EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 28. KÖIDE KEEMIA. 1979, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 28 ХИМИЯ. 1979, № 1

УДК 553.983.002.61

К. УРОВ

О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ СОДЕРЖАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ГОРЮЧИХ СЛАНЦАХ И СОСТАВОМ *н*-АЛКАНОВ ИХ БИТУМОИДОВ

K. UROV. POLEVKIVIDE ORGAANILISE AINE SISALDUSE JA NENDE BITUMOIDI n-ALKAANIDE KOOSTISE VAHELISEST SEOSEST

K. UROV. ON THE CORRELATION BETWEEN THE ORGANIC MATTER CONTENT OF OIL SHALES AND THE COMPOSITION OF *n*-ALKANES OF THEIR BITUMENS

(Представлена О. Эйзеном)

Содержащиеся в экстрагирующейся органическими растворителями части (битумоиде) осадочных пород *н*-парафины отличаются весьма разнообразным составом. Имеются данные о том, что основными продуцентами *н*-алканов до C_{17} включительно являются низшие водные организмы [¹], тогда как присутствие парафинов C_{25} — C_{35} при заметном преобладании соединений с нечетным числом атомов углерода в молекуле свидетельствует об участии терригенного органического материала в формировании каустобиолита [²]. Для бактериальной биопродукции характерно наличие *н*-алканов C_{20} — C_{30} с плавным распределением по длине цепи [³]. В ходе диагенеза осадка, во-первых, облегчается состав содержащихся в нем парафинов [⁴], что подтверждено моделированием [⁵], и, во-вторых, высокое содержание глинистых минералов в породе тормозит процессы преобразования углеводородов битумоида [⁶]. Однако в целом вопрос о причинах многообразия состава парафинов битумоидов еще далеко не решен.

На рис. 1 приведено установленное в данной работе распределение по длине цепи *н*-алканов, содержащихся в спирто-бензольных экстрактах горючего сланца трех рабочих пластов, кровли и породной прослойки между двумя верхними пластами сланца Кашпирского месторождения. Общего между алканами этих битумоидов мало, несмотря на близость фациальных условий формирования всей промышленной пачки кашпирского сланца и практически полное отсутствие температурного градиента в пределах рассматриваемого разреза. Но если сопоставить содержание характерных для первичной морской биопродукции *н*-алканов C_{10} — C_{17} в суммарных алканах с содержанием в породе органического вещества, то ясно намечается взаимозависимость этих величин (рис. 2): по мере обогащения породы органическим веществом отношение (C_{10} — C_{17}) : с (C_{18} — C_{30}) возрастает. Для сравнения на рис. 2 приведены также данные по припятским сланцам Белоруссии (девон) и кукерситу (ордовик) *; как и в случае кашпирского сланца (юра), указанная тенденция сохра-

^{*} Анализ битумоидов кукерсита проводила Р. Пайс, битумоидов кровли и породной прослойки Кашпирского месторождения — В. Высоцкая.

⁴ ENSV TA Toimetised. K 1 1979



Рис. 1. Распределение н-алканов по длине цепи в битумондах пород Кашпирского сланцевого месторождения. 1 — прослойка I/II, 2 — кровля, 3 пласт III, 4 — пласт II, 5 — пласт I.

няется. Возможно, что данная закономерность имеет более общий характер и не ограничивается только горючими сланцами.

Увеличение относительного количества высших парафинов в алкановой фракции битумондов связано с уменьшением содержания органического вещества в породе и, следовательно, приурочено к периодам спада жизнедеятельности в водоеме. При этом роль автотрофных водных организмов в формировании керогена действительно должна уменьшиться, а вклад терригенного органического материала и продуктов жизнедеятельности бактерий возрасти. Так, в случае бедной органическим веществом породы кровли кашпирских сланцев (рис. 1) хорошо прослеживается заметная доля материала наземного происхождения (преобладание «нечетных» алканов в области C_{25} — C_{35}), а в содержащей наименьшее количество органического вещества породной прослойке определяющую роль играет уже бактериальная биопродукция (максимальную концентрацию



имеют алканы C_{22} — C_{27} при монотонном распределении по длине цепи). Состав жирных кислот, содержащихся в этих битумоидах, соответствует составу алканов: в породе кровли в области C_{20} — C_{30} преобладают кислоты с четным числом атомов углерода в цепи (при декарбоксилировании превращающиеся в «нечетные» алканы),

Рис. 2. Зависимость отношения концентрации *н*-алканов C₁₀—C₁₇ к концентрации *н*-алканов C₁₈—C₃₀ в битумоидах от содержания органического вещества в сланце. *1* — припятский сланец Белоруссии, 2 — кашпирский сланец, 3 — кукерсит.

Lühiteateid * Краткие сообщения

в случае кислот битумоида породной прослойки этого не наблюдается.

Приведенная зависимость состава алканов битумоида от содержания в породе органического вещества проявляется при выборке образцов с близкой фациальной характеристикой, в случае малопревращенных сланцев — с преимущественно сингенетическим битумоидом. Относительное количество низших и высших парафинов неодинаково для сланцев различных бассейнов. Значительно более низкое, по сравнению с припятским и кашпирским сланцами, относительное содержание алканов до С₁₇, свойственных первичному морскому органическому веществу, в кукерсите является, возможно, следствием аллохтонного характера основной массы его керогена. В горючих сланцах значительной степени превращенности, например, нижнеэоценовых сланцах Средней Азии, приуроченных к региону с развитыми миграционными явлениями, четкая корреляция между составом алканов и содержанием органического вещества в породе отсутствует, вероятно, вследствие маскирующего влияния вторичных битумоидов.

В свете вышесказанного при исследовании состава битумоидов горючих сланцев неверно распространять результаты, полученные для одного или части пластов, на все месторождение и недостаточно определять состав битумоида валовой пробы; вследствие изменчивости состава битумоидов для их детальной характеристики необходимо исследовать экстракты всех пластов и пропластков.

ЛИТЕРАТУРА

- Mathews, R. T., Cook, A. C., Johns, R. B. Relation between *n*-alkane distribution and effective coalification temperatures in some Permian shales. — Geochim. et cosmochim. acta, 1975, v. 39, N 9, p. 1237—1243.
- and encerve coamination temperatures in some remnan since. Geochini et cosmochini, acta, 1975, v. 39, N 9, p. 1237—1243.
 Allan, J., Murchison, D., Scott, E., Watson, S. Organic geochemistry of thermally metamorphosed fossil wood. Fuel, 1975, v. 54, N 4, p. 283—287.
 Johnson, R. W., Calder, J. A. Early diagenesis of fatty acids and hydrocarbons and hydrocarbons and hydrocarbons.
- Johnson, R. W., Calder, J. A. Early diagenesis of fatty acids and hydrocarbons in a salt marsh environment. — Geochim. et cosmochim. acta, 1973, v. 37, N 8, p. 1943—1955.
- A. Albrecht, P., Vanderbroucke, M., Mandelgué, M. Geochemical studies on the organic matter from the Doula Basin (Cameroon). — Geochim. et cosmochim. acta, 1976, v. 40, N 7, p. 791—800.
 Геодекян А. А., Чернова Т. Г., Ульмишек Г. Ф., Авилов В. И., Боковой А. П., Верховская З. И., Федорова М. С. Моделирование катагене-
- Геодекян А. А., Чернова Т. Г., Ульмишек Г. Ф., Авилов В. И., Боковой А. П., Верховская З. И., Федорова М. С. Моделирование катагенетических процессов преобразования рассеянного органического вещества. Геохимия, 1977, № 5, с. 772—781.
 Куприн П. Н., Шлыков В. Г., Потапова Л. И., Меламедова В. С. О вза-
- Куприн П. Н., Шлыков В. Г., Потапова Л. И., Меламедова В. С. О взаимосвязи состава органического вещества и глинистых минералов в донных отложениях Каспийского моря. — В кн.: Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1976, с. 129—135.

Институт химии Академии наук Эстонской ССР

4*

Поступила в редакцию 19/XII 1977