

А. ЯАНУС

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ДОКЕМБРИЙСКИХ И НИЖНЕПАЛЕОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ В ЭСТОНИИ

(Представил И. Клссмент)

Исследования захороненного в осадках органического вещества (ОВ) весьма важны, т. к. ОВ играет большую роль во многих геологических процессах и служит источником важной информации о различных геохимических процессах и палеоэкологических системах. Эстония — одна из немногочисленных стран мира, где древние отложения хорошо доступны исследованию и не подвергались катагенетическим изменениям. В Эстонии изучались прежде всего породы, содержащие значительное количество ОВ (диктионемовый сланец пакерортского горизонта и горючий сланец-кукерсит кукурузского горизонта). В [1] впервые были приведены данные о рассеянном ОВ в нижнепалеозойских отложениях Прибалтики.

В настоящей статье изложены результаты исследования ОВ докембрийских (котлинская свита) и нижнепалеозойских отложений в Эстонии. Пробы для исследования (всего 64) были взяты из следующих скважин: Виру-Нигула и Мяэтагусе (Северо-Восточная Эстония), Виртсу (Западная Эстония), Пылва и Карула (Южная Эстония). Исследованию подвергали растворимую и нерастворимую части ОВ и минеральную часть породы. Осадочные отложения докембрия и нижнего палеозоя Эстонии представлены песчаными, глинистыми и карбонатными породами с различным содержанием глинистого материала [2-4].

Содержание ОВ в породах докембрия и нижнего палеозоя Эстонии колеблется в пределах 0,02—46% и зависит от многих факторов, главные из которых: тектоническое развитие бассейна, гранулометрический состав осадка, окислительно-восстановительный потенциал в осадке, количество соединений железа в осадке, исходное содержание ОВ, каталитические и адсорбционные свойства минеральной части, деятельность бактерий и др.

Благоприятными для накопления ОВ были котлинское и ухакуское

Таблица 1

Содержание $C_{орг}$ в породах нижнего палеозоя Эстонии

Порода	Содержание $C_{орг}$, вес. %		Количество проб
	предельное	среднее	
Песчаники	0,04—0,11	0,07	2
Карбонатная	0,02—46	0,2 (1,06) *	54
Глинистая	0,07—11,2	0,32 (2,6) **	8

* С учетом $C_{орг}$ в горючих сланцах-кукерситах.

** С учетом $C_{орг}$ в диктионемовом сланце пакерортского и граптолитовом сланце вормсиского горизонтов.

время, тремадокский и карадокский века. Породы лээтсеского, волховского, кундаского и азериского горизонтов богаты соединениями железа и бедны органическим веществом. Содержание $C_{орг}$ в породах этих горизонтов составляет всего лишь 0,02—0,08%. Зависимость между содержанием $C_{орг}$ и глинистого компонента в породе такова, что $C_{орг}$ в глинистых породах в среднем в 2—3 раза больше, чем в песчаных и карбонатных (табл. 1). В карбонатных породах ордовика и нижнего силура наблюдается обратная зависимость между содержанием $C_{орг}$ и количеством CaO в породе. Зависимость же между содержанием в породе $C_{орг}$ и нерастворимого в кислоте остатка — прямая. Данные спектрального анализа свидетельствуют о существовании прямой связи между содержанием в породе $C_{орг}$ и редких и рассеянных элементов (Co, Mo, Ba, Cu, Cr, Pb, Ni, V, Sn).

Изучение извлекаемой хлороформом растворимой части ОВ — один из главных методов определения ОВ фашиально-генетического типа. Выход битумоида А (хлороформенный экстракт) из пород нижнего палеозоя в среднем составляет 1—5% (на ОВ, вес.%) и коэффициент битуминозности B_c 1—6, отношение битумоид А/битумоид С — 0,46/0,95, что указывает на сингенетичность битумоидов. В групповом составе битумоида А в среднем 25—30% *n*-алканов, что характерно для первичных битумоидов, причем *n*-алканов в карбонатных породах больше, чем в глинистых (табл. 2), т. к. большое количество глинистых минералов в породе тормозит процессы преобразования углеводородов битумоида. Содержание гетероатомных соединений колеблется в пределах 11—87%. Содержание *n*-алканов в битумоиде рассеянного ОВ на 10—35% выше, чем в ОВ концентрированных форм (табл. 3). Концентрированное распределение *n*-алканов в битумоиде А имеет максимум у C_{15} — C_{17} . Во многих случаях имеется и второй максимум у C_{18} — C_{22} . Это указывает на два источника исходного ОВ: первично-морской и бактериальный.

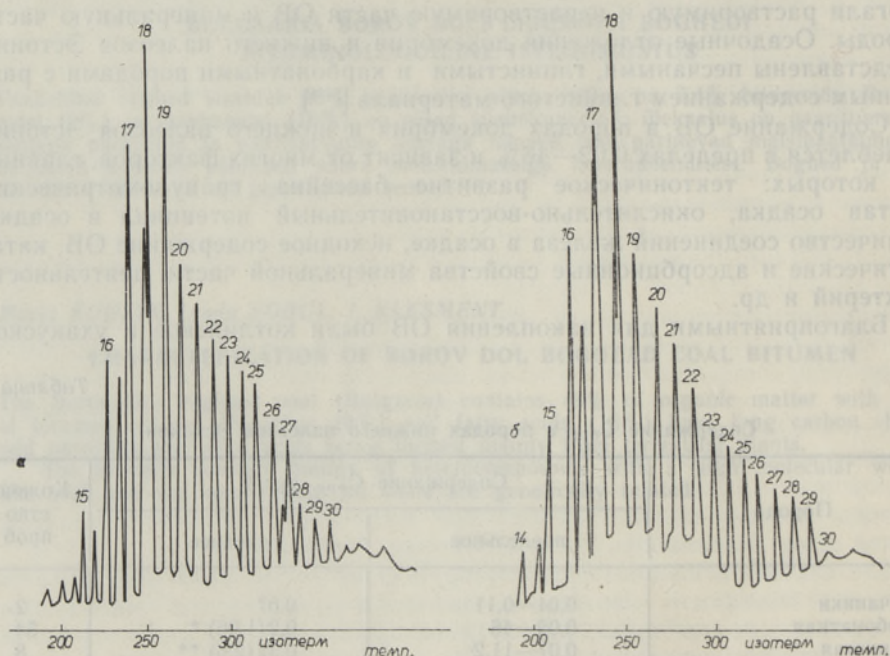


Рис. 1. Хроматограммы растворимой части ОВ. а — битумоид А породы кейлаского горизонта скважины Виртеу; б — битумоид А породы яаниского горизонта скважины Виртеу. Числа указывают на количество атомов углерода в молекуле.

Содержание *n*-алканов и гетероатомных соединений в битумоидах пород нижнего палеозоя Эстонии

Порода	Содержание, вес. %		<i>n</i> -Алканы/гетероатомные соединения
	<i>n</i> -алканы	гетероатомные соединения	
Глинистая	27,9	65,6	0,43
Карбонатная	33,0	45,6	0,72

Содержание *n*-алканов в битумоидах пород нижнего палеозоя Эстонии с различным содержанием ОВ

ОВ	Содержание <i>n</i> -алканов, вес. %	Количество проб
Рассеянное	40,9	48
Концентрированное	17,6	10

Изопреноидные углеводороды в битумоидах в среднем составляют 10—30% общей суммы *n*-алканов, изопреноиды iC_{13} — iC_{16} , iC_{18} — продукты более глубокой деградации молекул фитола — составляют 5—40% общей суммы изопреноидов. Отношение пристан/фитан колеблется в пределах 0,5/1,5, что указывает на наличие от окислительных до резко выраженных восстановительных условий в процессе седиментогенеза и диагенеза. Изопреноидный состав битумоидов свидетельствует о разной степени зрелости ОВ битумоидов.

ИК-спектры битумоидов содержат полосы поглощения в областях 724, 1100—1200, 1380, 1430—1475, 1690—1750, 2800—2960 cm^{-1} , свойственные малоизмененным, сингенетичным битумоидам [5—6]. По данным ИК- и ЯМР-спектроскопии, в битумоидах присутствуют в основном соединения с алифатической структурой типа алифатических сложных эфиров и парафино-нафтеновых соединений. О присутствии в битумоидах алифатических структур говорят также высокое содержание углерода (80—84%) и водорода (11—13%) и атомарные соотношения H/C, равное 1,60—1,95, и O/C, равное 0,01—0,12. На диаграмме ван Крелелена эти значения соответствуют водорослевому ОВ.

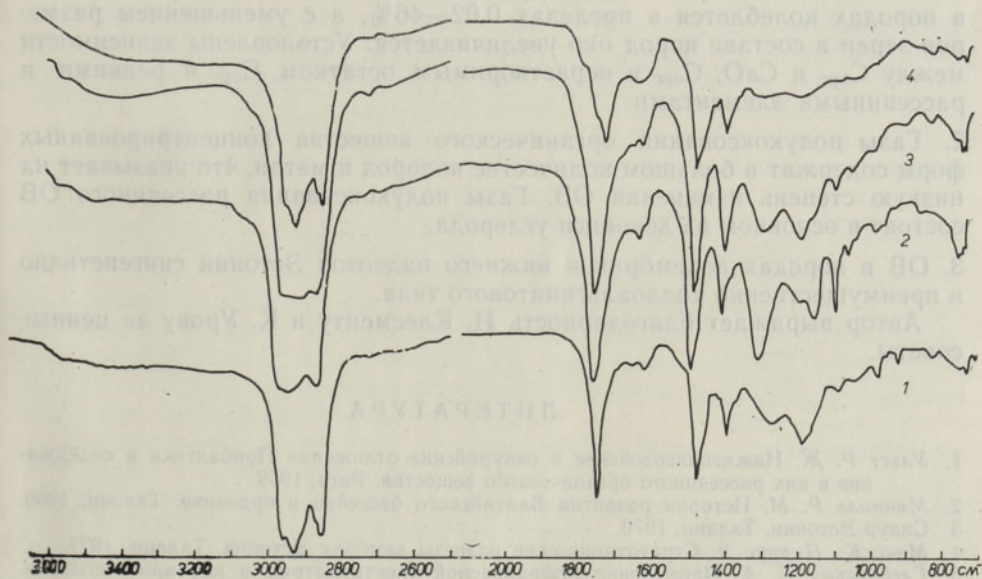


Рис. 2. Инфракрасные спектры растворимой части ОВ. 1 — лонтоваская свита, скважина Виру-Нигула; 2 — пакерортский горизонт, тюрисалуская пачка, скважина Мязтагусе; 3 — ласнамягский горизонт, скважина Мязтагусе; 4 — кукрузеский горизонт, слой кукерсита, скважина Мязтагусе.

Нерастворимая часть ОВ составляет в среднем 94—96% общего его содержания в породе. Выход смолы полукоксования в случае рассеянного ОВ очень низкий (0,6% на ОВ), при обогащении он увеличивается до 10%. Для горючего сланца-кукерсита выход смолы составляет 40% и выше.

В групповом составе смол полукоксования гетероатомные соединения достигают 57 и *n*-алканы 13—20%. Концентрационные максимумы распределения *n*-алканов смол находятся у C₉—C₁₃. Моноядерные и конденсированные ароматические углеводороды представлены алкилпроизводными бензола, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,7-, 2,6-, и 2,7-диметилнафталином, а также производными аценафтена, флуорена, фенантрена и антрацена. Присутствующие в смолах полукоксования алкилкетоны C₇—C₃₀ имеют концентрационный максимум у C₈—C₁₁, а метилкетоны с более короткой цепью (C₉—C₁₉) — у C₉ и C₁₅.

Содержание углерода в смолах полукоксования колеблется в пределах 70—84, а водорода — в пределах 6,9—10,5%. Отношение Н/С уменьшается в ряду: кукерсит — граптолитовый сланец вормсиского горизонта — глинистый аргиллит котлинской свиты — диктионемовый сланец пакерортского горизонта — ОВ известняка волховского горизонта. С уменьшением этого отношения уменьшается также значение алифатических структур и увеличивается значение циклических структур в смолах.

Газы полукоксования ОВ пород нижнего палеозоя Эстонии содержат много метана (23—30%), двуокиси углерода (12—63%) и водорода (3—58%). В породах докембрия и нижнего палеозоя Эстонии в основном находится сингенетичное ОВ коллоальгинитового типа.

Выводы

1. Определены горизонтальное и вертикальное распределение C_{орг} в отложениях докембрия и нижнего палеозоя Эстонии. Содержание C_{орг} в породах колеблется в пределах 0,02—46%, а с уменьшением размеров зерен в составе пород оно увеличивается. Установлены зависимости между C_{орг} и СаО, C_{орг} и нерастворимым остатком, C_{орг} и редкими и рассеянными элементами.
2. Газы полукоксования органического вещества концентрированных форм содержат в большом количестве водород и метан, что указывает на низкую степень изменения ОВ. Газы полукоксования рассеянного ОВ состоят в основном из двуокиси углерода.
3. ОВ в породах докембрия и нижнего палеозоя Эстонии сингенетично и преимущественно коллоальгинитового типа.

Автор выражает благодарность И. Клесменту и К. Урову за ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ульст Р. Ж. Нижнепалеозойские и силурийские отложения Прибалтики и содержание в них рассеянного органического вещества. Рига, 1959.
2. Мянниль Р. М. История развития Балтийского бассейна в ордовике. Таллин, 1966.
3. Силур Эстонии. Таллин, 1970.
4. Менс К., Пиррус Э. Стратотипические разрезы кембрия Эстонии. Таллин, 1977.
5. Глебовская Е. А. Применение инфракрасной спектрометрии в нефтяной геологии. Л., 1971.
6. Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Л., 1969.

EESTI EELKAMBRIUMI JA ALAMPALEOSOIKUMI SETTEKIVIMITE ORGAANILINE AINE

Uuritud kivimite orgaaniline aine on süngeneetiline ning planktonilis-bakteriaalset päritolu, tema sisaldus on 0,016—46%. Orgaanilise aine lahustuv osa sisaldab valdavalt alifaatse struktuuriga ühendeid. On jälgitav otsene seos saviainese ja orgaanilise aine sisalduse ning pöördvõrdeline seos kaltsiumkarbonaadi ja orgaanilise aine sisalduse vahel.

ORGANIC MATTER OF ESTONIAN LATE PRECAMBRIAN AND EARLY PALEOZOIC SEDIMENTARY ROCKS

The organic matter content in the Estonian Late Precambrian and Early Paleozoic sedimentary rocks varies from 0.016 to 46%. There exists a direct relationship between the clay minerals and the organic matter in the rocks. Data on IR- and NMR-spectroscopy demonstrate that the soluble part of organic matter consists mostly of compounds with a long-chain aliphatic structure.

The dispersed organic matter in the Late Precambrian and Early Paleozoic rocks is of a planktonic-bacterial origin.

Kivimite nimetus	Kivimite tüüp	Kivimite vanus (aastad)	Orgaanilise aine sisaldus (%)	
			Üldine	Lahustuv
1. Kivi
2. Kivi
3. Kivi
4. Kivi
5. Kivi
6. Kivi
7. Kivi
8. Kivi
9. Kivi
10. Kivi
11. Kivi
12. Kivi
13. Kivi
14. Kivi
15. Kivi
16. Kivi
17. Kivi
18. Kivi
19. Kivi
20. Kivi
21. Kivi
22. Kivi
23. Kivi
24. Kivi
25. Kivi
26. Kivi
27. Kivi
28. Kivi
29. Kivi
30. Kivi
31. Kivi
32. Kivi
33. Kivi
34. Kivi
35. Kivi
36. Kivi
37. Kivi
38. Kivi
39. Kivi
40. Kivi
41. Kivi
42. Kivi
43. Kivi
44. Kivi
45. Kivi
46. Kivi
47. Kivi
48. Kivi
49. Kivi
50. Kivi