода.

На кривой ДТА современных сапропелей имеется экзотермический пик в интервале температур 400—500 °С с максимумом при 460 °С, соответствующий второй (по кривой ДТГ) ступени разложения ОВ. Для погребенных сапропелей эта область температур характеризуется отсутствием тепловых эффектов, для горючих сланцев — наличием значительных по величине эндотермических эффектов с пиками при 460—465 °С.

Известно [5], что термический распад торфа в области температур 280—320 °С сопровождается значительным экзотермическим эффектом, связанным с перестройкой ненасыщенных структур, образовавшихся при дегидратационном разложении веществ углеводного характера. Как отмечено при рассмотрении данных табл. 2, потери массы в области температур до 350 °С максимальны для современных сапропелей и составляют более 37 %, поэтому отсутствие экзотермического эффекта при 300 °С свидетельствует о полном распаде веществ углеводного характера, то есть одновременно с дегидратацией происходит разрыв С—С связей без образования термоустойчивых структур, образующих при термическом разложении обуглероженное коксовое вещество.



Для погребенных сапропелей и горючих сланцев потери массы при этих температурах уменьшаются, а площадь экзотермического эффекта увеличивается, что свидетельствует о возрастании вклада наиболее лабильных структур в процесс коксообразования. Применительно к органогенным системам это может быть вызвано возрастанием молекулярной массы углеводного комплекса и полипептидов за счет возникновения новых межмолекулярных связей (сшивок), а для таких высокоминерализованных систем, как рассматриваемые, — безусловно и за счет образования органоминеральных ассоциатов. В горючих сланцах наличие таких ассоциатов, как упоминалось выше, хорошо прослеживается на кривых ДТГ и ДТА в области температур 540—560 °С, в погребенных сапропелях оно характерно только для пробы 3 (кремнеземистой).

Образование коксового вещества при термическом распаде современных сапропелей начинается только при температурах около 400 °С (экзотермический пик при 460 °С), а с увеличением степени литогенеза снижается в сторону более низких температур.

Эндотермический эффект разложения горючих сланцев в интервале температур 400—500 °С обусловлен в основном разрывом С—С связей при крекинге паров смолы, проходящих через плотную структуру сланцев. Для погребенных сапропелей, занимающих промежуточное положение, в данном интервале температур тепловые эффекты отсутствуют, вероятно из-за их взаимного наложения. Таким образом, отсутствие или наличие экзо- или эндотермического эффекта при ~460 °С может служить своеобразным индикатором степени литогенеза данных систем.

Тепловые эффекты, возникающие при температуре свыше 700 °С, имеют отношение к разложению минералов, и чаще здесь наблюдается эндотермический эффект, обусловленный диссоциацией карбонатов (пробы 1, 2, 5, 7, 8). Кремнеземистые породы — сапропель (проба 3) и сланец (проба 6) — в температурном интервале 650—1000 °С практически не дают пиков.

Таким образом, наблюдается большое сходство в характере кривых ТА органогенных пород сапропелевого типа, но каждая из них остается индивидуальной и отражает специфику исследуемой пробы, при этом прослеживаются изменения в свойствах ОВ этих пород в результате литогенеза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Горький Ю. И., Брусенцов А. Н. Горючие сланцы. — В кн.: Геология СССР; Т. 3, Ч. 2. М., 1977, с. 103—110.
2. Михеев В. Н. Рентгенометрический определитель минералов. — М., 1959.
3. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Макеева Г. П., Юркевич Е. А. Особенности состава и свойств органической и минеральной части горючих сланцев Туровского месторождения БССР. — Химия тв. топлива, 1983, № 6, с. 17—21.
4. Кундель Х. А., Иоонас Р. Э., Ефимов В. М., Биттер Л. А. Дериватографическое исследование процесса термического разложения горючих сланцев. — Там же, 1981, № 1, с. 65—71.
5. Филимонов В. А. Исследование процесса деструкции торфа термографическим методом : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М., 1961.

Представил К. Э. Уров

Институт торфа  
Академии наук Белорусской ССР  
г. Минск

Поступила в редакцию  
13.02.1986

## THERMAL TRANSFORMATION OF ORGANOGENIC SAPROPELIC SYSTEMS

Thermal analysis was used to study thermochemical transformations in sapropelic organogenic systems such as modern sapropels—buried sapropels—oil shales to elucidate changes in their physico-chemical properties during lithogenesis. The TA curves for sapropels and oil shales reflect the degree of organic matter geochemical transformation. It is shown that some rocks have specific features, while their thermal analysis curves are similar. In particular, changes in decomposition steps and temperature boundaries, thermal stability of organic matter of sapropels and oil shales as well as changes in the character of thermal effects accompanying their thermal destruction were observed.

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