

А. И. СУМБЕРГ, А. Х. ЯАНУС, Д. И. ДРОБОТ,
К. Э. УРОВ, Е. Б. БОНДАРЬ

АЛИФАТИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ В ДРЕВНИХ СЛАНЦАХ (НА ПРИМЕРЕ РИФЕЙСКИХ УГЛИСТЫХ СЛАНЦЕВ ПРИБАЙКАЛЬЯ)

Начиная с мезокатагенетической стадии преобразования ископаемое органическое вещество (ОВ) постепенно теряет характерные для исходного биоматериала особенности, что ведет к стиранию границы между аквагенным и терригенным ОВ [1]. Направленность и степень превращения фоссильного ОВ в этом аспекте — предмет настоящей работы, где он рассматривается на примере алифатической части ОВ высокопревращенных углистых сланцев Прибайкалья.

Исходными образцами служили рифейские углистые сланцы антрацитовой стадии преобразования из районов р. Верхняя Ирель (обр. 582 — далее 1) и р. Средняя Иликта (обр. 5006 — 2) Северо-Западного Прибайкалья, а также углистый сланец зеленосланцевой фации (качергатская свита) Северо-Байкальского поднятия Западного Прибайкалья (обр. 5813-1 — 3) (табл. 1).

Таблица 1

Показатель	Характеристика образцов, %		
	Образец		
	1	2	3
Влага аналитическая W^a	6,4	4,4	1,3
На сухое вещество:			
Зольность A^d	72,4	96,8	81,1
Нерастворимый в 10 %-ной НСI остаток	97,7	97,8	98,2
Углерод органический C_o^d	14,56	1,97	11,28
Водород H_i^d	0,29	—	0,77
Азот N^d	0,57	Следы	0,48

Алифатические структуры в ОВ исследовавшихся сланцев характеризовали по составу как их хлороформных битумоидов, так и высокотемпературных битумоидов В и жидких продуктов гидрогенизации; для сравнения проводили также полукоксование сланцев. Битумоид А выделяли из измельченного сланца экстрагированием хлороформом в круглодонной колбе с обратным холодильником при температуре кипения растворителя в течение 70 ч. Битумоид В извлекали из обработанного хлороформом сланца бензолом в автоклаве при температуре 300 °С и рабочем давлении 9,3 МПа. Деструктивную гидрогенизацию остатка экстракции осуществляли также в автоклаве в среде бензола

при температуре 380 °С в течение 4 ч при начальном давлении водорода 4,9 МПа и рабочем давлении 22,6—24,5 МПа. Полукоксование исходных образцов проводили по ГОСТ 3168-66 (до конечной температуры 520 °С).

Элементную серу выделяли из битумоида А с помощью медных стружек. Битумоид В, из которого омылением спиртовым раствором щелочи были предварительно удалены кислотные соединения, а также гидрогенизат, разделяли на групповые химические компоненты методом тонкослойной хроматографии на силикагеле Л (элюент *n*-гексан), состав выделенных фракций исследовали газохроматографически.

Таблица 2

Выход битумоидов А, %

Показатель	Образец		
	1	2	3
На сухой сланец:			
всего экстракта	0,163	0,074	0,099
после удаления из него свободной серы	0,006	0,047	0,005
На органический углерод (обессеренный битумоид)	0,04	2,39	0,04

Выход битумоида А в расчете на органический углерод из обр. 2 значительно выше, чем из остальных образцов (табл. 2), в целом же он во всех случаях низкий, и битумоиды по этому признаку должны классифицироваться как автохтонные [2]. Хотя абсолютное количество хлороформных экстрактов было недостаточным для их более детального изучения, установленное по хроматограммам суммарных битумоидов распределение содержащихся в них *n*-алканов по длине цепи (рис. 1, а) свидетельствует о происхождении этой части ОВ в основном из двух источников: первичной аквагенной биопродукции (*n*-алканы C₁₂—C₁₇, среди которых преобладают гомологи с нечетным числом атомов углерода в цепи) [3] и бактериального материала (*n*-алканы C₂₀—C₂₅ с относительно монотонным распределением по длине цепи) [4]. Во всяком случае, заметных следов терригенной биопродукции (*n*-алканы C₂₅—C₃₃ с высоким коэффициентом нечетности [5]) в битумоидах А нет. Действительно, в рифе наземная растительность отсутствовала, и в этом аспекте состав содержащихся в хлороформных экстрактах алканов, несмотря на высокую степень преобразованности (антрацитовая стадия) исследовавшихся сланцев, соответствует составу исходного материала для сланцеобразования. Правда, нет полной уверенности в том, что эти битумоиды сингенетичны с основной массой ОВ; вполне мыслимо их более позднее происхождение [6].

Часть низших алканов хлороформных битумоидов, по-видимому, является продуктом деградации соединений с более высокой молекулярной массой, на что указывает корреляция между относительным содержанием легких (C₁₂—C₁₇) *n*-алканов и низших (C₁₂—C₁₈) изопренанов (табл. 3); это следует считать закономерным, принимая во внимание жесткий температурный режим на определенном этапе истории рассматриваемых пород.

Выход битумоидов В несравненно выше, чем хлороформных экстрактов (табл. 4), что, очевидно, обусловлено действием растворителя при высокой температуре (термическое растворение), так как при обычном полукоксовании жидких органических продуктов (смолы) было получено значительно меньше — 3,43, 5,08 и 0,09 % на органический углерод соответственно для образцов 1, 2, и 3. Во всяком случае, ясно, что

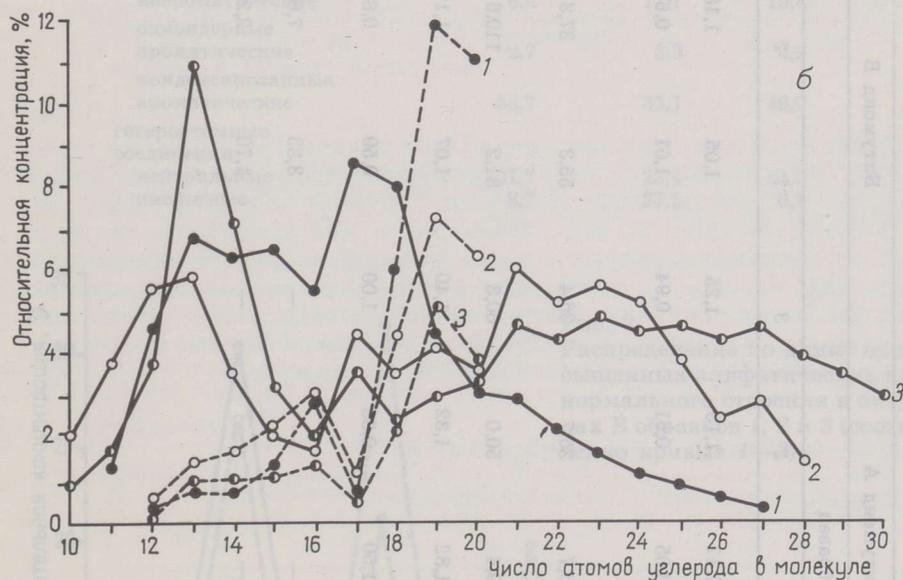
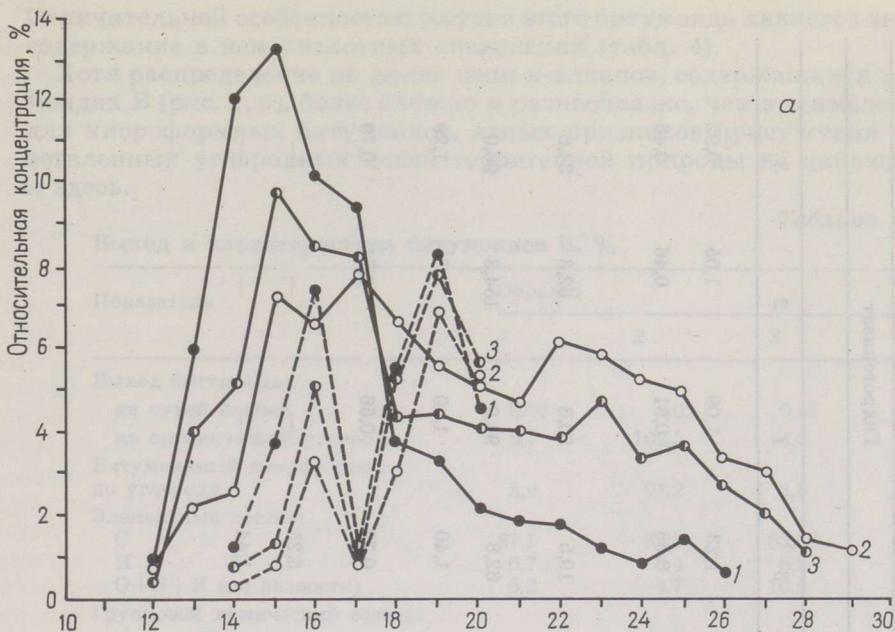


Рис. 1

Распределение по длине цепи *n*-алканов (сплошная линия) и регулярных изопреноидных алканов (пунктир) образцов 1, 2, и 3 (соответственно кривые 1—3) битумоидов А (а) и В (б)

основную массу битумоидов В составляют продукты термической деструкции нерастворимой в обычных условиях части ОВ.

И все же примечательно, что при этом в растворимые вещества переходит около 90 % органического углерода обр. 2. Несмотря на относительно невысокую точность определения этого показателя в случае пород с низким содержанием органического углерода, настолько высокий битуминозный коэффициент для этого сланца указывает на существенно иную природу его ОВ по сравнению с ОВ двух других сланцев.

Характеристика алифатических соединений битумов и гидрогенизатов

	Битумоид А			Битумоид В			Гидрогенизат		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Коэффициент нечетности <i>n</i> -алканов	1,17	1,13	1,25	1,05	1,18	1,23	1,09	1,05	0,92
Концентрационное отношение <i>n</i> -алканов (C ₁₀ —C ₁₇) : (C ₁₈ —C ₃₀)	3,05	0,51	0,94	1,61	0,67	0,65	0,51	0,46	0,46
Содержание изопреноидных алканов, %:									
от общего содержания <i>n</i> -алканов	46,7	25,7	36,4	55,3	37,3	19,5	50,3	62,3	34,6
изопреноидных алканов <i>i</i> C ₁₄ — <i>i</i> C ₂₀ от содержания <i>n</i> -алканов C ₁₄ —C ₃₀	59,4	50,0	60,3	81,2	110,6	62,8	94,9	154,3	96,0
Концентрационное отношение тристан : фитан	1,82	1,32	1,40	1,07	1,17	1,40	1,40	2,65	1,29
Концентрационное отношение изопреноидных алканов (<i>i</i> C ₁₂ — <i>i</i> C ₁₈) : (<i>i</i> C ₁₉ , <i>i</i> C ₂₀)	1,50	0,68	1,00	0,50	0,87	0,73	0,56	0,71	0,79
Коэффициент четности насыщенных алифатических кислот нормального строения	—	—	—	3,33	7,80	5,25	—	—	—
концентрационное отношение этих кислот (C ₁₀ —C ₁₅) : (C ₁₆ —C ₂₀)	—	—	—	1,70	2,24	1,44	—	—	—

Отличительной особенностью состава этого битумоида является высокое содержание в нем кислотных соединений (табл. 4).

Хотя распределение по длине цепи *n*-алканов, содержащихся в битумоидах В (рис. 1, б), более сложно и разнообразно, чем это имело место для хлороформных битумоидов, явных признаков присутствия неразветвленных углеродных цепей терригенной природы не наблюдается и здесь.

Таблица 4

Выход и характеристика битумоидов В, %

Показатель	Образец		
	1	2	3
Выход битумоида:			
на сухой сланец	0,98	2,02	0,47
на органический углерод	6,7	102,5	4,2
Битумоидный коэффициент по углероду	5,9	91,2	3,5
Элементный состав:			
С	87,1	88,9	83,3
Н	6,7	6,4	6,2
O+S+N (по разности)	6,2	4,7	10,5
Групповой химический состав:			
углеводороды:			
неароматические	8,2	12,7	15,4
однойдерные ароматические	2,7	3,3	4,9
конденсированные ароматические	58,7	33,1	49,0
гетероатомные соединения:			
нейтральные	21,7	23,4	24,0
кислотные	8,7	27,5	6,7

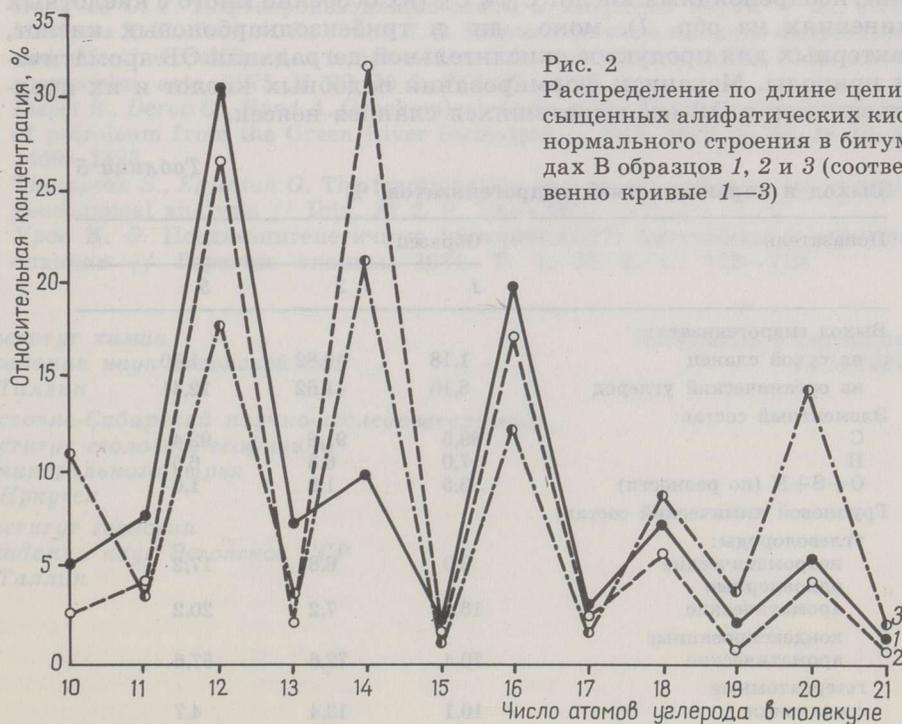
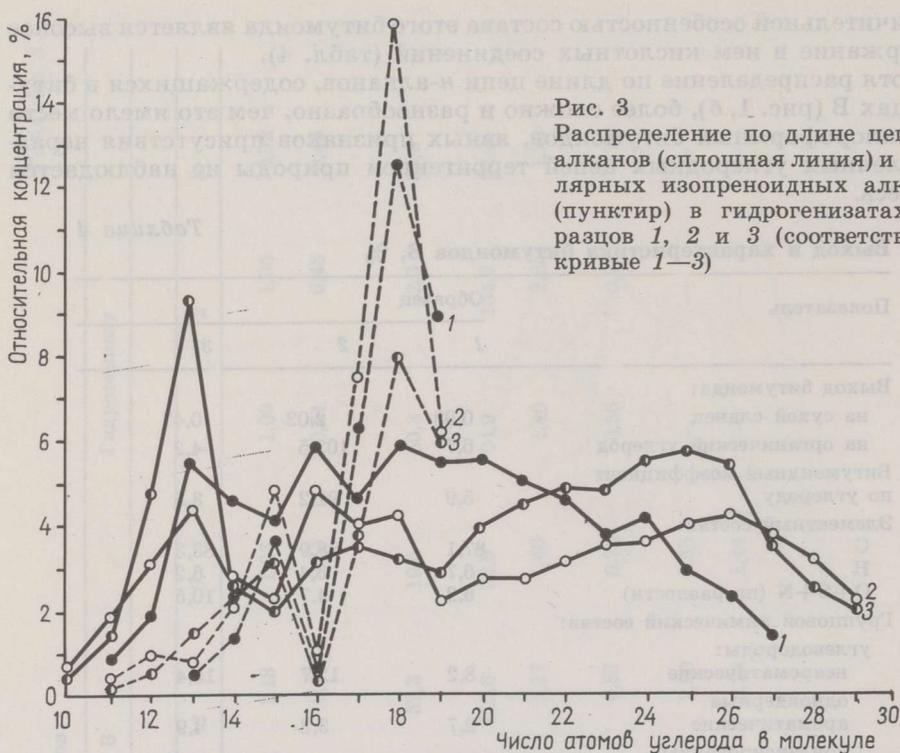


Рис. 2
Распределение по длине цепи насыщенных алифатических кислот нормального строения в битумоидах В образцов 1, 2 и 3 (соответственно кривые 1—3)



Во фракциях кислотных соединений битумоидов В обнаружены насыщенные алифатические кислоты нормального строения, отличающиеся выраженным преобладанием гомологов с четным числом атомов углерода в молекуле (рис. 2), что характерно и для природных жирных кислот, изопреноидных кислот C_{19} и C_{20} (их особенно много в кислотных соединениях из обр. 1), моно-, ди- и трибензолкарбоновых кислот, характерных для продуктов окислительной дегградации ОВ ароматической природы. Механизм формирования подобных кислот и их предшественников в ОВ исследовавшихся сланцев неясен.

Таблица 5

Выход и характеристика гидрогенизатов, %

Показатель	Образец		
	1	2	3
Выход гидрогенизата:			
на сухой сланец	1,18	0,82	1,40
на органический углерод	8,10	41,62	12,41
Элементный состав:			
С	89,5	91,8	92,4
Н	7,0	6,3	6,6
О+S+N (по разности)	3,5	1,9	1,0
Групповой химический состав:			
углеводороды:			
неароматические	3,0	6,8	17,2
одноядерные			
ароматические	16,5	7,2	20,2
конденсированные			
ароматические	70,4	72,6	57,6
гетероатомные			
соединения	10,1	13,4	4,7

Дополнительное количество ОВ сланцев оказалось возможным перевести в растворимые, то есть поддающиеся хроматографическому анализу, продукты методом деструктивной гидрогенизации (табл. 5). Распределение содержащихся в гидрогенизатах *n*-алканов и изопренов по длине цепи (рис. 3) в первом приближении подобно имевшему место в битумоидах В при еще большей роли изопреноидов (табл. 3). Очевидно, в отличие от преобладающей части горючих сланцев, нерастворимая часть ОВ исследованных углистых сланцев более богата изопреновыми структурами, чем битумоид. На фоне относительно низкой термостабильности изопреновых цепей, генетически связанных с хлорофиллом исходного биоматериала, по сравнению с неразветвленными углеродными цепями, удивительна их хорошая сохранность на фоне жестких физико-химических воздействий, которым подверглись рифейские сланцы Прибайкалья.

Таким образом, судя по наличию в ОВ исследованных углистых сланцев значительного количества изопреноидных структурных элементов и, особенно, отсутствию в нем сколько-нибудь явных признаков терригенных неразветвленных алифатических структур, в ОВ этих сланцев, несмотря на высокую степень их преобразованности, достигающей антрацитової стадии, все же сохранились некоторые химические особенности исходного аквагенного биоматериала. Возможно, что при дальнейшем развитии работ в этом направлении могут быть разработаны химические критерии для генетической классификации даже высокопревращенных углеродсодержащих пород по типу исходного для их образования органического вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Радченко О. А., Парнарова Г. М., Лебедев В. А. и др. Об особенностях углефикации сапропелевых углей, горючих сланцев и рассеянного органического вещества // Тр. / Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-т. Нов. сер. Л., 1975. Т. 261. С. 21—38.
2. Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти — Л., 1962.
3. Mathews R. T., Cook A. C., Johns R. B. Relation between *n*-alkane distribution and effective coalification temperatures in some Permian shales // *Geochim. cosmochim. acta*. 1975. V. 39. № 9. P. 1237—1243.
4. Tissot B., Deroo G., Hood A. Geochemical study of the Uinta Basin: formation of petroleum from the Green River formation // *Ibid*. 1978. V. 42. № 10. P. 1469—1485.
5. Thompson S., Eglinton G. The fractionation of a recent sediment for organic geochemical analysis // *Ibid*. № 2. P. 199—207.
6. Уров К. Э. Позднеэпигенетические (гипергенные?) битумоиды в горючих сланцах // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 2. С. 133—140.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Восточно-Сибирский научно-исследовательский
институт геологии, геофизики
и минерального сырья
г. Иркутск

Институт геологии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Поступила в редакцию
10.04.1987

ALIPHATIC STRUCTURES IN ANCIENT SHALES (ON AN EXAMPLE OF THE BAIKAL RIPHEAN CARBONACEOUS SHALES)

This paper investigates the composition of chloroform-extracted bitumens, high temperature (300 °C, 9.3 MPa) benzene bitumens and hydrogenisate (300 °C, initial H₂ pressure 4.9 MPa) of the Baikal Riphean carbonaceous shales which have reached the anthracite stage of transformation. It is shown that in the organic matter of the shales under study, particularly in its insoluble part, thermally relatively unstable isoprene structures have been preserved, but in the normal aliphatic structures no indications of participation of terrigenous biomaterial in the shale formation have been observed (Figs. 1, 3). Therefore, although it is considered that starting from the carboniferous stage the boundary between aquagenous and terrigenous material gradually disappears, it is supposed that further study enables us to work out chemical criteria for classification of highly transformed organic rocks according to the type of starting organic matter.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn*

*East Siberian Research Institute of Geology,
Geophysics and Mineral Raw Materials
Irkutsk*

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Geology
Tallinn*

1. ...
2. ...
3. ...
4. ...
5. ...
6. ...