

С. И. ЖМУР, Н. Б. СЕРОВА, В. С. МЕЛАМЕДОВА,  
В. И. ЛИТВИНОВА, Г. С. СУХОВЕЕВА, В. Ю. АРТЕМЬЕВ

## ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ВОСТОЧНОГО АЗЕРБАЙДЖАНА

Восточный Азербайджан — одна из крупнейших провинций горючих сланцев палеоген-неогенового возраста на территории СССР. Они приурочены здесь практически ко всем стратиграфическим горизонтам, залегающим выше нижнеэоценовых образований, и наиболее развиты на юго-восточном погружении Главного Кавказского хребта в Кубыстане, в долине р. Джангичай и на прилегающих к ней площадях, где отмечены в составе коунской (средний эоцен), майкопской (олигоцен) и бюргютской (мэотис) свит. На северном и южном склонах Главного Кавказского хребта развиты горючие сланцы верхнего сармата (Диаллинское и Кубинское месторождения).

Изучение этих сланцев представляет большой интерес, поскольку в пределах данного региона в указанных стратиграфических горизонтах имеются проявления и месторождения нефти. Первостепенной задачей является исследование органического вещества сланцев, а именно — установление вещественно-петрографического состава керогенообразующих компонентов и особенностей содержащегося в сланцах битуминозного вещества, так как это позволяет определить не только исходный генетический тип органического вещества, но и степень преобразованности его в процессе литогенеза. Все это и составило задачу исследований горючих сланцев восточного Азербайджана, результаты которых излагаются в данной статье.

Химико-битуминологические и ядерно-физические исследования органического вещества (ОВ) сланцев были выполнены в лаборатории битуминологии Всесоюзного научно-исследовательского института ядерной геологии и геофизики (г. Москва). В качестве аналитической аппаратуры для пиролиза сланцев был использован прибор «Oil shales analyser» типа «Rock eval» французского производства.

Исследование горючих сланцев методами углепетрографии показало, что по соотношению керогенообразующих и второстепенных компонентов в органической массе они относятся к классу собственно сапропелитов. Среди них, согласно классификации Л. И. Боголюбовой с соавторами [1], можно выделить два петрографических типа: сапроколлинитовый и гумо-сапро-коллинитовый. К первому из них следует отнести горючие сланцы сармата (Кубинское и Диаллинское месторождения) и нижнего майкопа, ко второму — верхнего майкопа, коуна и бюргютской свиты (проявление Джангичай).

В сланце сапро-коллинитового типа бесструктурная коллоидная сапропелевая основа, тонко перемешанная с глинистой составляющей, превалирует над остальными компонентами ОВ. Структурные фрагменты одноклеточных колониальных водорослей (альгинитоталломит) обнаружены в единичных экземплярах, а в сланцах Кубинского месторождения они вообще отсутствуют. В шлифах вертикального среза наблюдается четкая тонкая слоистость параллельно напластованию, обусловленная линзо- и веретенообразными включениями чистого, без минеральных примесей, сапро-коллинита (коллоальгинита, по классификации А. И. Гинзбург [2]) в основном фрагмен-

## Физико-химическая характеристика органического вещества горючих сланцев восточного Азербайджана

Горючий сланец	C <sub>орг</sub> , %	ХБА, β <sub>ХБА</sub> , %	Компонентный состав ХБА, %			ЭПР-спектр-копия	Результаты пиролиза									
			М	П/Э	В		С/В	А	кпш, 10 <sup>17</sup> спин/г	ΔН, эрстед	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	T <sub>пик</sub>	ТР1	Н1
Гумо-сапро-коллинитовый (мэолис, проявление Джангичай)	11,36	0,40	3,5	4,23	5,34	35,20	47,33	7,90	2,19	6,3	0,03	10,52	61,89	41°	0,15	544
Сапро-коллинитовый (верхний сармат, Кубинское месторождение)	10,0	0,36	3,6	9,38	9,55	51,82	23,81	5,44	2,15	6,3	0,05	4,34	60,73	412	0,07	605
Сапро-коллинитовый (верхний сармат, Дияллинское месторождение)	12,9	0,15	1,2	14,11	18,48	13,66	52,41	1,34	3,53	7,1	0,05	4,71	91,49	417	0,05	708
Гумо-сапро-коллинитовый (верхний майкоп, проявление Джангичай)	5,39	0,13	2,4	17,39	7,06	9,92	56,27	9,36	—	—	0,04	2,20	17,58	410	0,11	326
Сапро-коллинитовый (нижний майкоп, проявление Джангичай)	6,22	0,14	2,2	11,10	9,71	15,63	58,96	4,60	—	—	0,06	1,36	16,81	410	0,07	270
Гумо-сапро-коллинитовый (коун, проявление Джангичай)	11,81	0,19	1,6	25,03	15,45	13,07	43,45	1,34	5,26	7,5	0,07	2,87	61,73	408	0,04	522

Примечание. β<sub>ХБА</sub> — показатель битуминозности ОВ сланцев, М — масла, П/Э — петролейно-эфирные смолы, В — бензолные смолы, С/В — спирто-бензолные смолы, А — асфальтены, КЩС — концентрация парамагнитных центров в породе, ΔН — ширина сигнала; S<sub>0</sub> — содержание тяжелых УВ в породе, S<sub>1</sub> — содержание тяжелых УВ в породе, S<sub>2</sub> — генерационный потенциал породы (количество УВ, выделившихся в результате пиролиза остаточного ОВ), мг УВ/г породы; T<sub>пик</sub> — температура максимума выхода УВ, °С; ТР1 — суммарный продуктивный индекс (S<sub>0</sub>+S<sub>1</sub>)/(S<sub>0</sub>+S<sub>1</sub>+S<sub>2</sub>), Н1 — водородный индекс 100S<sub>2</sub>/C<sub>орг</sub>.

тарной и атритной размерности. Гумусовый материал в сланцах этого типа практически отсутствует, за исключением единичных витренообразных мацералов, условно относимых к псевдовитриниту.

В сланцах второго типа, наряду с доминирующей сапропелевой органоминеральной основой, существенна доля гелифицированных компонентов группы витринита. Это линзочки и прослойки бесструктурного витринита А с поперечными трещинками отдельности (гелинито-телинит А), веретенообразные и лейстовидные полоски коллоидного гелинито-телинита С, сопоставимого с псевдовитринитом. Контуры последнего обычно неясные, расплывчатые, иногда напоминают по виду размочаленные обрывки гелифицированных тканей. Исходным материалом таких образований, как считает целый ряд исследователей [2—4], служили гидротрофная растительность и (или) фитобентос.

В горизонтальных шлифах примесь гумусового материала чаще всего отмечается в виде фрагментов комковатой или хлопьевидной основной гелифицированной массы либо в виде включений мелкого детритового материала. В шлифах вертикального среза различается тонкое переслаивание параллельно напластованию форменных компонентов — линзо- и веретенообразных фрагментов гелинито-телинитов А и С и сапро-коллинита в цементирующей сапропелевой основной массе, участками переходящей в гумо-сапро-коллинитовую.

В ОВ майкопских сланцев заметна доля микрокомпонентов группы фюзинита и семифюзинита (около 5 %). Участками в сланцах описываемого петрографического типа идентифицированы микрокомпоненты группы лейптинита — оболочки зерен пыльные и спор, смоляные тельца. Включения остатков фауны — рыбные кости, обломки раковин и т. д. — чаще наблюдаются в сланцах сармата.

Степень преобразованности ОВ изученных сланцев, судя по их отражательной способности, не превышает стадии ПК<sub>3</sub>.

Все исследованные образцы содержат достаточно много ОВ (С<sub>орг</sub> до 10—13 %), которое, судя по данным ЭПР-спектроскопии, обладает крайне низкими парамагнитными свойствами. Концентрация парамагнитных центров в нем не превышает  $2-5 \cdot 10^{17}$  спин/г (табл. 1). А в майкопских сланцах с наименьшим среди изученных сланцев содержанием ОВ (5—6 % С<sub>орг</sub>) парамагнитные центры вообще не обнаружены. Незначительное количество парамагнитных центров и малые значения ширины ЭПР-сигнала (до 7,5 эрстед) свидетельствуют о низкой степени преобразованности ОВ [5].

Данные петрографических исследований и ЭПР-спектроскопии о слабой преобразованности ОВ сланцев подтверждаются и результатами пиролиза. Наиболее информативен в этом плане показатель температуры, при которой выходит максимум углеводородов ( $T_{\max}$ ). Для изученных сланцев эти температуры составляют 408—417 °С, что меньше температур, определяющих зону образования жидкой нефти ( $T_{\max}$  430—465 °С). В то же время узкий диапазон рассматриваемых температур указывает в общем на примерно равную степень преобразованности содержащегося в сланцах ОВ.

Генерационный потенциал ( $S_2$ ) сланцев достаточно высок, а индекс суммарной продуктивности (ТРІ) во всех случаях имеет небольшие значения (0,04—0,15). Наибольшим генерационным потенциалом обладают сланцы Диаллинского месторождения ( $S_2=91,49$  мг УВ/г породы), а наименьшим — майкопские ( $S_2=16,81-17,58$ ).

Вверх по геологическому разрезу возрастает содержание тяжелых углеводородов, которые определяют величину  $S_1^1$  (см. табл. 1). Они малоподвижны. Горячая экстракция бензолом в течение 4 ч уменьшила значения  $S_1^1$  приблизительно в 1,5—2 раза, не изменив при этом величины генерационных потенциалов.

Устанавливаемый при пиролизе водородный индекс (HI) обычно используют для определения типа ОВ. В проанализированных образцах выделяется три градации этих значений — 708,605, 544,522 и 326,270. Наибольший HI имеют сапро-коллинитовые разности сланцев верхнего сармата (Кубинское и Диалдинское месторождения), меньшие HI — гумо-сапро-коллинитовые сланцы бюргютской и коунской свит и наименьшие — сланцы майкопской свиты, среди которых различаются сланцы как одной, так и другой разновидности. Обращает на себя внимание и тот факт, что более окисленные разности сланцев (майкопские) имеют самые низкие значения генерационного потенциала, но и в них сохраняется разница в показателях индекса HI для образцов сапро-коллинитовых и гумо-сапро-коллинитовых сланцев.

Об истинных величинах свободных ( $C_1—C_7$ ) углеводородов ( $S_0$ ) в сланцах судить трудно, так как пиролизу подвергали порошкообразные и воздушно-сухие образцы, которые могли лишиться газовой части еще до анализа.

Содержание хлороформенного битумоида (ХБА) изменяется в пределах 0,13—0,40, оно практически такое же, как в платформенных сланцах палеозоя и мезозоя [6, 7]. В распределении этих значений по стратиграфическим горизонтам как будто намечается закономерность: более молодые сланцы содержат больше ХБА. Эта закономерность, на наш взгляд, заслуживает внимания в связи с тем, что подобную тенденцию обнаруживает и распределение по разрезу показате-

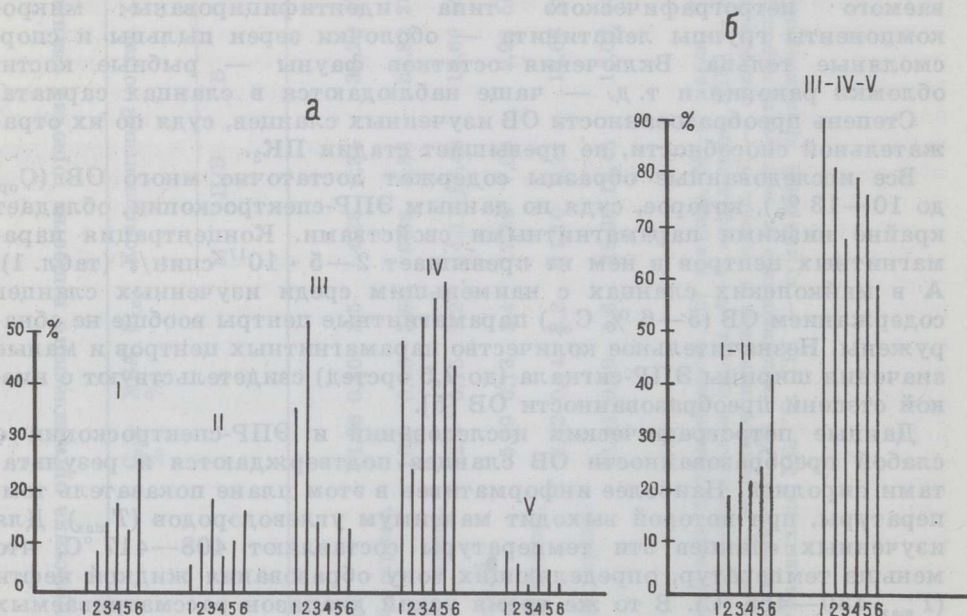


Рис. 1

Распределение компонентов ХБА в горючих сланцах восточного Азербайджана: а: I — масла, II — петролейно-эфирные смолы, III — бензольные смолы, IV — спирто-бензольные смолы, V — асфальтены; б: I-и II — компоненты масляных фракций, III—V — смолисто-асфальтеновые компоненты.

Горючие сланцы: 1 — мэотис (бюргютская свита, проявление Джангичай, 2 — верхний сармат (Кубинское месторождение), 3 — верхний сармат (Диалдинское месторождение), 4 — олигоцен (верхнемайкопские отложения, Джангичай), 5 — олигоцен (нижнемайкопские отложения, Джангичай), 6 — средний эоцен (коунская свита, Джангичай)

ля битуминозности ОВ сланцев ( $\beta_{ХБА}$ ). При этом следует обратить внимание и на следующую деталь. Горючие сланцы Диаллинского месторождения, имеющие наибольший генерационный потенциал, обладают самой низкой степенью битуминозности ОВ —  $\beta_{ХБА}=1,2$ . В целом же битуминозный коэффициент невелик (1,2—3,6) и близок к фоновому —  $\leq 2$ .

Характеризуя распределение компонентов ХБА в горючих сланцах (табл. 1; рис. 1), следует подчеркнуть относительно низкое содержание петролейно-эфирных смол (5—18 %) и асфальтенов (1,4—9,4 %), а также резкое преобладание спирто-бензольных смол (43—59 %) при сравнительно невысоком содержании масел — в среднем 10—14 %. Только в образце из коуна содержание масел достигает 26 %, а в битуминозном веществе сланцев Кубинского месторождения наблюдается обратное соотношение спирто-бензольных и бензольных смол (соответственно 23,8 и 51,8 %).

Низкие содержания масел на фоне повышенного выхода спирто-бензольных смол, в свою очередь, также свидетельствуют о низкой степени преобразованности ОВ и об интенсивности окислительных процессов при диагенезе. Содержание масел ХБА закономерно возрастает в сланцах вниз по стратиграфическому разрезу, а спирто-бензольных смол и в целом асфальтено-смолистых компонентов — закономерно убывает (рис. 1). При этом смолисто-асфальтеновые компоненты всегда резко преобладают над маслами.

Структурный анализ входящих в состав ХБА компонентов методом ИКС показал, что все они образованы углеводородами метаново-нафтенового ряда и кислородсодержащими соединениями различной степени сложности и что все слагающие ХБА компоненты имеют в основном алифатическое строение (рис. 2). Помимо указанных общих черт, эти компоненты обладают и чертами различия, что позволяет выделить по их структурным особенностям два типа ХБА. Один присущ сланцам сармата и мэотиса. Для компонентов ХБА этого типа характерно следующее. В маслах присутствуют цепи различной длины: для сарматского сланца число атомов углерода не превышает 25—30, в сланцах мэотиса их количество достигает 30—40. Наряду с длинноцепочечностью строения, метаново-нафтеновые углеводороды обладают высокой разветвленностью (полосы поглощения (п.п.) 1300—1400 и 1400—1500  $\text{см}^{-1}$ ). Ароматические структуры фиксируются лишь в образце сланца Диаллинского месторождения. Во фракции петролейно-эфирных смол доля углеводородных структур меньше, чем в маслах, но они по-прежнему доминируют. Кислородсодержащие соединения представлены кислотами, спиртами алифатического и ароматического строения, кетонами (п.п. 1700—1750 и 1000—1300  $\text{см}^{-1}$ ).

В бензольных смолах сохраняются те же кислородсодержащие соединения, что и во фракции петролейно-эфирных смол. Но уже во фракции спирто-бензольных смол они усложняются. К тому же в них заметно уменьшается количество углеводородных радикалов и появляются соединения класса жиров (п.п. 1700—1750 и 1100—1200  $\text{см}^{-1}$ ).

Второй тип ХБА характерен для майкопских и коунских сланцев. Их маслам свойственно наличие углеводородных радикалов при небольшой доле нафтенов (п.п. 1300—1400, 1400—1500 и 950—980  $\text{см}^{-1}$ ). Общим в строении петролейно-эфирных смол является преобладание углеводородных структур метано-нафтенового ряда над гетеросистемами. Среди кислородсодержащих соединений преобладают кислоты, спирты, кетоны, меньшее участие принимают эфирные группы. В бензольных смолах, несмотря на преобладание кислородных структур, фиксируется заметный вклад и углеводородных радикалов. В

нижнемайкопском сланце в этой фракции были обнаружены мыла — соли жирных кислот (п.п. 1500—1600 см<sup>-1</sup>).

Для идентификации индивидуальных нормальных и изопреноидных алканов и выяснения состава и особенностей их концентрационного распределения масла ХБА были изучены методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Полученные результаты позволяют оценить этот класс соединений по целому ряду геохимических параметров, среди которых наиболее информативны представительность ряда, положение концентрационного максимума, относительное содержание «жидких» (C<sub>5</sub>—C<sub>16</sub>) и высокомолекулярных алканов (C<sub>23</sub>—C<sub>31</sub>)

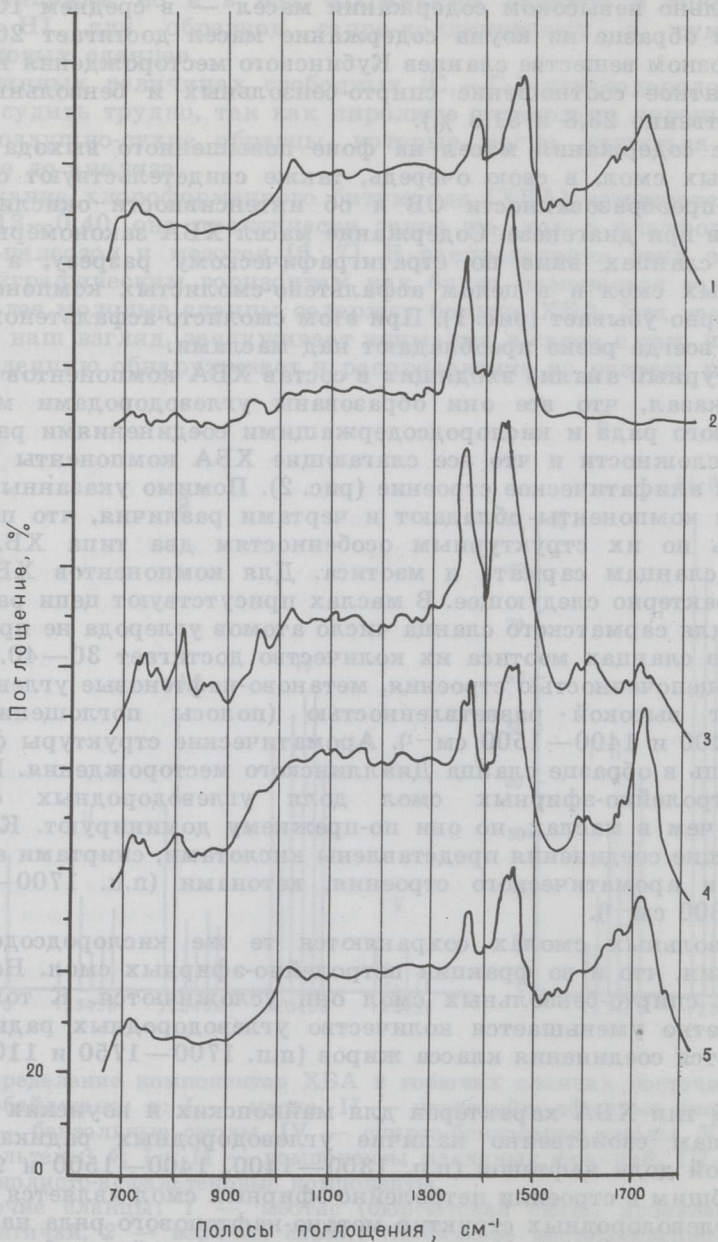
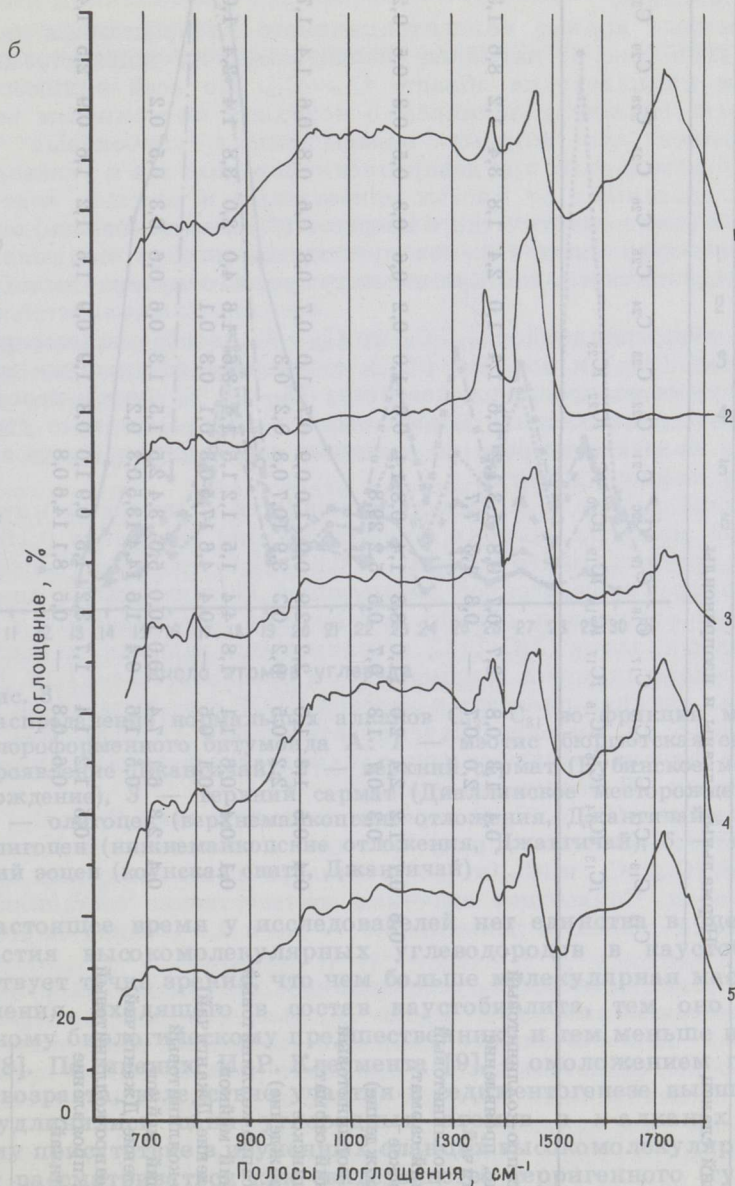


Рис. 2  
ИК-спектры ХБА и компонентов: а — Диаллинское месторождение (верхний сармат), б — проявление Джангичай (верхний майкоп).

в общей сумме *n*-алканов, суммарное отношение изопреноидов к *n*-алканам и значение коэффициента нечетности НЧ/Ч\*.

В основном по концентрационному распределению *n*-алканов и изопреноидов изученные сланцы сходны, что определяется примерно равной протяженностью ряда *n*-алканов (от  $C_{12}$ — $C_{14}$  до  $C_{30}$ ,  $C_{31}$ ), приуроченностью их максимальных концентраций к  $C_{17}$ ,  $C_{18}$ , в целом повышенным содержанием «жидких» *n*-алканов (до  $C_{16}$  включительно), контрастным максимумом, приходящимся на фитан ( $iC_{20}$ ), и высоким содержанием изопреноидов по сравнению с нормальными алканами, которое всегда значительно выше, чем в ОВ осадочных пород.

\* НЧ/Ч — отношение суммы парафиновых углеводородов с нечетным числом атомов углерода к соответствующей сумме с четным их числом.



1 — ХБА, 2 — масла, 3 — петролейно-эфирные смолы, 4 — бензолные смолы, 5 — спирто-бензолные смолы

Распределение фракции нормальных алканов и изопреноидов в маслах хлороформенного битумоида А горючих сланцев восточного Азербайджана, %

Горючий сланец	Нормальные алканы и изопреноиды																			И-Алкены						
	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>19</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>21</sub>	C <sub>22</sub>	C <sub>23</sub>	C <sub>24</sub>	C <sub>25</sub>	C <sub>26</sub>	C <sub>27</sub>	C <sub>28</sub>	C <sub>29</sub>	C <sub>30</sub>	C <sub>31</sub>	$\sum nC$	$\frac{H}{\Sigma H}$	$\frac{\sum C_{19}/n_{20}}{\sum nC}$	$\frac{\sum C_{16}}{\sum C_{19}}$	$\frac{\sum C_{13}}{\sum C_{16}}$	
Гумо-сапро-коллинитовый (мעותис, проявление Джангичай)	0,4	1,3	0,8	3,7	0,7	0,8	1,3	1,2	0,6	1,4	1,0	2,4	1,8	3,4	1,2	8,6	1,3	1,3	1,3	1,3	34,9	3,2	0,34	0,16	7,2	67,0
Сапро-коллинитовый (верхний сармат, Кубинское месторождение)	0,6	0,7	1,2	2,4	2,0	11,0	8,3	1,4	0,8	1,1	0,6	1,0	0,2	0,6	0,3	0,5	0,3	0,5	0,2	0,2	33,7	2,6	1,14	0,17	20,5	10,7
Сапро-коллинитовый (верхний сармат, Диалликское месторождение)	0,4	0,5	1,3	1,0	2,2	2,9	0,9	1,0	0,9	0,7	1,0	0,7	0,8	0,6	0,8	0,6	1,4	1,7	0,1	0,1	19,5	1,1	0,95	0,36	16,4	39,5
Гумо-сапро-коллинитовый (верхний майкоп, проявление Джангичай)	0,1	0,4	0,6	1,1	1,8	4,4	1,5	1,2	1,5	1,4	3,6	1,6	4,0	2,0	3,8	1,4	2,4	1,0	1,6	1,6	35,4	2,3	0,64	0,3	6,2	60,4
Сапро-коллинитовый (нижний майкоп, проявление Джангичай)	0,4	2,3	6,1	7,4	10,0	10,0	5,0	3,4	2,5	1,5	1,3	0,6	0,6	0,3	0,5	0,2					52,1	2,2	0,62	1,07	31,1	6,7
Гумо-сапро-коллинитовый (коун, проявление Джангичай)	0,5	1,2	1,4	1,7	3,2	1,5	0,9	1,0	0,8	1,9	0,9	1,6	1,2	1,6	0,9	2,5	1,4	1,4	1,0	1,0	25,2	1,7	1,01	0,5	12,3	51,6
																					25,4					

\* Значения отношений НС/С приведены для высокомолекулярной части ряда начиная с C<sub>23</sub>.



Анализ распределения *n*-алканов в зависимости от типа ОВ (табл. 2; рис. 3) показывает, что наивысшее содержание «жидких» *n*-алканов приходится на чисто сапропелевые разности сланцев, в то время как доля *n*-алканов из высокомолекулярной области минимальна. В наибольшей степени это относится к ряду нормальных алканов нижнемайкопских и верхнесарматских (Кубинское месторождение) сланцев, где они соответственно равны 31,1, 20,5 и 6,8, 10,7 %. Во всех остальных изученных сланцах, содержащих примесь гумусового материала, это соотношение обратное (соответственно 6,2—12,3 и 51,6—67,0 %).

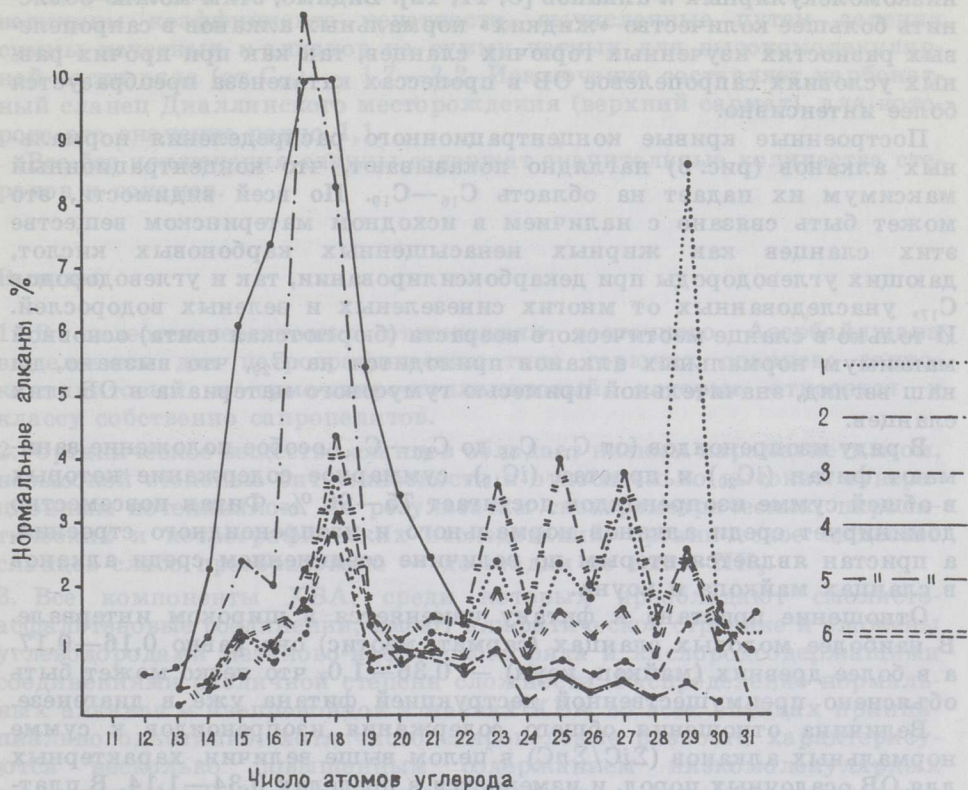


Рис. 3  
Распределение нормальных алканов  $C_{12}-C_{31}$  во фракции масел хлороформенного битумоида А: 1 — мзотис (бюргютская свита, проявление Джангичай), 2 — верхний сармат (Кубинское месторождение), 3 — верхний сармат (Диаллинское месторождение), 4 — олигоцен (верхнемайкопские отложения, Джангичай), 5 — олигоцен (нижнемайкопские отложения, Джангичай), 6 — средний эоцен (коунская свита, Джангичай)

В настоящее время у исследователей нет единства в оценке роли и участия высокомолекулярных углеводородов в каустобиолитах. Существует точка зрения, что чем больше молекулярная масса такого соединения, входящего в состав каустобиолита, тем оно ближе к исходному биологическому предшественнику и тем меньше преобразовано [8]. По мнению И. Р. Клесмента [9], с омоложением геологического возраста, вследствие участия в седиментогенезе высших растений удлинялись цепи углеродных атомов в *n*-алканах ХБА, и поэтому присутствие в изученных сланцах высокомолекулярной части может рассматриваться как свидетельство терригенного (гумусового) происхождения последней. В то же время, если придерживаться точки зрения Р. Ф. Кейна [10], то следует признать, что в некоторых изучен-

ных горючих сланцах *n*-алканы высокомолекулярной области представляют собой неизменные углеводороды водорослей типа *Botryococcus braui*, из которых образовался торбанит.

Изучение состава и концентрационного распределения *n*-алканов в ХБА торфов, углей и горючих сланцев показало, что с ростом степени катагенетической преобразованности ОВ в различных типах исходных каустобиолитов наблюдается смещение концентрационного максимума в сторону более низкомолекулярных нормальных алканов вследствие распада высокомолекулярной части и увеличения доли низкомолекулярных *n*-алканов [8, 11, 12]. Видимо, этим можно объяснить большее количество «жидких» нормальных алканов в сапропелевых разностях изученных горючих сланцев, так как при прочих равных условиях сапропелевое ОВ в процессах катагенеза преобразуется более интенсивно.

Построенные кривые концентрационного распределения нормальных алканов (рис. 3) наглядно показывают, что концентрационный максимум их падает на область  $C_{16}-C_{19}$ . По всей видимости, это может быть связано с наличием в исходном материнском веществе этих сланцев как жирных ненасыщенных карбоновых кислот, дающих углеводороды при декарбоксилировании, так и углеводов  $C_{17}$ , унаследованных от многих синезеленых и зеленых водорослей. И только в сланце мэотического возраста (бюргютская свита) основной максимум нормальных алканов приходится на  $C_{29}$ , что вызвано, на наш взгляд, значительной примесью гумусового материала в ОВ этих сланцев.

В ряду изопреноидов (от  $C_{14}$ ,  $C_{15}$  до  $C_{20}-C_{24}$ ) особое положение занимает фитан ( $iC_{20}$ ) и пристан ( $iC_{19}$ ), суммарное содержание которых в общей сумме изопреноидов достигает 75—90%. Фитан повсеместно доминирует среди алканов нормального и изопреноидного строения, а пристан является вторым по величине соединением среди алканов в сланцах майкопа и коуна.

Отношение пристана к фитану изменяется в широком интервале. В наиболее молодых сланцах (сармат, мэотис) оно равно 0,16—0,17, а в более древних (майкоп, коун) — 0,36—1,0, что легко может быть объяснено преимущественной деструкцией фитана уже в диагенезе.

Величина отношения общего содержания изопреноидов к сумме нормальных алканов ( $\Sigma iC/\Sigma nC$ ) в целом выше величин, характерных для ОВ осадочных пород, и изменяется в пределах 0,34—1,14. В платформенных сланцах палеозоя и мезозоя СССР этот показатель не превышал 0,6 [6, 7]. Высокие значения отношений  $\Sigma iC/\Sigma nC$ , как и преобладание фитана, являются еще одним доказательством низкой степени зрелости ОВ изученных сланцев.

Сопоставление  $iC_{19}$  и  $iC_{20}$  с нормальными алканами  $C_{17}$  и  $C_{18}$ , наиболее представительными в ряду последних, показало, что величины отношений  $iC_{19}/nC_{17}$  и  $iC_{20}/nC_{18}$  значительно выше известных для осадочных пород. Наивысшие значения соответственно составили 4,7 и 4,5 (коунский сланец) и наименьшие — 1,0 и 2,0 (сланец бюргютской свиты).

Коэффициент нечетности, рассчитанный по всему установленному ряду нормальных алканов от  $C_{12}$  до  $C_{31}$ , дал значения, изменяющиеся от 1 до 1,9. Незначительный диапазон колебания этих значений, с одной стороны, свидетельствует о примерно равной степени преобразованности исследованных горючих сланцев, а с другой — о сходном генетическом типе заключенного в них ОВ.

Полученные значения близки к таковым для горючих сланцев платформенного палеозоя СССР — 0,7—1,7 [6, 7] — и не выходят за рамки диапазона этих значений [1—4, 8], который приводится в работе Р. Ф. Кейна по данным изучения целого ряда разновозрастных

сланцев из различных регионов мира [10]. Для сравнения еще укажем, что самые высокие отношения НЧ/Ч отмечены в бурых углях и торфах (до 8—15) по причине значительного преобладания нечетных углеводородных атомов над четными в высших растениях, главным образом в восковых их компонентах; повышенные значения этого коэффициента (2,3—5,5) отмечаются и в современных осадках, находящихся на стадии раннего диагенеза. На средних стадиях катагенеза, соответствующих главной фазе нефтеобразования, он достигает значений, близких к единице.

Обращают на себя внимание значительные и более контрастные величины коэффициента нечетности, вычисленные путем деления суммы нечетных *n*-алканов на сумму четных для высокомолекулярной части ряда (от  $C_{23}$ ) — 1,7—3,2. Исключение составляет карбонатный сланец Диаллинского месторождения (верхний сармат), для которого это значение равно 1,1.

Все без исключения сланцы содержат значительные количества стеранов и гопанов.

## Выводы

1. В палеоген-неогеновых отложениях восточного Азербайджана выделяются два петрографических типа горючих сланцев: сапроколлинитовый и гумо-сапро-коллинитовый, которые относятся к классу собственно сапропелитов.

2. Органическое вещество сланцев обладает низким парамагнетизмом, невысокой степенью битуминозности и относительно высоким генерационным потенциалом. По результатам спектрометрических, пироли- тических и петрографических исследований, органическое вещество сланцев слабо преобразовано — до стадии не выше ПК<sub>3</sub>.

3. Все компоненты ХБА, среди которых преобладают смолисто-асфальтеновые соединения, имеют алифатическое строение и сложены углеводородами метаново-нафтенного ряда и кислородсодержащими соединениями различной степени сложности. Распределение нормальных алканов и изопреноидов в маслах ХБА во всех сланцах принципиально однотипно, хотя чисто сапропелевые разности характеризуются несколько повышенным содержанием низкомолекулярных соединений (до  $C_{16}$ ), а гумусово-сапропелевые — высокомолекулярных (от  $C_{23}$  и выше). Масла обогащены алканами изопреноидного строения, и в первую очередь фитана. Для них также характерно присутствие стерановых и гопановых углеводородов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Боголюбова Л. И., Тимофеев П. П., Пронин С. В. Микрокомпонентный состав органического вещества «черных сланцев» Бискайского залива и их нефтематеринский потенциал. — В кн.: Накопление и преобразование седикахитов. М., 1979, с. 18—38.
2. Гинзбург А. И. Органическое вещество петрографических типов горючих сланцев (на примере некоторых месторождений СССР). — Литол. и полезн. ископаемые, 1969, № 4, с. 39—52.
3. Гинзбург А. И., Лапо А. В., Летушова И. А. Рациональный комплекс петрографических и химических методов исследования углей и горючих сланцев. — Л., 1976, с. 34.
4. Хрусталева Г. К., Гонцов А. А. Петрографическая характеристика горючих сланцев Поволжья. — Сов. геология, 1980, № 2, с. 112—115.

5. Баргашевич О. В., Чуперашвили С. Е. Использование метода ЯМР низкого разрешения и ЭПР при массовых исследованиях нефти. — Тр./ВНИИЯГГ; Вып. 20, 1975, с. 10—28.
6. Баргашевич О. В., Жмур С. И., Емец Т. П. Нефтематеринский потенциал горючих сланцев платформенного палеозоя СССР. — Сов. геология, 1982, № 8, с. 9—14.
7. Жмур С. И., Емец Т. П. и др. Сланценосные горизонты Волжского бассейна. — Литол. и полезн. ископаемые, 1983, № 4, с. 26—35.
8. Гуллева Н. Д., Арефьев О. А., Петров Ал. А. Реликтовые углеводороды твердых каустобиолитов. — В кн.: Седикахиты на разных этапах литогенеза. М., 1982, с. 184—190.
9. Клесмент И. Р. Некоторые химические аспекты преобразования ОВ горючих сланцев при литогенезе: Тез. докл. VI угольного совещ.; Ч. 2. Львов, 1980, с. 48—50.
10. Кейн Р. Ф. Происхождение и формирование горючих сланцев. — В кн.: Горючие сланцы. Л.; 1980, с. 44.
11. Брукс Дж., Смит Дж. Диагенез и катагенез растительных липидов при образовании угля, нефти и природного газа. — В кн.: Органическая геохимия; Вып. 3. М., 1971, с. 184—194.
12. Гуллева Н. Д., Арефьев О. А., Петров Ал. П. Закономерности распределения нормальных и изопреноидных алканов в горючих сланцах. — Химия тв. топлива, 1977, № 6, с. 25—31.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию  
23.01.1986

Институт литосферы  
Академии наук СССР  
г. Москва

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
ядерной геологии и геофизики  
г. Москва

S. I. ZHMUR, N. B. SEROVA, V. S. MELAMEDOVA,  
V. I. LITVINOVA, G. S. SUKHOVEEVA, V. Yu. ARTEMIEV

## ORGANIC MATTER OF OIL SHALES FROM EAST AZERBAIJAN

The Paleogene-Neogene deposits of East Azerbaijan have been represented by two petrographic oil shale types: sapro-collinite and humo-sapro-collinite type characterized by a low paramagnetism of organic matter, a low bitumen content and a relatively high generative potential. The degree of catagenetic transformations of organic matter of oil shales does not exceed the ПК<sub>3</sub> stage. In the components of chloroform bitumen A resinous asphaltene compounds of an aliphatic structure prevail.

The oils are characterized by a high concentration of low-molecular normal and isoprenoid alkanes, first of all, phytane. Sterane and hopane hydrocarbons are also present.

Institute of the Lithosphere  
Moscow

Research Institute of Nuclear Geology  
and Geophysics  
Moscow