

DİALLI SAHƏSİNİN YANAR ŞİSTLƏRİNİN FİZİKİ VƏ KİMYƏVİ TƏHLİLİ

Ad.A.Əliyev, A.C.İbadzadə, E.S.Səmədov
AMEA, Geologiya və Geofizika İnstitutu

Açar sözlər: kerogen, bitum, piroliz, termoliz, Diallı, kömürləşmə.

Giriş. Neftə alternativ ola biləcək üzvi xammal mənbələri arasında yanar şistlər mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Yanar şistlər quru distilləsi zamanı tərkibi miqdarı nəzərə cərpacaq dərəcədə çoxdur. Belə ki, *cədvəl 1-dən* də göründüyü kimi, Quba Xəzəryanı rayonunun Vəlvələçay-Qaraçay sahəsində olan

Cədvəl № 1

Göstərici ərl	ÜM, %	İstilik törət məqab i l i ə y , M C / k q	Külün miqdarı, %	Nəmli k, %
Quba- Xəzəryanı Şabrançay-Qaracaçay	17.7	3.8 - 4. 1	72.05	4.5
Şamaxı Qobustan Cəngiçay	22.8	8.2 - 10. 6	70.35	3.65
İsmayılı Diallı sahəsi	20. 8	9.8 - 14. 1	73.5	2.65

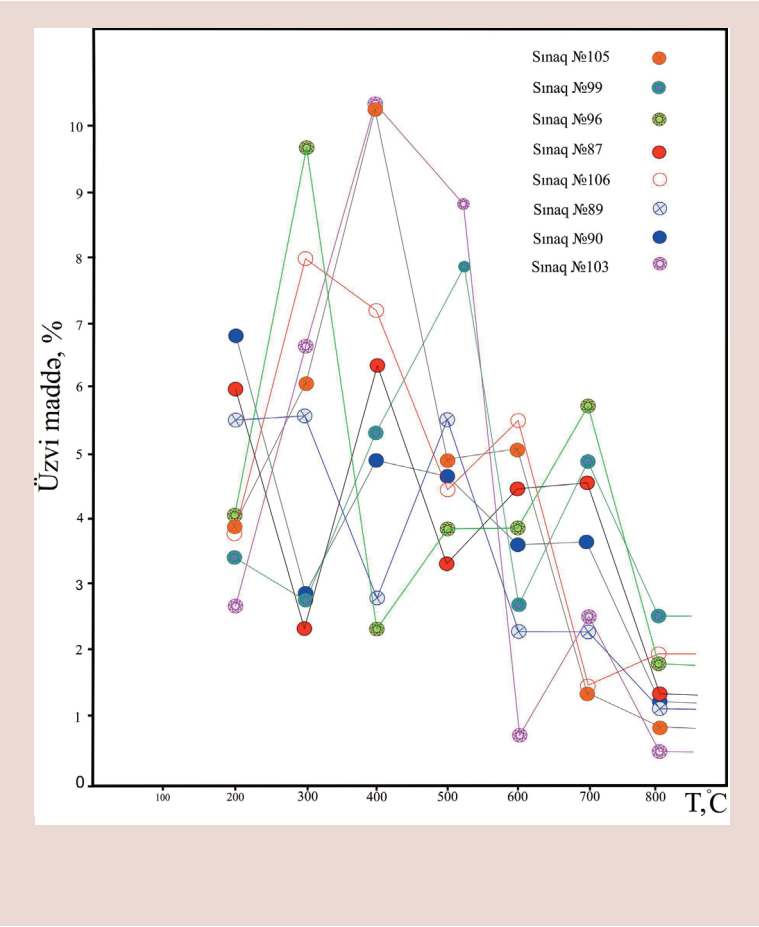
neftə yaxın olan sülb üzvi maddə ilə zəngin konstobiolitlər qrupuna aid olan çöküntü süxurudur. Azərbaycanın yanar şist yataqları əsas etibarilə respublikanın şərqində yerləşir və onların 70-ə yaxın yataq və təzahürləri mövcuddur. Bu yataqların əksəriyyəti demək olar ki, tədqiq olunmuşdur. Bunların arasında Diallı sahəsindən alınan yanar şistlər xüsusi yer tutur [1-5].

Material və metodlar. Tədqiqat obyekti olaraq İsmayılı rayonunun Diallı sahəsindən alınan sınaqlar tədqiq edilmişdir. Bu nümunələr ilk əvvəl termoliz edilmiş və üzvi maddənin miqdarı müəyyən edilmişdir. Sınaqlar müxtəlif temperaturlarda (100 °C-dən 700 °C-ə qədər) qızdırılmaqla, qalan fərqi görə yanan üzvi hissə, yanmayan qeyri-üzvi hissə müəyyən edilir. Sınaqların üzvi-geokimyəvi xüsusiyyətləri piroliz üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Piroliz edilməsi üçün nümunələr xırdalanır və kvarts boruya yerləşdirilir, kvarts boru isə termocütü olan sobada qızdırılır. Piroliz zamanı bitum, qazlar və pirogen suyu alınır.

Piroliz prosesi ilə yanaşı, sınaqlar ekstraksiya da edilmişdir. Ekstraksiya – həlledici olaraq xloroformla və spirt-benzol qarışığı ilə (1:1) Sokslet aparatında aparılmışdır.

Nəticələrin müzakirəsi. Azərbaycanın yanar şistlərinin tərkibində üzvi maddənin

şistlərin tərkibində üzvi maddə miqdarı 12.9-22.5 %, Şamaxı Qobustan rayonunun Cəngiçay sahəsinin sınaqlarında 14.4-31.2 %, İsmayılı rayonunun Diallı sahəsinin nümunələrində isə 16.5-25.2 %-dir. Araşdırılan bu sahələr arasında Diallı sahəsindən



alınan yanar şistlər öz kimyəvi tərkibinə görə xüsusi yer tutur.

Bu sahə üzrə 80-ə yaxın nümunə tədqiq edilmişdir. Bu nümunələrin vizual təsviri çox müxtəlifdir. Bəzi nümunələr qara rəngli, bəziləri isə boz-qonur, bəzi nümunələrdə hətta cuzi miqdarda bitki qalıqları da vardır. Təsvir olunan sınaqlardakı üzvi maddənin alloxton mənşəli olmasını güman etmək olar. Bəzi sınaqlarda (54, 57) gips kristalları qeydə alınmışdır. Bu da süxurların əmələ gəldiyi dövrdə arid iqlimin olmasını və hövzənin qurumasını göstərir. Tədqiq olunan süxurlarda humus turşuları yoxdur. Deməli onların tərkibindəki üzvi maddə torf və kömür sırasına aid deyil. Üzvi maddə nisbətən dəyişdirilmiş, lakin tərkibi pozulmamış şəklindədir, zəif oksidləşdirici şəraitdə əmələ gəlmişdir.

Bu sınaqların tərkibində olan ÜM-nin miqdarını müəyyən etmək üçün nümunələr termografik üsulla tədqiq edilmişdir. Bu tədqiqatın nəticələri aşağıdakı qrafikdə göstərilmişdir. Məlumdur ki, bu sınaqların energetik cəhətdən maraq kəsb edən ÜM-dədir: ÜM-nin çox olması onun istilik törətmə qabiliyyətinin yüksək olmasını göstərir. Toplanan bu ÜM-nin tərkibi müxtəlif faktorlardan asılıdır: – onun yerləşdiyi süxurun tərkibindən, ana maddəsindən, əmələgəlmə şəraitindən və s.. Aparılan çoxsaylı təcrübələrin nəticələrinə görə 1 №-li qrafikdə göstərilən əyriyə demək olar ki, xarakteri eynidir.

Sınaqların əksəriyyətinin $T_{\max}$ -400 °C-dir. Bəzi

sınaqlar müstəsnaq təşkil edir (15.87) və ÜM-nin ən çox itirildiyi temperatur 300 °C-dir. Onun miqdarı başqa nümunələrə görə də nəzərə cərpacaq dərəcədə çox olmaqla (19.42 %) $T_{\max}$ -300 °C-dir. Sınaqlar termografik təhlillə yanaşı, piroliz prosesi ilə tədqiq edilmişdir. Pirolizin nəticələri 2 №-li cədvəldə göstərilmişdir. Termografik analizlərin nəticələrindən göründüyü kimi bəzi sınaqların tərkibində üzvi maddə daha çoxdur (70.50 %, 87.15 %). Belə yüksək üzvi maddə miqdarı nə Qobustanda, nə də Quba rayonu sahələrində müşahidə olunmur. Üzvi maddənin miqdarı bu sahələrdən olan sınaqlarda 22.56 % – 27.88 % arasındadır.

Piroliz prosesinin nəticələrini araşdırdıqda bitumun miqdarının daha çox olduğu bəlli olur (5.52 %-14.04 %). Bəzi sınaqlarda üzvi maddə (26.32 %) o qədər də çox olmadığı halda bitumun miqdarı (12.30%), qazların miqdarı çox (12.27 %), kömürləşmə faizi çox az – 0.31 %, qeyri-üzvi hissənin parçalanması isə 0-a bərabərdir. Bu sınaqda üzvi maddənin 46.73 %-ni bitum təşkil edir. Aydınlıq üçün belə demək olar ki, bu sınağın 46.73 %-i neft məhsulu – protoneftdir. Bu göstəricilər bir sınaq üçün deyil, başqa nümunələrdə də bitumun miqdarı çoxdur. Əgər 98 №-li sınağı götürsək 45.19 %, 87 №-li - 44.84 %, 103 №-li sınaq 46.73 % və s. göstərmək olar. Belə nəticəyə gəlmək olar ki, bu sınaqlarda neft əmələ gəlmə ehtimalı daha çoxdur.

Diallı sahəsinin sınaqlarında bitum faizi çox,

Cədvəl № 2

İsmayılı rayonu Dially sahəsindən götürülən yanar şistlərin pirolizlərinin nəticələri

№	Sınaq №-si	ÜM, %	Piroliz olunan ÜM, %	Aşağı t-da quru distillə (500°C-550°C), %			Yuxarı t-da quru distillə (800°C-850°C), %			Kömürləşən ÜM, %	Kül, %	Parçalanan mineral hissə, %
				Pirogen suyu	Bitum	Qaz	Pirogen suyu	Bitum	Qaz			
1	87	24. 60	22. 48	3. 23	10. 89	5. 06	-	-	3. 32	0. 62	73. 9	1. 50
2	96	27. 65	26. 53	3. 49	11. 66	4. 88	-	-	4. 69	-	70. 54	1. 81
3	94	24. 84	17. 95	1. 56	9. 38	0. 94	-	-	2. 93	3. 75	72. 02	3. 14
4	90	25. 34	18. 95	1. 62	8. 13	3. 95	-	-	3. 90	5. 04	73. 31	1. 35
5	98	25. 58	23. 45	1. 57	11. 56	4. 16	-	-	5. 31	1. 28	73. 57	0. 85
6	88	24. 63	18. 19	0. 73	5. 52	4. 47	0. 51	1. 52	5. 44	5. 66	74. 58	0. 79
7	15	70. 50	38. 39	1. 50	9. 21	27. 68	-	-	1. 32	30. 46	27. 85	1. 65
8	45	26. 30	19. 33	1. 56	9. 64	3. 88	-	-	2. 23	4. 99	71. 72	1. 98
9	A-1	87. 15	51. 69	2. 11	14. 4	28. 51	-	-	6. 68	34. 49	11. 88	0. 97
10	93	24. 85	20. 15	0. 32	9. 51	4. 18	-	-	4. 14	2. 70	73. 15	2. 00
11	91	22. 56	19. 99	3. 72	7. 42	3. 00	-	-	5. 05	1. 77	76. 64	0. 80
12	103	26. 32	26. 10	1. 03	12. 30	5. 04	-	-	7. 73	0. 31	73. 37	-
13	105	27. 88	24. 13	0. 17	10. 20	3. 04	-	-	10. 72	3. 75	72. 12	-
14	106	27. 17	25. 29	2. 78	11. 52	4. 48	-	-	6. 51	1. 88	72. 83	-

kömürləşmə faizi isə çox aşağıdır. Bəzi nümunələr müstəsnaqlıq təşkil edir. Müstəsnaqlıq təşkil edən nümunələrdə üzvi maddənin miqdarı çox (70.50 %, 87.15 %) kömürləşmə faizi çox (30.46 %, 34.49 %), bitumun miqdarı isə azdır (13.06 %, 16.52 %). Qeyri-üzvi hissəyə gəldikdə də parçalanma faizi aşağıdır. Şübhəsiz ki, bu da süxurun tərkibindən asılıdır. Üzvi maddənin dəyişilmə mərhələlərində – karbohidrogenlərin əmələgəlmə mərhələsində yerləşdiyi süxurun tərkibini də nəzərə almaq lazımdır.

Müstəsnaqlıq təşkil edən nümunələrdə üzvi maddənin miqdarının çox olmasına baxmayaraq bu üzvi maddə hələ tam kerogenə çevrilməyib – kömürləşmə mərhələsindədir. Cəngiçay, Quba sahələrindən olan sınaqların bitumun miqdarını Dially sahəsindən alınan sınaqların tərkibindəki bitumla müqayisə etdikdə, bu sahənin nümunələrində bitumun miqdarı çoxdur. Cəngiçay sahəsindən alınan sınaqlarda bitumun miqdarını faizlə götürsək 31.45 %-37.88 %, Qubadan alınan nümunələrdə isə 29.28 % – 39.93 %-dir. Kömürləşmə faizinə gəldikdə də, hər iki sahənin sınaqlarında da bu göstəricilər çoxdur.

Bu sınaqlarda olan bitumun miqdarının çox olduğunu nəzərə alaraq nümunələr həlledicilərlə ekstraksiya edilmişdir. Ekstraksiyanın nəticələri **3 №-li cədvəldə** göstərilmişdir.

Ekstraksiyanın nəticələrini araşdırdıqda görünür ki, bəzi sınaqlarda (87 №-li) bitumun miqdarı çox, bəzilərinə isə nisbətən azdır. Üzvi maddənin miqdarının çox olduğu sınaqlarda bitumun miqdarı az, üzvi maddənin miqdarının az olduğu nümunədə isə çoxdur. Belə nəticəyə gəlmək olar ki, bitumun miqdarı kerogenin tərkibindən, onun düşdüyü şəraitdən asılıdır. Belə güman etmək olar ki, 15 №-li və A-1 №-li sınaqlarda olan üzvi maddədə diagenез

mərhələsi hələ tam başa çatmayıb.

Aparılmış nəticələri ümumiləşdirərək belə nəticəyə gəlmək olar ki, üzvi maddənin karbohidrogenlərə çevrilmə mərhələsi çox mürəkkəb və çox mərhələlidir. Əmələ gəlmiş bu üzvi maddə müəyyən geoloji mərhələdə kerogenə – geopolimerə çevrilir. Sonrakı mərhələlərdə isə kerogenin karbohidrogenlərə çevrilmə mərhələsi başlayır. Nəzərə almaq lazımdır ki, üzvi maddə yerləşdiyi süxurda – qeyri üzvi hissə ilə reaksiyaya girərək karbohidrogenlərə çevrilmə mərhələsinə daxil ola bilər. Bu çevrilmələr müəyyən temperaturda, müəyyən təzyiqdə uzun zaman daxilində baş verə bilər. Kerogenin əmələ gəlməsi və sonrakı çevrilmələrini iki mərhələyə bölmək olar – diagenез və katagenез. Diagenез mərhələsində kerogen özü əmələ gəlir, yəni onun sıxlaşması suyu və hetero elementlərinin itirilməsi ilə nəticələnir. Diagenез mərhələsində üzvi maddə əsaslı dəyişikliyə uğramır və yüksək temperatur tələb etmir. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi Dially sahəsinin 15 nömrəli və A1 nömrəli nümunələrini tədqiq etdikdə üzvi maddə çox olmasına (70.5 və 87.15) baxmayaraq piroliz prosesində alınan bitumun miqdarının (9.21-14.4) digər sınaqlara nisbətən az olması və kömürləşmə prosesini (30.45 və 34.49) çox olması onun hələ diagenез mərhələsinin tam başa çatmadığını göstərir. Çöküntü materiallarının miqdarının artması və daha da dərinləşdikcə katagenез prosesinin ilk mərhələsi başlayır – yəni neft əmələ gəlmə mərhələsi. Bu sahənin digər sınaqlarının piroliz prosesində alınan bitumun miqdarı (5.52-12.3) çox, kömürləşmə faizi (0-5.6 %) az olması həmin sınaqların katagenез mərhələsinə yaxınlaşmasını, diagenез mərhələsinin tam başa çatmasını göstərir.

Cədvəl № 3

№	Sınaq №-si	ÜM-in miqdarı	Həlledicilərdə həll olan ÜM-in miqdarı, %				Kerogen, %
			Xloroform (XB)	Spirt-benzol (1:1) qarışığı (SBB)	Cəmi	$\frac{XBB}{SBB}$	
1	87	24.60	3.51	3.22	6.73	1.09	17.87
2	96	27.65	2.39	1.64	4.03	1.46	23.62
3	90	25.34	3.08	1.84	4.92	1.67	20.42
4	98	25.58	1.46	2.91	4.37	0.50	21.21
5	45	26.30	1.51	2.02	3.53	0.75	22.77
6	15	70.50	2.59	0.96	3.55	2.70	66.95
7	A-1	87.15	1.75	1.14	2.89	1.54	84.26

Diallı sahəsinin sınaqlarını digər sahələrin sınaqları ilə müqayisə etdikdə, belə nəticəyə gəlmək olar ki, Quba və Cəngiçay sahələrindən alınan sınaqların piroliz prosesindən alınan bitumların miqdarı az, kömürləşmə prosesi nisbətən çoxdur (3 №-li cədvəl). Təcrübələri yekunlaşdıraraq belə nəticəyə gəlmək olar ki, Diallı sahəsinin yanar şistləri Quba və Cəngiçay sahəsinin yanar şistlərinə nisbətən daha çox katagenez mərhələsinə yaxınlaşmışdır. Alınan nəticələrə görə Cəngiçay sahəsindən götürülmüş sınaqların nəticələri orta mövqedədir. Quba sahəsinin yanar şistləri isə hələ tam diagenез mərhələsini yekunlaşdırmayıb.

ƏDƏBİYYAT

1. Али-Заде А.А., Ахмедов Г.А., Зейналов М.М. 1962. Горючие сланцы Азербайджана. АНХ, № 1, с. 5-8.
2. Султанов Р.Г. 1948. Горючие сланцы Юго-Восточного Кавказа и геологические условия их распределения. Фонд ИГНАНА, 143 с.
3. Алиев Ад.А., Белов И.С., Алиев Г-М.А. 2000. Горючие сланцы миоцена Азербайджана. АНХ, № 5, с. 7-10.
4. Əliyev Ad.A., İbadzadə A.C., Abbasov O.R. və b. Yanar şistlərdə üzvi maddələrin əmələgəlmə dinamikası. ANT, 2014, № 07-08, s/ 37.
5. Алиев Ад.А., Аббасов О.Р., Ибадзаде А.Д., Мамедова А.Н. 2018. Органико-геохимические исследования горючих сланцев Прикаспийско-Губинского района (Азербайджан). ISSN№1682-721X. Минеральные ресурсы Украины. № 3.

Ad.A. Aliyev, A.J. Ibadzade, E.S. Samedov

ORGANIC-GEOCHEMICAL STUDIES OF OIL SHALE IN THE DIYALLI AREA, AZERBAIJAN

ABSTRACT

The geochemical analysis of oil shale from the Diyalli area, located in the Ismayilli region of Azerbaijan, was carried out. According to the results of the stepwise thermal analysis of kerogen, it was revealed that the bulk of organic matter changes in the temperature range of 300-500 °C. According to the results of pyrolysis, the initial stage is the formation of an oil-like substance (bitumen) and pyrogenic water. An increase in temperature led to gas formation, and at the last stage, the process ends with the release of coal. The results of our studies allow us to conclude that the oil shales of the Diyalli region are thermally mature.

Ад.А.Алиев, А.Д.Ибадзаде, Э.С.Самедов

ОРГАНИКО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ДИАЛЛИНСКОГО РАЙОНА АЗЕРБАЙДЖАНА

АННОТАЦИЯ

Анализированы горючие сланцы месторождения Диаллы Исмаиллинского района Азербайджана. По результатам геохимических исследований горючих сланцев, включая ступенчатый термический анализ керогена, выявлено, что основная масса ОВ изменяется в интервале температур 300-500 °C. По результатам пиролиза органического вещества (ОВ), начальная ступень – это образование нефтеподобного вещества – битума и пирогенной воды – с повышением температуры происходит газообразование и последняя ступень – процесс углеобразования. Полученные результаты свидетельствуют о зрелости горючих сланцев Диаллинского месторождения.