

Е. Б. БОНДАРЬ, М. М. БИТЮКОВ, М. Г. КУУЗИК

ОСОБЕННОСТИ СЛАНЦЕОБРАЗОВАНИЯ В СИЛУРИЙСКОЕ ВРЕМЯ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И СОСТАВ ВИТУМОИДОВ АНАБАРСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ (НИЖНИЙ ЛЛАНДОВЕРИ)

Е. В. BONDAR, M. M. BITYUKOV, M. G. KUUSIK

PECULIARITIES OF OIL SHALES DEPOSITION IN THE SILURIAN

1. CHARACTERIZATION OF ANABAR OIL SHALE (LOW LLANDOVERY) AND ITS EXTRACTS COMPOSITION

Для силурийского периода характерна самая низкая в фанерозое степень захоронения органического углерода, возросшая лишь к концу периода [1]. Находки силурийских горючих сланцев (ГС) редки, однако их исследование представляет исключительный геохимический интерес, так как к этому периоду приурочен ряд важнейших событий в истории развития Земли. Так, на границе ордовик-силур имело место исчезновение до 20 % всех семейств биоценоза, вызванное позднеордовикским глобальным оледенением, в результате которого уровень Мирового океана понизился на 50—100 м [2]. Исчез ряд отрядов и семейств табулятов, трилобитов, граптолитов, брахиопод. Однако уже в лландоверийском веке возникли новые формы, характерные для силура (ракообразные, губки, мшанки), начали появляться псилофиты [3].

К началу силура концентрация кислорода в земной атмосфере возросла почти до современного уровня [4]. Предполагают, что с этим событием связано резкое облегчение изотопного состава серы осадочной оболочки Земли — как пиритной, так и сульфатной [5]. В то же время для силура характерно максимальное (до 40 ‰) фракционирование изотопов серы между этими ее восстановленной и окисленной формами [5]. Со становлением современной атмосферы Земли связывают и изменение изотопного состава органического углерода [6].

В силуре уменьшается, по сравнению с ордовиком, накопление карбонатов и осадочного пирита и в целом сокращается площадь морских отложений, в том числе ГС [5]. Так, в пределах Сибирской платформы, где периодическое сланценакопление имело место начиная с позднего протерозоя до триаса включительно, отложение ГС в силуре происходило лишь на очень ограниченной площади [7].

В 1982 г. в нижней терригенно-карбонатной пачке нижнего лландовери (нижний силур) в южной части северо-западного склона Ана-

барской антеклизы был обнаружен пласт ГС мощностью 0,8—1,5 м [8], и образец сланца из средней части пласта (глубина отбора около 229 м) был любезно предоставлен нам авторами находки для комплексных исследований.

Методика эксперимента

Электронно-микроскопическое исследование сланца проведено на растровом электронном микроскопе «Тесла БС 300»; ускоряющее напряжение 25 кВ, ток зонда 100 пА, декорирование золотом. Анализ минеральной части выполнен К. Утсалом методом рентгендифрактометрии [9].

Битумоиды А и С извлекали по известной методике [10] и разделяли на нейтральные и кислотные соединения. Нейтральные разделяли препаративной тонкослойной хроматографией (ТСХ) [11] на фракции, которые затем анализировали на газожидкостном хроматографе «Хром-5» и в хромато-масс-спектрометрической системе «Хьюлетт Паккард» с компьютерным обеспечением (подробности и условия анализа приведены в [12]). Для идентификации соединений различных классов использовали масс-фрагментографию — поиск по ключевым ионам. Жирные кислоты анализировали в виде метиловых эфиров (метилованы диазометаном).

Элементный состав определяли на автоматическом анализаторе «Хьюлетт Паккард 185 СNH», изотопный состав углерода — на масс-спектрометре «Финниган МАТ Дельта Е».

Обсуждение результатов

Образец сланца, изученный в данной работе, имеет следующую характеристику, %: W^a 0,5, A^d 24,3, $(CO_2)_M^d$ 7,1, S_i^d 1,7, органическое вещество (ОВ) 68,6.

При исследовании сланца оптической и люминесцентной микроскопией было установлено, что он в основном состоит из коллоальги-

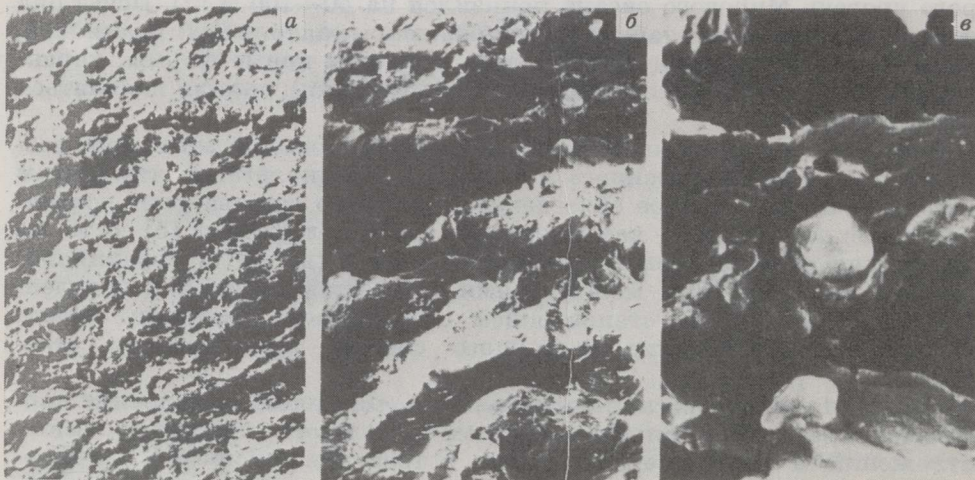


Рис. 1. Микрофотографии сланца: а — 240×; б — 1380×; в — 4800×.

Fig. 1. Microphotographs of Anabar oil shale: а — 240×; б — 1380×; в — 4800×.

нита, подчиненное значение имеет сильно застуденевший талломоальгинит (5—10 %) [8]. Электронно-микроскопическое изучение сланца выявило его тонкую флюидальную текстуру (рис. 1), характерную для автохтонных отложений ОВ [13]. Однородное ОВ сланца тонко переслоено минеральными включениями, наблюдаются отдельные зерна пирита (рис. 1).

Состав минеральной части сланца следующий, %: кварц 8,2, кальцит 24,9, доломит 15,5, полевые шпаты 4,2, гидрослюда 21,4, монтмориллонит 13,0, гипс 0,7, пирит 3,6, ангидрит 8,5; Σ 100,0. Высокую степень доломитизации и присутствие гипса и, возможно, ангидрита правомерно связывать с аридными условиями отложения сланца, а отсутствие в его минеральной части гидрослюдисто-монтмориллонитовой ассоциации, характерной для морских осадков, — с его отложением в сравнительно мелководных условиях.

Макрокомпонентный состав, % на сланец: SiO_2 6,2, Al_2O_3 1,8, TiO_2 0,4, Fe_2O_3 1,1, FeO 0,3, MnO 0,1, MgO 1,2, CaO 9,0, Na_2O 0,1, K_2O 0,9, P_2O_5 0,2, S_t 1,4; потери при прокаливании 77,6, Σ 100,0. Высокое значение отношения между содержаниями окисной и закисной форм железа (3,67) дает основание говорить о существовании окислительных условий при накоплении сланца.

Содержание микроэлементов, г/т: P 600, Sc 3, Ti 4000, V 30, Cr 20, Mn 600, Co 3, Ni 60, Cu 20, Zn 60, Ga 4, Rb 11, Sr 400, Y 20, Zr 40, Mo 8, Ag < 1, Ba 60, Pb 4, Th 2, U 3. В составе микроэлементов можно отметить сравнительно высокое содержание марганца. Этот элемент концентрируется на окислительных барьерах, образуя в окислительных условиях соединения, нерастворимые в воде и выпадающие в осадок [14]. Марганец относится к важнейшим компонентам фотосинтезирующих систем — его присутствие в хлоропластах обуславливает фотосинтетическое выделение кислорода [15]. В анабарском сланце очень мало свинца и молибдена, то есть тех элементов, которые концентрируются на восстановительных сероводородных барьерах [14]. Отметим и довольно высокое содержание в сланце фосфора, что можно связывать с активным развитием фитопланктона в среде осадконакопления — цианобактериальные сообщества способны извлекать фосфор из вод и таким образом концентрировать его [16, 17].

Исходя из низкого содержания битумоидов А и С в сланце (выход соответственно 0,9 и 0,6 % на сланец, или 1,3 и 0,9 % на ОВ) их можно отнести к сингенетичным. Из-за малого выхода битумоида С его не удалось разделить на нейтральные и кислотные соединения, и было проведено ТСХ-разделение суммарного битумоида С.

Групповой состав битумоидов, % (по массе), следующий:

Нейтральная часть	93,0	Не опр.
Алканы	42,5	30,6
Ароматические углеводороды:		
моноядерные	8,3	6,2
полиядерные	18,9	5,3
Малополярные гетероатомные соединения	6,6	11,8
Сильнополярные соединения	16,7	46,1
Карбоновые кислоты	7,0	Не опр.
Всего	100,0	100,0

Здесь можно отметить высокое содержание алкановой фракции, что обычно связывают с действием катагенного фактора на ОВ. Однако в относительном распределении *n*-алканов битумоидов (рис. 2) сохранилось преобладание «нечетных» гомологов, характерное для тер-

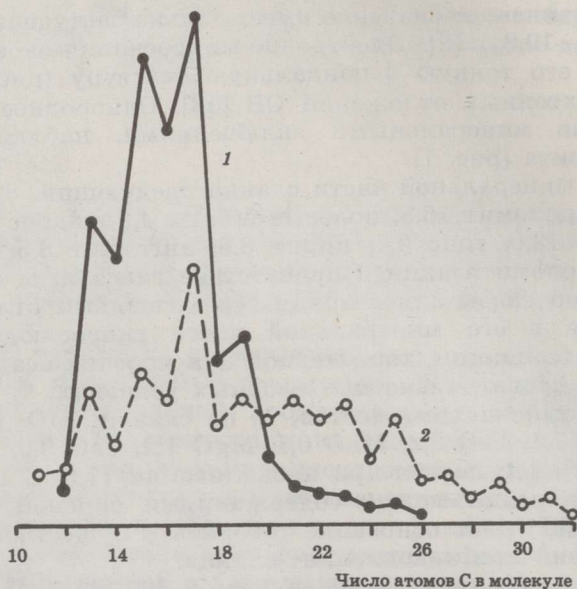


Рис. 2. Относительное распределение *n*-алканов битумоидов А (1) и С (2)

Fig. 2. Distribution of *n*-alkanes in oil shale extracts: 1 — in bitumen А (chloroform), 2 — in bitumen С (benzene—methanol 3 : 1)

мически непреобразованного ОВ. Коэффициент нечетности *n*-алканов битумоида А высок и составляет 1,57, битумоида С — несколько ниже (1,37). В составе *n*-алканов битумоида А преобладают гомологи C_{13} — C_{19} с максимумами у C_{15} и C_{17} , характерными для планктонного ОВ. В битумоиде С доля длинноцепочечных *n*-алканов выше, в них также преобладают «нечетные» гомологи, но трудно однозначно определить их генетическую принадлежность, хотя известно, что *n*-алканы C_{20} — C_{32} с подобным относительным распределением и максимумами у C_{21} , C_{23} и C_{25} характерны для разных видов сфагновых мхов [18] и для экстрактов, выделенных из торфов, образовавшихся на основе этих мхов [19]. Мхи и мохообразные (бриофиты) являются наиболее примитивными из современных высших растений и древнейшими из них. Бриофиты и псилофиты (первые наземные растения) — это генетически очень близкие между собой отделы высших растений, и родство между ними несомненно [20] — как на морфологическом, так и на молекулярном уровне.

Генетическая связь ОВ сланца с фитопланктоном прослеживается и в составе и относительном распределении жирных кислот битумоидов — по максимумам у C_{16} и C_{18} (рис. 3). В битумоиде С идентифицированы и ненасыщенные кислоты $C_{18:1}$, различающиеся положением двойной связи. Хорошая сохранность признаков генетической принадлежности кислот битумоида С к исходным биопродуцентам ОВ (фитопланктону) установлена нами даже в таких термически превращенных отложениях органического углерода, как шунгит [21].

В битумоидах анабарского сланца идентифицированы и алифатические α, ω -дикарбоновые кислоты, составляющие до 7% от содержания монокарбоновых кислот. Эти кислоты не свойственны фитопланктону, но являются основными продуктами окислительной деструкции сапропелитовых ГС [22]. Считаем, что они образовались при окислении длинноцепочечных ненасыщенных жирных кислот. В присутствии молекулярного кислорода окисление таких кислот протекает

достаточно активно уже при комнатной температуре [23]. Моно- и полиненасыщенные кислоты C_{20} , C_{22} и C_{24} присущи морской фауне [24]. В относительном распределении дикарбоновых кислот битумоидов анабарского сланца максимум приходится на C_{11} — C_{14} . При образовании этих кислот в результате окисления мононенасыщенных кислот C_{20} , C_{22} и C_{24} одновременно образовались бы монокарбоновые кислоты C_{10} — C_{13} , то есть те, которые дают первый максимум в относительном распределении жирных кислот битумоида А (рис. 3). Об окислительных условиях образования анабарского сланца можно судить по преобладанию окислительной трансформации фитола над восстановительной — отношение пристан/фитан в битумоиде С составляет 1,15, а в битумоиде А — 4,10. Идентифицированный в битумоиде С по характерному перегруппировочному иону с m/z 58 и молекулярному иону с m/z 268, интенсивность пика которого ниже, чем у иона [M—18] † [25], изопреноидный кетон C_{18} также является продуктом окислительной трансформации фитольной цепи хлорофилла.

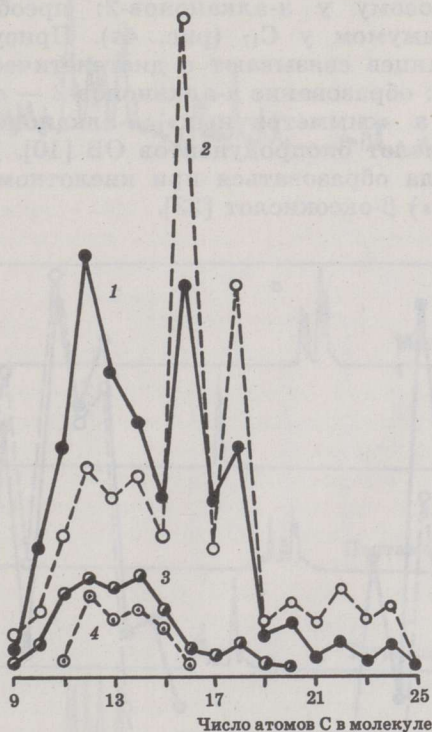


Рис. 3. Относительное распределение монокарбоновых кислот битумоидов А (1) и С (2) и α,ω -дикарбоновых (3) и β -оксокислот (4) битумоида С

Fig. 3. Distribution of n -monocarboxylic acids in bitumen А (1) and bitumen С (2); α,ω -dicarboxylic (3) and β -oxocarboxylic (4) acids in bitumen А

В битумоиде С идентифицированы и β -оксокислоты C_{11} — C_{16} (около 4 % от монокарбоновых кислот), в их относительном распределении преобладают C_{12} и C_{14} (рис. 3). Мы связываем их происхождение с мононенасыщенными кислотами. Известно, что двойная связь в ненасыщенных кислотах может мигрировать вплоть до сопряжения с карбоксильной группой, причем в мононенасыщенных — быстрее,

чем в полиненасыщенных [23]. Агентом, вызывающим такую миграцию, может быть молекулярный кислород [23]. При 2,3-, или α,β -положении двойной связи обедненный электронами β -атом углерода легко поддается нуклеофильной атаке и присоединяет воду. Кислоты битумоида С, выделяемые после обработки сланца хлористоводородной кислотой, в исходном сланце содержатся в виде солей или сложных эфиров. Сложные эфиры β -оксокислот таутомерны, а при их кислотном гидролизе свободные кислоты выделяются в *оксо*-форме. Возможно также образование β -оксокислот на стадии диагенеза ОВ в результате β -окисления жирных кислот, причем механизм такого окисления, катализируемого специфическими ферментами [26], функционирует только у аэробов [27].

Во фракции малополярных гетероатомных соединений битумоидов А и С идентифицированы *n*-алканоны-2 и «симметричные» *n*-алканоны с *оксо*-группой, расположенной близко к середине алифатической цепи (преимущественно в 4- и 5-положениях). Относительное содержание «симметричных» *n*-алканонов больше, но их распределение подобно таковому у *n*-алканонов-2: преобладают «нечетные» гомологи с максимумом у C_{17} (рис. 4а). Присутствие *n*-алканонов в битумоидах сланцев связывают с диагенетическими превращениями осадочного ОВ: образование *n*-алканонов-2 — с β -окислением насыщенных кислот, а «симметричных» *n*-алканонов — с окислением ненасыщенных кислот биопродуктов ОВ [10]. Часть *n*-алканонов-2 битумоида С могла образоваться при кислотном гидролизе («кетонном расщеплении») β -оксокислот [23].

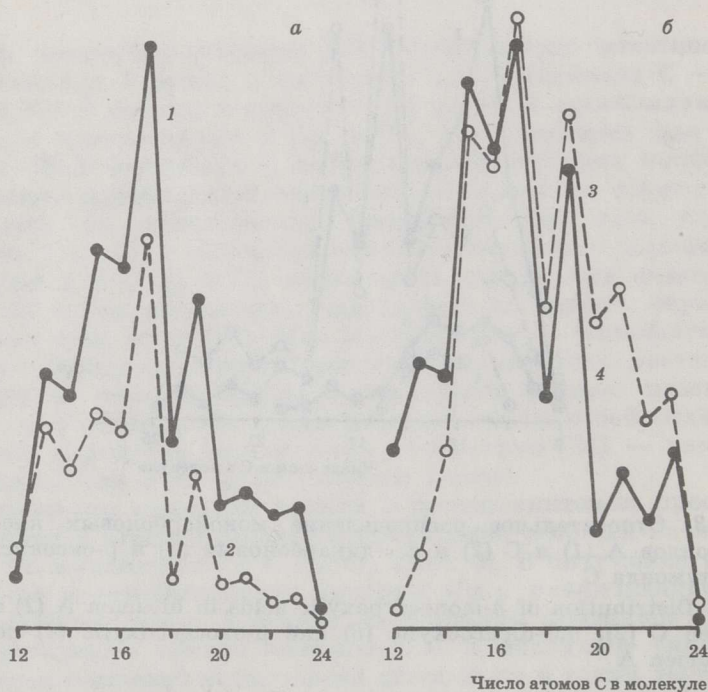


Рис. 4. Относительное распределение: а — «симметричных» (1) и метилалканонов (2); б — *n*-алкилбензолов (3) и *n*-алкилциклогексанов (4) битумоида А

Fig. 4. Distribution of: а — “symmetric” (1) and methyl alkanones (2), б — *n*-alkylbenzenes (3) and *n*-alkylcyclohexanes (4) in bitumen А

В алкановой фракции битумоида А по ключевому иону с m/z 83 идентифицированы *n*-алкилциклогексаны C_{12} — C_{24} , в относительном распределении которых преобладают «нечетные» гомологи (рис. 4б). Циклические структуры в осадочном ОВ ведут свое происхождение от биогенных алифатических структур [21]. Алкилциклогексаны в анабарском сланце образовались при циклизации и последующем декарбосилировании ненасыщенных жирных кислот, которые содержали не более 24 атомов углерода в цепи, то есть из кислот, свойственных фитопланктону (преимущественно C_{16} и C_{18}) и морской фауне (C_{20} , C_{22} и C_{24}).

В процессе созревания осадочного ОВ и перераспределения водорода происходит ароматизация циклогексановых структур: относительное распределение *n*-алкилбензолов битумоида А коррелирует с таковым у *n*-алкилциклогексанов (рис. 4б).

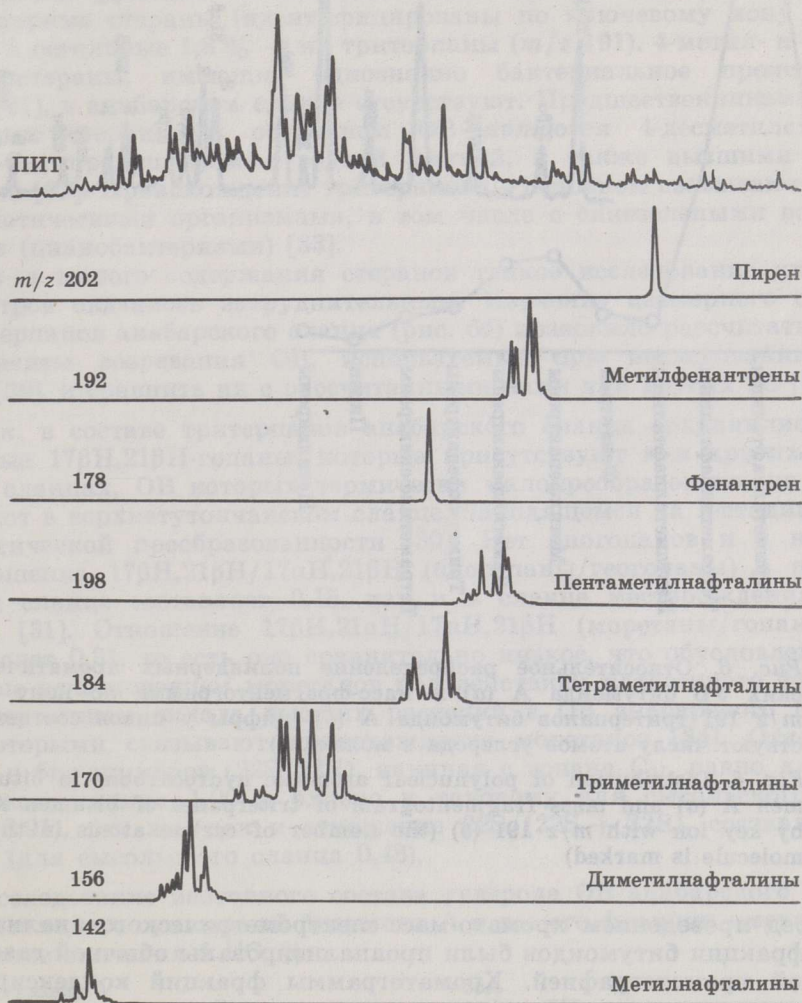


Рис. 5. Хроматограмма по полному ионному току (ПИТ) полиядерных ароматических УВ битумоида А и масс-фрагментограммы по молекулярным ионам отдельных групп УВ

Fig. 5. Total ion current chromatogram of polynuclear aromatic hydrocarbons of bitumen A (ПИТ) and mass fragmentograms by molecular ions of different hydrocarbon groups

Конденсированные ароматические углеводороды (УВ), идентифицированные поиском по молекулярным ионам (рис. 5), по составу и относительному распределению типичны для горючих сланцев, ОВ которых термически слабопреобразовано: в ряду нафталина преобладают его алкилпроизводные (максимум у триметилнафталинов), содержание фенантрена ниже содержания его метилпроизводных (рис. 6а). При термическом созревании ОВ алкильные заместители отщепляются и возрастает содержание голоядерных конденсированных ароматических УВ [28].

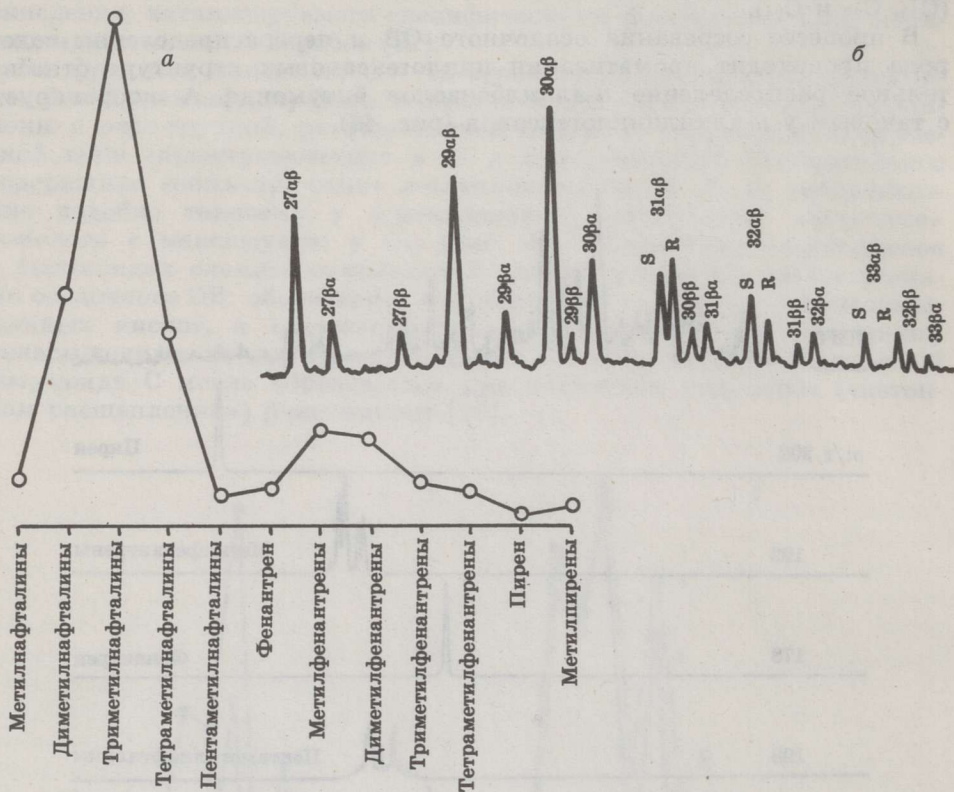


Рис. 6. Относительное распределение полиядерных ароматических УВ битумоида А (а) и масс-фрагментограмма по иону с m/z 191 тритерпанов битумоида А (б) (цифры у пиков соответствуют числу атомов углерода в молекуле)

Fig. 6. Distribution of polynuclear aromatic hydrocarbons in bitumen A (a) and mass fragmentogram of triterpanes of bitumen A by key ion with m/z 191 (b) (the number of carbon atoms in the molecule is marked)

Перед проведением хромато-масс-спектрометрического анализа все ТСХ-фракции битумоидов были проанализированы обычной газожидкостной хроматографией. Хроматограммы фракций конденсированных ароматических УВ имеют очень высокий «нафтенный горб» в области высококипящих компонентов, соответствующий неразделенным и не поддающимся газохроматографическому анализу полицикланам [29]. Здесь уместно отметить также относительно высокое содержание *n*-алкилциклогексанов в алкановой фракции битумоида А — около 20 % от содержания *n*-алканов.

Элементный состав ОВ сланца следующий, % (по массе): битумоиды — 20,0

моид А: С 84,3, Н 11,9, N — следы, S + O 3,8, S_t 2,1, (Н/С)_{ат} 1,69; нерастворимое ОВ (НОВ): С 80,6, Н 9,9, N 0,6, S + O 8,9, S_t 2,0, (Н/С)_{ат} 1,47. Согласно данным элементного анализа, ОВ анабарского сланца следует отнести к термически преобразованному. Если отложить значения атомных отношений Н/С (1,47) и О/С (0,06) НОВ сланца на осях координат диаграммы Ван Кревелена [28], отражающей эволюцию НОВ разных типов, то точка, соответствующая анабарскому сланцу, попадает точно на эволюционную кривую альгинитов (I тип НОВ) в зоне диагенеза.

При исследовании структуры, генезиса и превращений ОВ в земной коре важную информацию дает изучение особенностей состава, структуры и стереохимии таких реликтовых соединений, как стераны и тритерпаны [30]. При ТСХ-разделении они элюируются в составе алкановой фракции. Следует отметить отсутствие этих соединений в битумоиде С и низкое содержание в битумоиде А — не более 2 % от алкановой фракции, из которых лишь около 0,2 % приходится на регулярные стераны (идентифицированы по ключевому иону с *m/z* 217), а остальные 1,8 % — на тритерпаны (*m/z* 191). 4-метил- и 4,4-диметилстераны, имеющие однозначно бактериальное происхождение [31], в анабарском сланце отсутствуют. Предшественниками регулярных стеранов в осадочном ОВ являются 4-десметилстеролы С₂₇—С₂₉, продуцируемые водной фауной, а также высшими растениями [32]. Происхождение тритерпанов в основном связывают с прокариотическими организмами, в том числе с синезелеными водорослями (цианобактериями) [33].

Из-за малого содержания стеранов тонкое исследование их масс-спектров оказалось затруднительным. Изучение изомерного состава тритерпанов анабарского сланца (рис. 6б) позволило рассчитать коэффициенты созревания ОВ, используемые при исследовании нефтей [29], и сравнить их с рассчитанными нами для других ГС [30, 31].

Так, в составе тритерпанов анабарского сланца сохранились биогенные 17βН,21βН-гопаны, которые присутствуют и в других горючих сланцах, ОВ которых термически малообразовано, но отсутствуют в верхнетуртончанском сланце, находящемся на Г-стадии катагенетической преобразованности [30]. Нет биогопанов и в нефтях. Отношение 17βН,21βН/17αН,21βН (биогопаны/геогопаны) в анабарском сланце составляет 0,15, как и в сланце месторождения Красава [31]. Отношение 17βН,21αН/17αН,21βН (моретаны/гопаны) составляет 0,31, то есть оно сравнительно низкое, что обусловлено скорее не исчезновением моретанов под действием катагенного фактора, а отсутствием вклада высших растений в ОВ анабарского сланца, с которыми связывают происхождение моретанов [34]. Отношение гео- и био-эпимеров (22S/22R), начиная с гопана С₃₁, равно для анабарского сланца 1,00 и близко к таковому для сысольского сланца (0,91), так же, как и отношение 22S/(22S + 22R), составляющее 0,50 (для сысольского сланца 0,48).

Исследование изотопного состава углерода ОВ анабарского сланца показало, что суммарный битумоид А и все его фракции имеют очень близкие значения δ¹³С, ‰:

Битумоид А	—25,4
Нейтральная часть битумоида А	—25,9
В том числе:	
Алканы	—25,9
Ароматические УВ:	
моноядерные	—25,5
полиядерные	—25,6
Малополярные гетероатомные соединения	—25,4

Сильнополярные соединения	—25,6
Карбоновые кислоты	—25,2
Нерастворимое ОВ	—23,9

Это свидетельствует о генетическом единстве всех групп соединений битумоида А, в том числе и ароматических УВ, образующихся при созревании планктоногенного ОВ из алифатических структур липидного генезиса [35]. Как мы можем теперь заключить, основным биопродуцентом ОВ анабарского сланца был фитопланктон, липиды которого имеют $\delta^{13}\text{C}$ —25...—27⁰/₀₀ [27]. Таким образом, битумоид А анабарского сланца как бы унаследовал изотопный состав углерода липидов биопродуцентов ОВ (—25,4⁰/₀₀). Однако при диагенезе, протекающем по «сапропелевому» типу [27] и приводящем к образованию осадочного ОВ преимущественно алифатической природы, исходное биогенное ОВ обогащается изотопно-легким углеродом. Так, $\delta^{13}\text{C}$ раннепалеозойского осадочного ОВ, образовавшегося на основе фитопланктона, составляет —30⁰/₀₀ [27]. Углерод же анабарского сланца, особенно его НОВ ($\delta^{13}\text{C}$ —23,9⁰/₀₀) значительно более изотопно-тяжелый.

Резкое обеднение углерода НОВ и битумоида изотопом ^{12}C в осадочном чехле Русской платформы относят не ранее чем к карбону [5, 27] и связывают его с протектирующей ролью скелетов планктона в сохранении изотопно-тяжелого углерода при фоссилизации их органической матрицы, представляющей собой белково-углеводный комплекс [27]. К силуру относят лишь первые находки динофлагеллят с кремнезёмовым скелетом, однако их расцвет, так же, как и расцвет кокколитофорид, имеющих кальцитовый скелет, начался с юрского периода [27], для которого характерно сланцеобразование на обширных площадях. Под электронным микроскопом в юрских ГС наблюдаются кокколиты широкого морфологического разнообразия [36], но роль основных биопродуцентов ОВ юрских сланцев отводится бесскелетным синезеленым водорослям (цианобактериям) [37].

Цианобактерии — это микроаэрофилы, и кислород в больших концентрациях для них токсичен [38]. Одним из механизмов их защиты от токсичности кислорода является процесс дыхания как способ жизнедеятельности. У фотосинтезирующих организмов, способных к дыханию (окислительному метаболизму), существует внутренняя метаболическая конкуренция между дыханием и фотосинтезом [15]. В световой фазе фотосинтеза при фотолизе воды выделяется кислород, а в темновой — происходит ассимиляция углекислого газа, растворенного в воде. В процессе дыхания кислород нейтрализуется путем восстановления до воды и расходуется на окисление углерода до углекислого газа. В противоположность химическому окислению при биологическом окислении углерода образуется углекислый газ, обогащенный изотопом ^{13}C [5].

Содержание углекислого газа в атмосфере Земли на протяжении фанерозоя не было постоянным. Первое существенное его снижение произошло в конце раннего палеозоя [4], то есть в силурийское время. В условиях дефицита углекислого газа и повысившейся концентрации кислорода [2] цианобактерии, очевидно, вынуждены были перейти к новому типу фотосинтеза [39] и реассимилировать выделяемый ими же при дыхании, которое они использовали как средство против «сжжения» кислородом, изотопно-тяжелый углекислый газ. В результате углерод синтезируемых в клетках цианобактерий соединений, в том числе липидов, стал более изотопно-тяжелым, чем в начале фанерозоя. Возможная связь обогащения углерода осадочного ОВ изотопом ^{13}C с поступлением в бассейн осадконакопления изотопно-тяжелого углекислого газа обсуждалось еще в [40].

Из результатов исследования изотопного состава углерода анабарского сланца также заслуживает внимания разница в $\delta^{13}\text{C}$ битумоида А и НОВ (1,5 ‰). Дифференциация изотопного состава углерода битумоида и НОВ до сих пор отмечалась начиная с верхнего девона [27].

Выводы

На основании приведенных выше результатов исследования анабарских ГС и их битумоидов можно заключить, что:

1. Отложение сланцев происходило автохтонно, в условиях аридного климата и окислительной обстановки в диагенезе.
2. ОВ сланцев образовалось преимущественно на основе липидов фитопланктона; о вкладе в ОВ липидов водной фауны, которые содержат высокореактивные полиненасыщенные жирные кислоты, можно судить по присутствию в битумоидах сланца продуктов окислительной трансформации этих кислот.
3. Эти ГС относятся к I типу (альгиниты), термически слабопреобразованы и обладают высоким нефтегенерационным потенциалом.
4. Утяжеление изотопного состава углерода ОВ анабарских сланцев, по сравнению с более древним планктоногенным ОВ, связано с эволюцией фотосинтеза у цианобактерий, вызванной снижением содержания углекислого газа в атмосфере Земли, и с активизацией у них процесса дыхания как средства детоксикации кислорода, содержание которого в атмосфере к началу силура достигло почти современного уровня.
5. Уже в силурийское время, наряду с утяжелением изотопного состава органического углерода, началась дифференциация изотопного состава углерода битумоида и НОВ; исследование структуры НОВ анабарских сланцев является предметом следующего сообщения.

SUMMARY

Oil shale depositions of Silurian age are rare. However, their investigation is of principle geochemical interest because to the Silures some significant events in the Earth's history are timed.

The oil shale deposited in Low Silurian strata of the Anabar antecline (Siberia) and its extracts have been investigated by using a complex of methods scanning electron microscopy, X-ray diffraction, thinlayer and gas chromatography, computerized gas chromatography-mass spectrometry; organic carbon isotope composition has been measured by mass spectrometry.

The thinly laminated microstructure (Fig. 1) is indicative of an autochthonous deposition of Anabar oil shale. By the high pristane/phytane ratio (up to 4.0), the presence of isoprenoid alkanone C_{18} , α,ω -dicarboxylic and β -oxocarboxylic acids (Fig. 13), oxidative degradation products of biogenic fatty acids, and a considerable predominance of Fe_2O_3 over FeO (the 1st Table in the text) the oxic environment of oil shale deposition may be judged of. The main biological precursor of Anabar oil shale organic matter has been phytoplankton: *n*-alkanes C_{15} , C_{17} and fatty acids C_{16} , C_{18} are predominant in the oil shale extracts (Figs. 2 and 3). The insoluble organic matter of Anabar oil shale belongs to type I: on the Van Krevelen diagram its point (H/C 1.47, O/C 0.06) occupies the position on the evolution curve for alginites in the diagenesis zone. Oil shale is of low maturity and has high oil source rock potential. The low maturity of oil shale results from the stereochemical composition of triterpanes (Fig. 6), a high odd *n*-alkanes predominance (CPI about 1.5), as well as from polynuclear aromatic hydrocarbons composition (Figs. 5 and 6).

The Anabar oil shale organic carbon is isotopically heavier (the 2nd Table in the text) than that of more ancient planktonogenic organic matter (about 30 ‰). This is supposed to be the result of a change of photosynthesis type in blue-green algae (cyanobacteria) caused by the low carbon dioxide concentration in the Low Silurian atmosphere. A very important event in the Earth's history was increasing oxygen concentration in the Silurian atmosphere up to the present level. Cyanobacteria are microaerophilic organisms and the respiration process protected them from oxygen toxicity. In the conditions of carbon dioxide deficiency in the Silurian they were compelled to reassimilate the isotopically heavy carbon dioxide evolved by themselves during respiration. Together with "heavy" isotope composition of Anabar oil shale organic carbon, the differentiation in carbon isotope composition between extracts and insoluble organic matter must be noted (the 3rd Table in the text). So far such a differentiation has been marked not earlier than in the Upper Devonian.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Berner R. A.* Sedimentary pyrite formation : An update // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1984. V. 48, N 4. P. 605—615.
2. *Кальо Д. Л., Нестор Х. Э., Пылма Л. Я., Эйнасто Р. Э.* Позднеордовикское оледенение и его влияние на экологические преобразования в Балтийском платформенном бассейне // *Важнейшие биотические события в истории Земли : Тез. докл. 32-й сессии палеонтол. общ-ва. Таллинн, 1986.*
3. *Ясаманов Н. А.* Древнейшие климаты Земли. — Л., 1985.
4. *Беркнер Л., Маршалл Л.* Кислород и эволюция // *Земля и Вселенная.* 1966. № 1. С. 32—39.
5. *Мигдисов А. А., Гриненко В. А., Ронов А. Б.* Резервуар серы в осадочной оболочке и в земной коре // *Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека.* М., 1983. С. 29—86.
6. *Галимов Э. М.* Природа биологического фракционирования изотопов. — М., 1982.
7. *Воропаев В. Н., Клубов Б. А., Уров К. Э.* Эволюция сланценакопления на востоке и северо-востоке СССР // *Горючие сланцы.* 1987. Т. 4, № 1. С. 1—7.
8. *Гуревич А. Б., Волкова Г. М., Гаврилова О. И. и др.* Первая находка горючих сланцев в нижнесилурийских отложениях северо-западного склона Анабарской антеклизы // *Там же.* 1984. Т. 1, № 4. С. 329—332.
9. *Утсал К.* Применение рентгендифрактометрического метода для комплексного исследования вещественного состава горючих сланцев // *Там же.* № 1. С. 69—80.
10. *Побуль Л., Клесмент И., Куузик М.* Исследование органического вещества кендерлыкских горючих сланцев. Состав битумоидов и общая характеристика сланцев // *Изв. АН ЭССР. Хим.* 1982. Т. 31, № 1. С. 25—32.
11. *Klesment I.* Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations // *J. Chromatogr.* 1974. V. 91, N 2. P. 705—713.
12. *Бондарь Е. Б., Куузик М. Г.* Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 2. Состав битумоидов // *Горючие сланцы.* 1986. Т. 3, № 1. С. 13—22.
13. *Бауков С. С.* Кукерситы Эстонской ССР и Ленинградской области // *Формации горючих сланцев.* Таллинн, 1988. С. 17—38.
14. *Клер В. Р., Волкова Г. А., Гурвич Е. М. и др.* Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Геохимия элементов. — М., 1987.
15. *Клейтон Р.* Фотосинтез. Физические механизмы и химические модели. — М., 1984.
16. *Багурин Г. Н.* Фосфориты дна океана // *Проблемы геологии фосфоритов: Тез. докл. Таллинн, 1988.* С. 7—8.
17. *Еганов Э. А.* Строматолиты и фосфоритообразование // *Там же.* С. 18—19.
18. *Corrigan D., Kloos C., O'Connor., Timoney R. F.* Alkanes from four species of *Sphagnum* moss. // *Phytochemistry.* 1973. V. 12, N 1. P. 213—214.
19. *Williams P. F. W., Douglas A. C.* A preliminary organic geochemical investigation of the Kimmerigian oil shales // *Advances in Organic Geochemistry.* Oxford et al., 1979. P. 531—545.

20. Бардунов Л. В. Древнейшие на суше. — Новосибирск, 1983.
21. Бондарь Е. Б., Клесмент И. Р., Куузик М. Г. Исследование структуры и генезиса шунгита. 1. Состав битумоидов и продуктов термического растворения и гидрогенизации // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 4. С. 377—393.
22. Бондарь Е. Б. Исследование структуры органического вещества сапропелитовых горючих сланцев методом азотнокислотной окислительной деструкции : Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. — Таллинн: ИХ АНЭ, 1982.
23. Тюгюнников В. Н. Химия жиров. — М., 1966.
24. Горяев М. И., Евдакова Н. А. Справочник по газожидкостной хроматографии органических кислот. — Алма-Ата, 1977.
25. Saban M., Porter S., Costello C. et al. Polar constituents isolated from Aleksinac oil shale // Advances in Organic Geochemistry. Oxford et al. P. 559—566.
26. Фонкен Г., Джонсон Р. Микробиологическое окисление. — М., 1976.
27. Кодина Л. А., Галимов Э. М. Формирование изотопного состава углерода органического вещества «гумусового» и «сапропелевого» типов в морских отложениях // Геохимия. 1984. № 11. С. 1742—1756.
28. Тиссо Б., Вельге Д. Образование и распространение нефти. — М., 1981.
29. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. — М., 1984.
30. Bondar E. Variations in the composition of steranes and triterpanes in oil shales of different origins and stages of maturity // Proc. Intern. Conf. on Oil Shale and Shale Oil. In conjunction with Colorado School of Mines 21st Oil Shale Symp. Beijing, China, 1988. P. 85—91.
31. Бондарь Е., Куузик М., Осипов Г. Тетра- и пентациклические углеводороды в битумоиде горючего сланца Красава (НР Болгария) // Изв. АН ЭССР. Хим. 1986. Т. 35, № 4. С. 245—254.
32. Gagosian R. B., Smith S. O., Lee S. et al. Steroid transformations in recent marine sediments // Advances in Organic Geochemistry. Oxford et al. P. 407—419.
33. Ensminger A., van Dorsselaer A., Spyckerelle Ch. et al. Pentacyclic triterpanes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance // Advances in Organic Geochemistry. Paris, 1973. P. 245—260.
34. Rullkötter J., Aizenshtat Z., Spiro B. Biological markers in bitumens and pyrolyzates of Upper Cretaceous bituminous chalks from Ghareb Formation (Israel) // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48, N 2. P. 151—157.
35. Хотынцева Л. И., Половникова И. А., Файзуллина Е. М. и др. О генезисе ароматических углеводородов битумоидов и нефтей // Органическое вещество в современных и ископаемых осадках (седикахиты) : Тез. докл. 6-го Всесоюз. сем. М., 1979. С. 256—257.
36. Бондарь Е. Б. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 1. Общая характеристика сланцев // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 3. С. 246—253.
37. Погребнова Н. Б., Горленко В. И. Участие цианобактерий в образовании горючих сланцев Волжского бассейна : Тез. докл. 2-го Всесоюз. совещ. по геохимии углерода. М., 1986. С. 267—268.
38. Заварзин Г. А. Бактерии и состав атмосферы. — М., 1984.
39. Иевлев А. А. Фракционирование изотопов углерода в процессах жизнедеятельности организмов в разные фазы геологической истории Земли // Ж. общей биол. 1980. Т. 41, № 6. С. 901—917.
40. Галимов Э. М., Мигдисов А. А., Ронов А. Б. Вариации изотопного состава карбонатного и органического углерода осадочных пород в истории Земли // Геохимия. 1975. № 3. С. 323—342.

Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн

Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn

Представил Ю. Т. Тедер
Поступила в редакцию
15.06.90

Presented by J. Teder
Received 15.06.90