ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ
OIL SHALE
1990 7/3-4

УДК 552.58(474.2) : 543.8

А. И. СУМБЕРГ, К. Э. УРОВ, Э. Э. ААСАМЯЕ

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ ФОССИЛЬНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НИЖНЕГО ОРДОВИКА ЭСТОНИИ (МААРДУСКАЯ ПАЧКА ПАКЕРОРТСКОГО ГОРИЗОНТА)

A. I. SUMBERG, K. E. UROV, E. E. AASAMÄE

CHARACTERISTICS OF ESTONIAN LOWER ORDOVICIAN FOSSIL ORGANIC MATTER (MAARDU MEMBER OF THE PACKERORT HORIZON)

Основное внимание при исследовании фосфоритов Эстонии до настоящего времени уделялось вопросам их химической переработки для получения минеральных удобрений [1, 2]. Критерием качества фосфатного концентрата для кислотной переработки является содержание в нем P_2O_5, а также разлагаемых кислотами примесей. К последним относится и органическое вещество (ОВ), которое затрудняет химическую переработку, — вызывает вспенивание и ведет к потерям кислоты.

И фосфориты (маардуская пачка), и диктионемовые сланцы (тюрисалуская пачка) относятся к одному и тому же пакерортскому горизонту нижнего ордовика (O_1рк) и совмещены территориально. Если ОВ диктионемового сланца изучено довольно подробно, то сведения о составе органических включений в фосфоритах практически отсутствуют. В то же время для выяснения путей эволюции ОВ в нижнем палеозое Эстонии их исследование явно представляет интерес. При

Таблица 1. **Характеристика изученных образцов маардуского фосфорита, %**
Table 1. **Characteristics of Maardu phosphorite samples, %**

Показатель	Исходный фосфорит	Концентрат	
		флотационный	сухого обогащения
Влага аналитическая W^a	0,5	0,5	0,4
На сухое вещество			
Зольность A^d	98,5	95,7	96,5
Зольность обработанной 10 %-ной соляной кислотой пробы	98,8	96,1	96,9
Нерастворимый в 10 %-ной соляной кислоте остаток	—	14,5	33,4
Сера общая S_t^d	0,6	1,9	1,0
Углерод органический C_o^d	—	0,8	0,5
CaO	—	41,2	32,2
Fe_2O_3	—	2,9	1,6
MgO	—	0,9	0,6
P_2O_5	—	28,8	22,8

этом следует иметь в виду, что в маардускую пачку, обладающую коллекторскими свойствами, могли также поступать миграционноспособные компоненты ОВ вышележащего диктионемового сланца, а также других, более удаленных горизонтов, содержащих фоссильное ОВ.

В публикуемой статье характеризуется растворимая в органических растворителях часть ОВ (битумоид) фосфорита Маардуского месторождения ЭССР. Изучены исходная фосфоритная руда и два образца фосфоритного концентрата. (Концентрат сухого обогащения выделяют избирательным грохочением исходного фосфорита, при обогащении флотационным способом в Маарду в качестве сырья используют же отходы сухого обогащения [3].)

Установлено (табл. 1), что и после обогащения содержание ОВ в концентратах остается крайне низким (по сравнению, например, с американскими фосфоритами [4]), что облегчает промышленную переработку эстонского фосфорита, но затрудняет выделение из него ОВ с целью исследования его состава. Несколько повышенное содержание органического углерода во флотационном концентрате может быть обусловлено примесью флотореагента.

Битумоид выделяли из исследовавшихся образцов после их измельчения и обработки 10 %-ной соляной кислотой путем исчерпывающей экстракции смесью бензол—метиловый спирт (3 : 1) при комнатной температуре. Элементную серу выделяли из экстрактов с помощью медных стружек. Кислотные соединения извлекали из битумоидов спиртовым раствором щелочи, оставшуюся часть разделяли на концентраты химических групповых компонентов методом препаративной тонкослойной хроматографии на силикагеле Л (элюент — *н*-пентан). Состав выделенных фракций исследовали газохроматографически, инфракрасные спектры снимали на спектрофотометре UR10.

Судя по низкому битумоидному коэффициенту ОВ фосфорита и

Таблица 2. **Характеристика битумоидов изученных образцов, %**
Table 2. **Characteristics of bitumens of the samples, %**

Показатель	Исходный фосфорит	Концентрат	
		флотационный	сухого обогащения
Выход битумоида:			
на породу	0,01	0,02	0,02
на органический углерод	—	2,1	3,3
Групповой химический состав:			
Углеводороды:			
неароматические	19	16	21
одноядерные ароматические	4	6	6
конденсированные ароматические	5	21	8
Гетероатомные соединения:			
нейтральные	35	27	43
кислотные	37	24	22

обогащенности экстрактов гетероатомными соединениями (табл. 2), битумоиды являются типично автохтонными [5]. То же подтверждается при сравнении инфракрасных спектров исследовавшихся экстрактов (рис. 1) с типовыми спектрами основных генетических групп битумоидов [5]: растворимую часть ОВ фосфорита следует на этом основании классифицировать как рассеянный сингенетичный битумоид, хотя некоторое подобие можно усмотреть и с остаточными битумоидами. Это значит, что предположение о миграции легкоподвиж-

ных компонентов ОВ из других горизонтов в маардускую пачку неправдоподобно, но в то же время полностью не исключена эмиграция из неё некоторой части битумоида.

Для ОВ фосфоритов США характерен повышенный битумоидный коэффициент, и оно рассматривается в качестве нефтематеринского материала, в котором к тому же миграционноспособные компоненты формируются уже на ранней стадии катагенеза [6]. Все же и для исследовавшихся американских фосфоритов свойственна обогащенность битумоида гетероатомными компонентами.

В инфракрасном спектре битумоида флотационного концентрата (рис. 1) обращает на себя внимание интенсивное поглощение в области 3300—3500 см$^{-1}$, что, по всей вероятности, обусловлено аминогруппами [7] и свидетельствует о присутствии в указанном образце примеси флотореагента. Поэтому результаты анализа этого образца, включая элементный состав, следует интерпретировать с определенной осторожностью. Элементный состав битумоида концентрата сухого обогащения следующий, %: углерод 64,9; водород 8,1; азот 0,8; кислород + сера (по разности) 26,2.

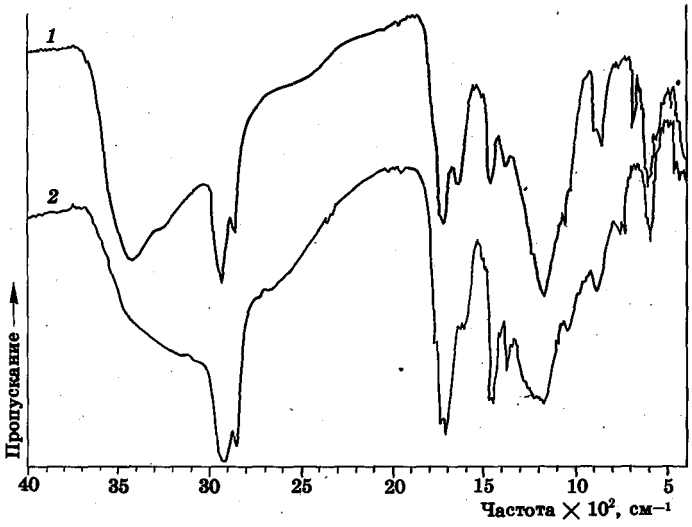

Рис. 1. Инфракрасные спектры битумоидов флотационного концентрата (*1*) и концентрата сухого обогащения (*2*) фосфорита Маардуского месторождения

Fig. 1. IR spectra of bitumens of the flotation (*1*) and dry enrichment (*2*) concentrates of Maardu phosphorite

Интересно, что битумоид исходной руды содержит намного больше кислотных соединений, чем битумоид концентрата сухого обогащения (табл. 2), что указывает на сепарацию ОВ в этом процессе. В целом же по групповому составу битумоид фосфорита подобен битумоиду диктионемового сланца [8].

Повышенная цикличность битумоида фосфорита (характерная также для битумоида диктионемового сланца [9]), о чем свидетельствует, например, относительно небольшое значение атомного отношения H/C и наличие в спектрах интенсивных, характерных для циклических, в том числе ароматических, структур полос поглощения, затрудняет его разделение на компоненты и их идентификацию хроматографическими методами. Как обычно в аналогичных случаях, наиболее достоверны данные о составе алифатических углеводородов, несущих к тому же существенную геохимическую информацию.

Таблица 3. **Некоторые характеристики алифатических углеводородов битумоидов маардуского фосфорита**

Table 3. **Some parameters of aliphatic hydrocarbons of bitumens of Maardu phosphorite**

Показатель	Исходный фосфорит	Концентрат	
		флотационный	сухого обогащения
Коэффициент нечетности *н*-алканов	1,08	1,07	1,08
Концентрационные отношения:			
(*н*-алканы C_{12}—C_{17}) : (*н*-алканы C_{18}—C_{30})	0,06	0,05	0,12
(изопренаны C_{19}—C_{20}) : (*н*-алканы C_{17}—C_{18})	1,29	1,07	1,11
(изопренаны C_{19}—C_{20}) : (*н*-алканы C_{19}—C_{20})	0,39	0,34	0,77
(изопренаны C_{15}—C_{18}) : (изопренаны C_{19}—C_{20})	0,14	0,12	0,19
пристан (C_{19}) : фитан (C_{20})	0,40	0,44	0,89

Из данных о распределении *н*-алканов в изученных битумоидах по длине цепи (рис. 2) и других показателей, характеризующих содержащиеся в них алифатические углеводороды (табл. 3), также следует, что при обогащении фосфорита имеет место фракционирование ОВ. Однако в целом все полученные данные указывают на преимущественно бактериальное происхождение ОВ фосфорита (преобладание в битумоидах *н*-алканов C_{20}—C_{25} при низком коэффициенте нечетности, значительная относительная концентрация изопреноидных углеводородов, а также, судя по высокому нафтеновому фону на хроматограммах, других изо- и циклических углеводородов). Ряд

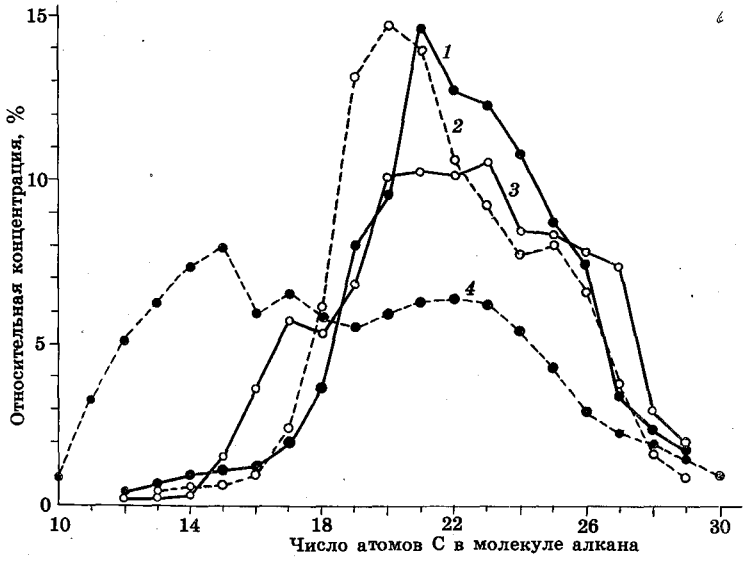

Рис. 2. Распределение *н*-алканов битумоидов по длине цепи: *1* — исходный фосфорит; *2* — флотационный концентрат; *3* — концентрат сухого обогащения; *4* — диктионемовый сланец (прив. по [10])

Fig. 2. Distribution of *n*-alkanes of bitumens according to the chain length: *1* — raw phosphorite, *2* — flotation concentrate, *3* — dry enrichment concentrate, *4* — dictyonema shale (according to [10])

показателей (низкое относительное содержание изопренанов C_{15}—C_{18} по сравнению с изопренанами C_{19}—C_{20}, преобладание фитана над пристаном) свидетельствует о низкой степени катагенетической преобразованности битумоида фосфорита.

По совокупности полученных данных ОВ фосфорита близко к содержащемуся в диктионемовом сланце (за исключением наличия в битумоиде последнего значительного количества легкоподвижных алканов C_{12}—C_{17} — см. рис. 2) и заметно отличается от ОВ кукерсита, что, по-видимому, является следствием подобия фациальной обстановки накопления ОВ фосфорита и диктионемового сланца в морском бассейне пакерортского времени в условиях непрерывного опускания дна и малоподвижных застойных вод [11].

Представляется, что именно в различии фациальных условий (а не в различной интенсивности ионизирующего излучения или вулканической деятельности, изменениях концентрации кислорода в атмосфере и др.) заключается причина совершенно различного состава кукерсита и диктионемового сланца. На примере доманикитов и типичных горючих сланцев Тимано-Печорского региона показано [12], что специфические особенности указанных групп пород определяются различиями в глубине бассейна и степени компенсации прогибания седиментацией, зависящей от соотношения скоростей опускания дна и осадконакопления. Это в решающей мере предопределяет состав исходного материала для керогенообразования и степень его преобразования в ходе седиментогенеза. Вероятно, что условия образования диктионемового сланца ЭССР и доманикитов были близкими (и совершенно отличными от условий образования кукерсита и верхнеюрских сланцев Русской платформы); во всяком случае, с геологической точки зрения, диктионемовый сланец относят к одному фациально-генетическому типу с доманиковыми отложениями верхнего девона [13], к этому же типу, по-видимому, примыкает и ОВ фосфорита Маардуского месторождения.

Выводы

1. По сравнению с фосфоритами ряда других месторождений фосфорит Маардуского месторождения отличается очень низким содержанием ОВ, что облегчает его промышленную переработку.
2. На основе данных о выходе и составе полученных из исследовавшихся образцов фосфорита битумоидов последние относятся к сингенетичным и характеризуются низкой степенью катагенетической преобразованности; в их составе преобладают продукты бактериального происхождения.
3. Судя по составу растворимой части ОВ фосфорита, оно подобно содержащемуся в залегающем выше диктионемовом сланце.
4. Можно полагать, что фациальная обстановка формирования ОВ фосфорита и диктионемового сланца ЭССР и верхнедевонских доманикитов Тимано-Печорского региона была в существенной мере сходной.

SUMMARY

The benzene-methanol soluble part of the organic matter (OM) contained in the Maardu phosphorite and its flotation and dry enrichment concentrates have been studied. The organic impurity content remains low also after enrichment (Table 1) that makes the commercial processing of phosphorite easier, but

isolation of OM more difficult. Judging by the low bitumen yield on OM (2—3 %) and the high heteroatomic compounds concentration, bitumens are typically autochthonous. This is confirmed by a comparison of IR spectra of the extracts under study (Fig. 1) with the typical spectra of the main genetic groups of bitumens [5]. According to this the soluble part of phosphorite must therefore be classified as dispersed syngenetic bitumen. In the spectrum of the extract from the flotation concentrate adsorption bands occur in the region 3300—3500 cm^{-1}, obviously due to amines, giving evidence of the presence of floto-agent in the concentrate.

Data about the distribution of *n*-alkanes of bitumens along chain length (Fig. 2) and other characteristic parameters of the hydrocarbons present (Table 3) indicate a predominantly bacterial origin of OM of phosphorite (prevalence of *n*-alkanes C_{20}—C_{25} in bitumens at low CPI, high content of isoprenoid and other iso- as well as cyclic hydrocarbons) and the low degree of its catagenetic transformation (low content of isoprenanes C_{15}—C_{18} as compared with that of isoprenanes C_{19}—C_{20}, predominance of phytane over pristane).

The data obtained give evidence of a similarity between OM of the phosphorite under study and that of overlying dictyonema shale that is obviously conditioned by similar environmental conditions of accumulation of OM of these rocks in the sea basin in the Packerort by continuous sinking of the sea bottom, in the conditions of low-mobility stagnant waters and incomplete compensation of downwarping by sedimentation. It has been shown that conditions of formation of OM of Estonian phosphorite and dictyonema shale and Upper Devonian domanikites from the northeastern European part of the USSR were to a great extent similar.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аасамяэ Э., Вейдерма М.* Оценка эстонских фосфоритных концентратов как сырья для кислотной переработки // Изв. АН ЭССР. Хим. 1983. Т. 32, № 4. С. 242—245.
2. *Аасамяэ Э. Э., Вейдерма М. А., Завертяева Т. И., Куртева О. И.* Основные направления технологической переработки фосфоритных концентратов месторождений Прибалтики // 6-е Всесоюз. совещ. «Проблемы геологии фосфоритов» : Тез. докл. Таллинн, 1988. С. 51—52.
3. *Шеверева Т. Н.* Обогащение фосфоритов Маардуского месторождения // Тр. науч.-техн. конф. «Оболовые фосфориты как сырье для химической промышленности». Таллинн, 1968. С. 57—64.
4. *Mair A. D.* Organic matter and sulphur distribution in phosphorites: relevance to phosphate processing // J. Chem. Technol. and Biotechnol. 1985. V. 35A, N 3. P. 145—156.
5. *Неручев С. Г.* Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. — Л., 1969.
6. *Powell T. G., Cook R. J., McKirdy D. M.* Organic geochemistry of phosphorites: relevance to petroleum genesis // Bull. Am. Assoc. Pet. Geol. 1975. V. 59, N 4. P. 618—632.
7. *Кросс А.* Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. — М., 1961.
8. *Клесмент И. Р., Риккен Ю. Т., Уров К. Э.* Особенности органического вещества диктионемовых сланцев // Инф. сер. 1 «Горючие сланцы» (Таллинн). 1976. № 6. С. 20—25.
9. *Корчагина Ю. И., Юсупова И. Ф.* Особенности состава органического вещества горючих сланцев // Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М., 1974. С. 165—169.
10. *Уров К. Э., Клесмент И. Р.* Сравнительная геохимическая характеристика органического вещества докембрийских и нижнепалеозойских сланцев // Геохимия. 1979. № 11. С. 1679—1686.
11. Прогноз горючих сланцев Европейской части СССР (под. ред. В. А. Котлукова и С. С. Баукова). — Таллинн, 1974.
12. *Лебедева Г. В., Дорофеева Т. В., Лебедев Б. А.* Классификация доманики-

тов и нефтерудогенез // 6-й Всесоюз. сем. «Теоретические, природные и экспериментальные модели нефтегазообразования и их использование в прогнозе нефтегазоносности» : Тез. докл. Л., 1989. С. 182—183.
14. *Левин А. С.* Основные вопросы геологии месторождений горючих сланцев. — М., 1982.

Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн

Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn

Поступила в редакцию
10.05.90

Received
10.05.90