

УДК 552.16:553.94

Успенский В.А.

ОПЫТ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ

Статья Успенского Владимира Алексеевича /1906 - 1981/, известного во всём мире учёного в области битуминологии и теории происхождения нефти и газа из органического вещества осадочных пород, посвящена количественному изучению состава летучих продуктов метаморфизма углей на различных стадиях. Учёным была разработана методика количественной оценки газообразных продуктов, выделяющихся в процессе углефикации гумусового органического вещества.

Ключевые слова: органическое вещество, газовая фаза, стадии метаморфизма углей, углекислота, метан, вода, аммиак, сероводород, каустобиолиты, битумы, нефть.

На основании имеющихся данных состав продуктов, образующихся при геологически длительном изменении погребенного органического вещества, может быть охарактеризован лишь частично. Газообразные и жидкие продукты метаморфизма углистых веществ, в силу особенностей их физического состояния, в основной своей части удаляются, и лишь твердые остаточные продукты полностью сохраняются в месте первоначального залегания. Поэтому точная количественная характеристика возможна только для остаточных продуктов - разного рода углистых веществ. Баланс всей суммы веществ и характеристика удалившихся газообразных и жидких продуктов могут быть получены лишь косвенными путями, с большей или меньшей степенью достоверности.

Важнейшие компоненты газовой фазы угольных месторождений известны, и качественный состав газообразных продуктов метаморфизма органического вещества может быть в основных чертах выражен с достаточной отчетливостью. Неизвестными остаются количественные соотношения между отдельными компонентами, причем эти соотношения, несомненно, изменяются на разных стадиях метаморфизма¹.

Согласно общепринятым представлениям, главными «летучими» продуктами метаморфизма углей являются углекислота, метан и вода. Существует мнение [Потонье, 1934], что на ранних стадиях процесса имеет место преимущественное отщепление углекислоты и воды, а образование метана, по крайней мере в значительных количествах, относится к более

¹ *Едва ли справедливо основывать какие-либо количественные суждения о характере продуктов метаморфизма углей на результатах изучения состава газов угольных месторождений, так как последующие изменения состава первичных газообразных продуктов метаморфизма, несомненно, должны быть очень значительны.*

поздним стадиям. Это мнение согласуется с некоторыми лабораторными исследованиями [Штрахе-Лант, 1931] и отдельными наблюдениями над природными объектами.

Сравнительная характеристика остаточных продуктов метаморфизма, близких друг к другу по составу исходного вещества, но относящихся к разным стадиям процесса, позволяет утверждать, что, помимо указанных компонентов, при метаморфизме углей имеет место удаление некоторых количеств серы и азота вероятнее всего в форме сероводорода и аммиака. Присутствие сероводорода в подземных водах весьма обычно, однако главная масса его, несомненно, обязана своим происхождением не процессам метаморфизма органического вещества, а биогенному восстановлению сульфатов. Аммиак, который может рассматриваться как продукт метаморфизма, отмечен в некоторых подземных водах², в горячих выделениях гейзеров [Clarke, 1924]. Значительная часть его в процессах миграции водных растворов, по-видимому, захватывается жизненными процессами и в результате биогенных преобразований может явиться источником свободного (биогенного) азота, количество которого в составе подземных газов с глубиной возрастает [Белоусов, 1937].

Если ограничиться перечисленными веществами для качественной характеристики состава продуктов, выделяющихся из угля в процессе его метаморфизации, то становится возможным получение количественной картины путем сопоставления данных анализа остаточных продуктов.

Допустим, что мы имеем данные анализа исходного материала (I) и остаточного продукта его метаморфизации (II) и, кроме того, нам известен характер летучих продуктов, образующихся в ходе этого процесса. При этих условиях возможно составить систему уравнений на основании баланса начальных и конечных продуктов (табл. 1).

Количество остаточного продукта (II) в процентах на исходное вещество (I) составляет $M\%$.

Уравнения:

$$1) \frac{C_1}{100}M + x = C; 2) \frac{H_1}{100}M + y = H; 3) \frac{N_1}{100}M + z = N; 4) \frac{S_1}{100}M + t = S; 5) \frac{O_1}{100}M + u = 0;$$

$$6) \beta \cdot \frac{12}{44} + \gamma \cdot \frac{12}{16} = x; 7) \alpha \cdot \frac{2}{18} + \gamma \cdot \frac{4}{16} + \vartheta \cdot \frac{2}{34} + \omega \cdot \frac{3}{17} = y; 8) \beta \cdot \frac{32}{44} + \alpha \cdot \frac{16}{18} = u;$$

² В частности, в растворенных газах из шахных вод Донецкого бассейна присутствие значительных количеств аммиака отмечается как обычное явление [Лидин, 1949]. Повышенное содержание аммонийных солей нередко указывается для нефтяных вод (Чусовские городки и др.).

$$9) \vartheta \cdot \frac{32}{34} = t; 10) \omega \cdot \frac{14}{17} = z.$$

Полученные 10 уравнений содержат 11 неизвестных: $x, y, z, t, u, \alpha, \beta, \gamma, \vartheta, \omega$ и M .

Совместное решение этих уравнений приводит к следующей системе: 1) $\alpha = -A + aM$; 2) $\beta = B - bM$; 3) $\gamma = D - dM$; 4) $\vartheta = E - eM$. 5) $\omega = F - fM$.

Учитывая то, что ни одна из искомых величин не может иметь отрицательных значений, устанавливаем возможные пределы величины M . Нижним пределом является $\frac{A}{a}$, а верхним

пределом – $\frac{B}{b}, \frac{D}{d}, \frac{E}{e}$ и $\frac{F}{f}$.

Таблица 1

Баланс начальных и конечных продуктов

Элементарный состав	Удалилось из 100 г исходного вещества [Белоусов, 1937] в результате процесса	Образовалось летучих продуктов из 100 г исходного вещества
I II	I → II	
УглеродС – С ₁	С – x г	Н ₂ O – α г
Водород.....Н – Н ₁	Н – y г	СО ₂ – β г
АзотN – N ₁	N – z г	СН ₄ – γ г
СераS – S	S – t г	Н ₂ S – ϑ г
КислородО – О ₁	О – u г	NH ₄ – ω г

Из верхних пределов только ближайший к нижнему пределу всегда дает при вычислении величины $\alpha, \beta, \gamma, \vartheta$ и ω положительные значения для всех величин. Действительная величина M должна располагаться где-то в интервале между этими верхним и нижним пределами. Для нахождения точного ее значения требуется введение дополнительного условия, которого пока не имеется, и это вынудило ограничиться на первых порах лишь средней величиной между предельными значениями. Такое решение, разумеется, может рассматриваться только как грубое приближение.

С помощью указанного приема было произведено вычисление состава летучих продуктов метаморфизма углей на разных стадиях.

При этом, разумеется, не могли быть использованы данные анализа исходного вещества и продуктов его метаморфизации, но необходимая пара могла быть получена с известной степенью приближения на основании средней характеристики углей разной степени

метаморфизма для бассейна с более или менее однородным в массе составом углей. В качестве первого опыта были использованы средние анализы углей Донецкого бассейна по имеющимся в литературе богатым аналитическим материалам (табл. 2).

В табл. 2 представлены средние анализы органического вещества донецких углей в зависимости от степени метаморфизма, причём степень метаморфизма здесь характеризуется величиной выхода кокса в процентах на органическое вещество. Таблица отчетливо выражает постепенное изменение состава от молодых каменных углей до антрацитов высокой степени метаморфизма. Приводимые параллельно данные о содержании влаги в этих углях позволяют наметить границу антрацитовый стадии метаморфизма. Известно, что содержание влаги в углях убывает по мере повышения степени метаморфизма, однако при переходе к антрацитам оно снова возрастает, причем перелом кривой может рассматриваться как начало антрацитовый стадии метаморфизма угля. Это явление наблюдается не только в ряду метаморфизма углей, но также и для антрацитов высокой степени метаморфизма.

Таблица 2

Средний состав углей Донецкого бассейна на разных стадиях метаморфизма [Степанов, 1939]

Стадия метаморфизма (порядковые номера)	Выход кокса в % на органическое вещество	Элементарный состав органического вещества					Число анализов	Содержание влаги в % на исходную пробу	Число анализов
		C	H	N	S	O			
1	52-55	80,19	5,34	1,43	2,28	10,76	19	7,34	20
2	55-60	81,57	5,31	1,44	1,83	9,85	83	6,44	82
3	60-65	84,29	5,31	1,44	1,42	7,54	99	2,59	98
4	65-70	86,43	5,21	1,46	1,24	5,66	152	1,59	157
5	70-75	88,33	5,10	1,52	1,10	3,95	157	1,15	160
6	75-80	89,53	4,81	1,51	1,04	3,11	125	0,99	124
7	80-85	90,43	4,60	1,51	1,06	2,40	122	0,88	126
8	85-90	91,46	4,30	1,38	1,03	1,83	104	0,78	106
9	90-95	92,67	3,75	1,32	1,00	1,26	25	1,29	26
10	95-100	93,65	1,93	1:0.5	0,74	0,63	187	3,32	192

Для всей серии анализов (табл. 2) был произведен подсчет состава летучих продуктов метаморфизма угля на каждой стадии отдельно, и затем был вычислен суммарный состав этих продуктов от начальной до данной стадии метаморфизма в процентах на исходный материал, которым в табл. 2 является первый член серии. Результаты подсчета представлены в табл. 3. Как видно из табл. 3, в последовательном ряду цифр нет строгой закономерности, но общая тенденция в изменении величин вполне определена. Причину отклонений, может быть, следует

усматривать в том, что по условиям примененного метода подсчета им устанавливается не вполне точное количественное значение данной статьи баланса, а некоторая промежуточная величина, лежащая между двумя более или менее близкими пределами. Другой возможной причиной отклонений является неполная идентичность исходного материала для каждой из рассматриваемых стадий метаморфизма.

Таблица 3

Вычисленный средний состав летучих продуктов метаморфизма угля на разных его стадиях

Стадия метаморфизма (порядковые номера по табл. 2)	Количество летучих продуктов на данной стадии в %	Суммарная масса летучих продуктов метаморфизма от начальной (1) до данной стадии (в % к исходной (1) массе угля)	Средний состав всей массы летучих продуктов метаморфизма от начальной (1) до данной стадии (весовые %)				
			H ₂ O	CO ₂	CH ₄	H ₃ S	NH ₄
1-2	2,28	2,28	18,7	45,3	11,8	23,1	1,1
2-3	4,53	6,71	17,0	55,5	10,8	15,2	1,5
3-4	3,54	10,01	20,4	52,8	13,0	12,4	1,4
4-5	3,96	13,57	15,5	55,9	17,1	10,4	1,1
5-6	2,70	15,90	15,7	51,1	22,5	9,4	1,3
6-7	2,11	17,67	15,4	49,4	25,4	8,5	1,3
7-8	2,33	19,59	15,3	46,4	28,4	7,9	2,0
8-9	3,42	23,34	14,6	42,3	33,7	7,2	2,2
9-10	9,05	29,37	12,1	33,4	45,2	6,4	2,9
10-х*	9,33	35,96	10,6	28,1	49,7	6,8	4,8

* конечный член ряда метаморфизма углей - графит

Используя этот же прием, мы произвели подсчет состава летучих продуктов метаморфизма для всех стадий, начиная от торфяной и кончая состоянием практически чистого углерода:

торф → бурый уголь

бурый уголь → каменный уголь

каменный уголь → антрацит

антрацит → графит

Средний состав каустобиолитов, отвечающий каждой из перечисленных стадий метаморфизма, был установлен на основании имеющихся в литературе данных [Штрахе-Лант, 1931] (табл. 4). При этом в подсчете среднего состава бурых углей использованы, помимо данных о составе гумусовых бурых углей, также и данные анализа сапропелитов буроугольной

стадии - керогена горючих сланцев - в соотношениях, примерно пропорциональных относительным величинам масс их в недрах. В качестве средней характеристики каустобиолитов торфяной стадии была взята сочетание средних характеристик низинного торфа и сапропеля, приблизительно отвечающее соотношению их масс.

Полученные средние величины выражают собой попытку (конечно, очень грубую) определить состав углей как среднеарифметическое мировых запасов и генетически связанных с ними твердых каустобиолитов, отвечающее современному геологическому периоду.

Таблица 4

Средний элементарный состав каустобиолитов угольного ряда на разных стадиях метаморфизма

Элементарный состав орг. вещества	Торфяная стадия	Буроугольная стадия	Каменноугольная стадия	Антрацитовая стадия
C	58,87	70,91	86,14	94,88
H	5,68	5,97	4,90	2,03
N	2,91	1,18	1,58	0,78
S	1,72	2,35	1,22	0,89
O	30,82	19,59	6,16	1,42
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00

Этим, разумеется, ни в какой мере не обеспечивается условие идентичности исходного состава каустобиолитов на всех стадиях, необходимое для получения строго закономерной картины. Сравнение данных средней характеристики каустобиолитов, а также вычисленных данных характеристики летучих продуктов метаморфизма на каждой из перечисленных стадий (табл. 5) показывают, что типовые представители отдельных стадий не вполне соответствуют друг другу, особенно в части содержания азота и серы.

Таблица 5

Количество и состав летучих продуктов на разных стадиях метаморфизма

Стадии метаморфизма	Торф → бурый уголь	Бурый уголь → каменный уголь	Каменный уголь → антрацит	Антрацит → графит
Суммарная масса летучих продуктов метаморфизма в % на исходный для данной стадии материал	28,8	29,6	18,7	10,5
H ₂ O	4,7	14,4	15,0	7,6
CO ₂	74,8	53,6	18,4	9,3
CH ₄	11,6	26,3	57,6	65,1
H ₂ S	0,2	5,4	2,8	9,0
NH ₃	8,7	0,3	6,2	9,0

Однако приведенные результаты баланса все же позволяют судить с достаточной определенностью, как о качественной, так и о количественной стороне явления. Они уже делают возможной примерную оценку реальных масштабов явления в применении ко всей массе залегающих в недрах углей.

Следует принять во внимание, что общие запасы органического вещества в виде каустобиолитов составляют, по нашим подсчетам, все около 0,14% от суммы погребенного в осадках органического вещества. Рассеянное в осадках органическое вещество, как и органическое вещество каустобиолитов, испытывает определенные изменения под действием факторов метаморфизма, ход изменения этого рассеянного органического вещества может быть несколько отличным от того, который свойствен углям, и едва ли он вполне одинаков в разных породах и для разного по природе органического вещества. Но общий характер процесса здесь должен быть тем же, что и в случае твёрдых каустобимитов.

При учёте всей массы органического вещества в осадочных породах отвечающее ей количество летучих продуктов метаморфизма оказывается огромным.

Нами была сделана попытка примерно определить эту величину с помощью следующих допущений.

Имеющиеся данные о запасах углей в мировых угольных месторождениях позволяют приблизительно оценить количественные соотношения между углями разных степеней метаморфизма, залегающими в недрах [Степанов, 1939]. Можно принять, что соотношению между количествами углей, находящихся на разных стадиях метаморфизма отвечает определённое соотношение между массами угленосных пород, подвергшихся соответствующим метаморфическим изменениям. Условно было принято, что вся масса осадочных пород по степени метаморфизма заключенного в них органического вещества разделяется количественно на те же категории, на которые разделяются учтённые запасы углей.

Соотношения между количествами углерода в углях, находящихся на буроугольной (включая кероген горючих сланцев), каменноугольной и антрацитовых стадиях метаморфизма, выражаются следующими величинами (в %).

Буроугольная стадия	33,24
Каменноугольная стадия	62,96
Антрацитовая стадия	3,80

Хотя по геологическому возрасту залежи углей не распространяются в отложениях древнее девонских, мы отнесли приведенные соотношения, принимая во внимание

ориентировочный характер подсчета, ко всей массе органического вещества в осадках палеозоя, мезозоя и кайнозоя. Для органического вещества докембрийских пород была принята условно степень метаморфизма, отвечающая графиту.

На основании данных табл. 5 и имеющихся сведений о суммарной массе органического вещества в осадочных отложениях были вычислены следующие количества летучих продуктов метаморфизма погребенного органического вещества (в вес. %):

$$\text{H}_2\text{O} - 3,4 \cdot 10^{14} \text{т} - 8,5$$

$$\text{CO}_2 - 25,3 \cdot 10^{14} \text{т} - 63,5$$

$$\text{CH}_4 - 8,0 \cdot 10^{14} \text{т} - 20,0$$

$$\text{H}_2\text{S} - 0,9 \cdot 10^{14} \text{т} - 2,2$$

$$\text{HN}_3 - 2,3 \cdot 10^{14} \text{т} - 5,8$$

Приведенные цифры характеризуют первичный состав летучих продуктов метаморфизма. Последующие процессы взаимодействия с окружающей средой вносят в него существенные изменения. Можно полагать, что аммиак под действием подземной микрофлоры должен целиком переходить в безаргонный «биогенный» азот подземных газов. Значительная, может быть, основная масса образующегося при метаморфизме органического вещества сероводорода должна связываться присутствующими в породах окислами железа в сульфидные соединения. Условно исключая полностью из числа вышеприведённых статей эти два компонента, а также воду, можно выразить состав подземного газа, происходящего в результате метаморфизма органического вещества, следующими величинами (в объёмных %):

$$\text{CO}_2 - 50,4$$

$$\text{CH}_4 - 43,6$$

$$\text{N}_2 - 6,0$$

Общая масса этого газа равна $3,5 \cdot 10^{15}$ т.

Благодаря удалению углекислоты в процессе взаимодействия её с подземными водами, основным компонентом газообразных продуктов метаморфизма погребенного органического вещества в конечном счете оказывается метан с примесью 10 - 15% «биогенного» азота.

Приведенные данные характеризуют явление лишь в масштабах, отвечающих современному наличию запасов fossilized органического вещества в осадочных отложениях. Если же учесть многократное переотложение осадков, сопровождающееся разрушением органического вещества, то надо признать общее количество fossilized органического вещества, присутствовавшего в осадочных отложениях на протяжении всех

геологических периодов, значительно превышающим приведенную величину.

Массы углерода в летучих продуктах, образовавшихся в результате метаморфизма всей суммы погребенного в осадках органического вещества, более чем в 2000 раз превышают суммарные запасы его в атмосферной углекислоте. Эти огромные массы непрерывно генерирующихся газов, несомненно, должны играть очень существенную роль в формировании химизма подземных вод и в общем круговороте углерода в земной коре. Законно полагать также, что этим газам должна принадлежать чрезвычайно важная роль в процессах первичной миграции нефти.

На основании данных о степени метаморфизма углей в отложениях разных нефтеносных районов можно заключить, что отдача диффузных углеводородных веществ, из нефтематеринских пород в коллектор, являющаяся начальной фазой процесса нефтеобразования, едва ли может продолжаться далее среднекаменноугольной стадии метаморфизма. От исходного состояния до этой стадии метаморфизма погребенное в осадках органическое вещество должно потерять порядка 50% своей массы в виде летучих продуктов. По крайней мере до ранней бурогоугольной стадии это газообразование в осадках, по-видимому, не сопровождается перемещением существенных количеств жидких битуминозных продуктов и поэтому ведет к образованию в коллекторе только скоплений метанового газа.

Миграция битума на этом этапе выражается лишь в виде мелких подвижек в соседние участки коллектора, не сопровождающихся глубокой дифференциацией вещества битума. Вещество битума сохраняет в основном первичный кислый характер, обычный для битуминозных компонентов пород (битумогенов). Последнее обстоятельство имеет причиной, в первую очередь, особенности условий миграции битуминозных веществ на этом этапе, связанной с удалением из осадка воды и захватывающей поэтому наиболее гидрофильные кислые компоненты битума.

Масса летучих продуктов метаморфизма углистых веществ во многие сотни раз превышает те количества рассеянных углеводородов, которые мы наблюдаем в породах и которые являются единственно реально устанавливаемой формой диффузной нефти в первичном ее состоянии.

Отщепление рассеянным в породах органическим веществом углекислоты и метана, протекающее в условиях достаточно высоких давлений, способствует сближению фазовых состояний и мобилизации рассеянных битуминозных веществ. Происходит отделение наиболее подвижных, преимущественно углеводородных компонентов от более гидрофильных кислых

компонентов битума, остающихся в породе.

Разность давлений между глинистой нефтематеринской породой и пористым коллектором, обусловленная разным поведением при сжатии этих двух типов осадков, усиливается вследствие газообразования, которое должно происходить в глинистых породах значительно сильнее, поскольку они богаче органическим веществом, чем обычные коллектирующие породы, и поскольку в них должно быть интенсивным ускорение процессов за счет катализа.

В нефтематеринской породе возникает необходимость разрядки нарастающего давления в сторону области более низких давлений, то есть в коллектор, и одновременно с этим создается система веществ, наиболее способная к перемещению. Процесс первичной миграции в этих условиях становится не только возможным, но и неизбежным. Порода не может не отдавать в коллектор все те вещества, которые в силу их химической природы способны мобилизоваться в этих условиях, и этот процесс должен протекать до полного истощения. После ухода из материнской породы всех жидких углеводородных компонентов газообразования, продолжающееся на поздней каменноугольной и антрацитовых стадиях метаморфизма, уже не может сопровождаться выносом жидких продуктов и должно приводить к возникновению лишь чисто газовых скоплений.

Литература

Белоусов В.В. Очерки геохимии природных газов. Химтеоретиздат, 1937.

Геолого-химическая карта Донецкого бассейна. Укргостоптехиздат, 1941. т. 5.

Караваев Н.М. Свойства и качества углей СССР. Тр. XVII сесс. Межд. геол. конгр., 1937.

Лидин Г.Д. Газообильность каменноугольных шахт СССР / Под ред. акад. А.А. Скочинского. Изд-во АН СССР, 1949, т. 1.

Потонье Г. Происхождение каменного угля и других каустобиолитов. Объед. научн-техн. изд-во, 1934.

Степанов П.И. Некоторые закономерности стратиграфического и палеогеографического распределения геологических запасов углей на земном шаре. Тр. XVH сесс. Межд. геол. конгр. 1937 г., 1939, т. 1.

Штрахе-Лант. Химия угля. Госхимиздат, 1931.

Clarke F.W. The data of geochemistry. 1924.

Статья была опубликована в Известиях Академии Наук СССР, серия геологическая, 1954, №6. С. 94 – 101.