

К. УРОВ, Е. СВЕТОЗАРСКИЙ, В. ВЫСОЦКАЯ

СУЗАКСКИЕ ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ УЗБЕКИСТАНА: ВЕРТИКАЛЬНЫЕ ВАРИАЦИИ В СОСТАВЕ БИТУМОИДОВ

(Представил О. Эйзен)

Происхождение, состав и свойства нижнеэоценовых горючих сланцев Узбекской ССР рассматривались в ряде работ [1-7]. Результаты более детального химического анализа битумоидов сузакских сланцев приведены в [8]; при этом, однако, исследовавшиеся образцы сланцев были отобраны из различных месторождений, расположенных на обширной территории, вследствие чего полученные данные характеризуют в основном дифференциацию состава сланцев по площади залегания. В настоящей работе приводятся результаты исследования состава битумоидов сузакских сланцев месторождения Капали по образцам из двух буровых скважин с целью охарактеризовать изменчивость состава органического вещества (ОВ) сланца по глубине залегания, а также его связь с составом минеральной части породы.

Отобранные из скв. 6 с глубины 442,4—449,0 м от подошвы нижнеэоценовых отложений 15 фрагментов колонки были объединены в 6 рабочих образцов, характеризующих разрез (снизу вверх последовательно обр. 1—6). Материал из скв. 7 (глубина 447—455 м) был объединен в 2 рабочих образца, различающихся по составу минеральной части: обр. 7 относительно обогащен глинистыми минералами, обр. 8 — карбонатами.

Битумоиды извлекали из сланца исчерпывающей экстракцией последовательно смесью бензола и метилового спирта (3:1) и диэтиловым эфиром (для удаления следов более высококипящих растворителей) в аппарате Сокслета. Кислотные компоненты выделяли из битумоида кипячением с 0,5 н. спиртовым раствором гидроокиси калия. Нейтральную часть битумоида разделяли на групповые химические компоненты по методике [9]; элюент — *n*-гексан. Анализ выделенных из битумоида групп соединений проводили газохроматографически (кислотных компонентов — после метилирования диазометаном) в условиях программирования температуры на колонках различной полярности.

Общая характеристика исследовавшихся сланцев приведена в табл. 1. Данные об элементном составе ОВ явно искажены из-за присутствия в образцах значительного количества конституционной воды алюмосиликатов. Экстраполяция результатов элементного анализа к 100%-ному содержанию ОВ дает следующий его состав, вес. %: С 69,0; Н 8,3; S 2,8; N 2,0; О 17,9. Исходя из этого, в расчете на 100 атомов углерода средняя эмпирическая формула ОВ имеет вид $C_{100}H_{144,3}O_{19,5}N_{2,5}S_{1,5}$, т. е., несмотря на заметную осерненность керогена, основным гетероатомом в его составе является кислород. Повышенное содержание азота свидетельствует о видной роли гетеротрофных организмов в составе исходного материала для керогенообразования.

Таблица 1

Характеристика исследованных сланцев месторождения Капали *, вес. %

Показатель	Номер образца сланца							
	Скважина 6						Скважина 7	
	1	2	3	4	5	6	7	8
Влага аналитическая	2,5	3,8	2,3	2,9	2,9	2,3	1,8	2,7
Зола А ^c	68,1	61,7	51,8	62,4	55,3	58,3	46,9	63,7
Углекислота карбонатов (CO ₂) ^c _{карб.}	14,9	9,8	5,8	8,1	8,6	9,8	6,0	13,7
Сера общая	5,8	4,3	6,7	5,0	7,2	6,5	6,5	6,3
Условная органическая масса [100—А ^c —(CO ₂) ^c _{карб.}]	17,0	28,5	42,4	29,5	36,1	31,9	47,1	22,6
Элементный состав органического вещества **: <ul style="list-style-type: none"> углерод водород сера азот кислород (по разности) 	50,5	59,1	63,8	59,3	59,5	60,9	65,4	51,7
	5,5	5,9	7,4	6,2	6,0	5,7	6,9	5,7
	4,5	3,3	3,6	3,3	4,7	4,5	3,0	5,4
	2,9	2,9	2,2	2,9	2,4	2,5	2,5	2,6
	36,6	28,8	23,0	28,3	27,4	26,4	22,2	34,6
Атомное отношение Н/С	1,31	1,20	1,39	1,25	1,21	1,12	1,27	1,32

* Мощность соответствующих образцам 1—6 слоев сланца составляла соответственно 1,45; 0,40; 1,00; 0,45; 0,38 и 1,58 дм.

** По данным анализа дебитумондированных и обработанных 10%-ной соляной кислотой образцов.

Таблица 2

Состав неорганической части исследованных сланцев

Компоненты	Содержание компонента в образцах сланца, вес. %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
CaO	2,17	2,11	1,98	2,11	2,12	2,14	2,10	2,16
K ₂ O	1,53	1,48	1,40	1,49	1,47	1,53	1,42	1,64
P ₂ O ₅	0,58	0,77	1,97	1,10	1,00	1,49	1,80	0,62
TiO ₂	0,29	0,42	0,29	0,43	0,32	0,33	0,29	0,33
V ₂ O ₅	0,21	0,50	0,44	0,55	0,55	0,52	0,42	0,30
Mo	0,03	0,08	0,20	0,10	0,18	0,14	0,24	0,05
BaO *	3,16	2,06	2,05	2,39	2,31	2,58	2,35	1,69
S сульфидная	3,89	2,41	3,46	2,81	3,76	3,37	3,55	3,73
S сульфатная	0,49	0,50	0,84	0,66	0,71	0,70	0,85	0,49

* % · 10⁻².

По данным рентгеноструктурного анализа, в минеральной части исследованных сланцев присутствуют (в порядке распространенности): кальцит, кварц, пирит, гидрослюда, каолинит; полевошпат присутствует в обр. 3 в следах, монтмориллонит и хлорит отсутствуют. В табл. 2 приведены некоторые дополнительные данные о составе неорганической части сланцев месторождения Капали, полученные рентгено-радиометрическим (К, Са, Ti, V, Ва), рентгеноспектральным (Мо) и другими методами.

Судя по данным табл. 3, выход битумоида на ОВ, за исключением обр. 2, выше наблюдавшегося в случае большей части горючих слан-

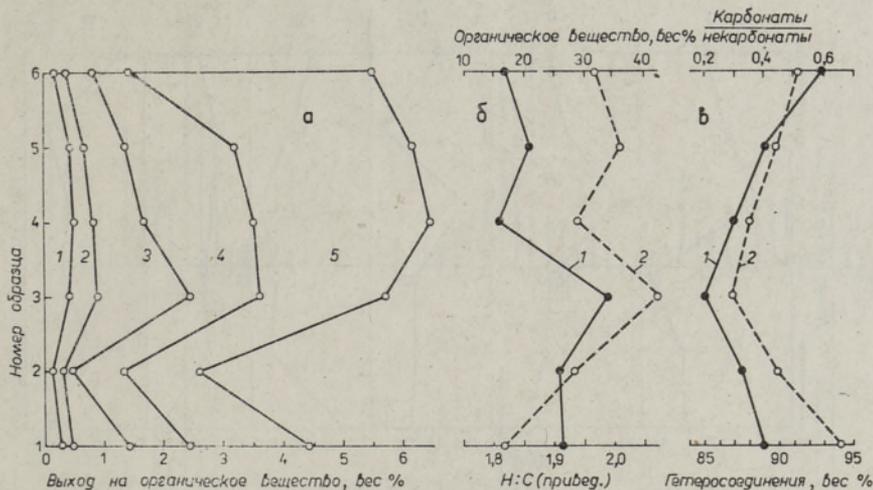


Рис. 1. Изменение выхода и состава битумоидов сланцев по глубине залегания (скв. 6): а — выход битумоида и его групповых компонентов на органическое вещество сланца, вес. % (1 — неароматические углеводороды, 2 — ароматические углеводороды, 3 — нейтральные гетероатомные соединения, 4 — эфирорастворимые кислоты, 5 — высокомолекулярные кислотные соединения); б — приведенное атомное отношение Н/С битумоидов (1) и содержание органического вещества в сланце, вес. % (2); в — суммарное содержание гетероатомных соединений в битумоидах, вес. % (1) и весовое отношение содержания карбонатов в минеральной части сланца к содержанию в ней некарбонатного материала (2).

Таблица 3

Выход и состав битумоидов, вес. %

Показатель	Номер образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Выход суммарного битумоида:								
на сланец	0,75	0,74	2,42	1,91	2,22	1,75	2,33	1,04
на органическое вещество	4,41	2,60	5,71	6,47	6,15	5,49	4,95	4,60
Элементный состав:								
углерод	72,4	72,4	69,4	72,7	72,4	73,0	72,0	71,8
водород	9,1	9,0	8,6	8,7	8,7	8,8	8,6	8,8
азот	2,0	1,9	1,5	2,1	1,7	1,8	1,5	1,8
кислород + сера (по разности)	16,5	16,7	20,5	16,5	17,2	16,4	17,9	17,6
Атомное отношение Н/С	1,51	1,49	1,49	1,44	1,44	1,45	1,43	1,47
Групповой химический состав:								
неароматические углеводороды	6,9	5,8	7,1	7,7	7,2	3,7	11,2	14,0
одноядерные ароматические углеводороды	1,2	0,1	3,1	1,1	0,8	0,8	2,5	1,2
конденсированные ароматические углеводороды	3,0	6,6	4,8	4,2	3,1	2,5	9,3	4,0
нейтральные гетероатомные соединения	20,8	5,6	27,8	12,8	18,9	8,4	21,7	32,5
кислотные соединения	68,1	81,9	57,2	74,2	70,0	84,6	55,3	48,3
из них эфирорастворимые	23,1	33,9	19,7	26,6	28,6	10,2	20,3	20,1

цев, однако ниже полученного для сузакских сланцев ранее [8]. Битумоид обогащен гетероатомными соединениями, особенно кислотными, содержание углеводов (УВ) невысокое (в среднем 14% на битумоид).

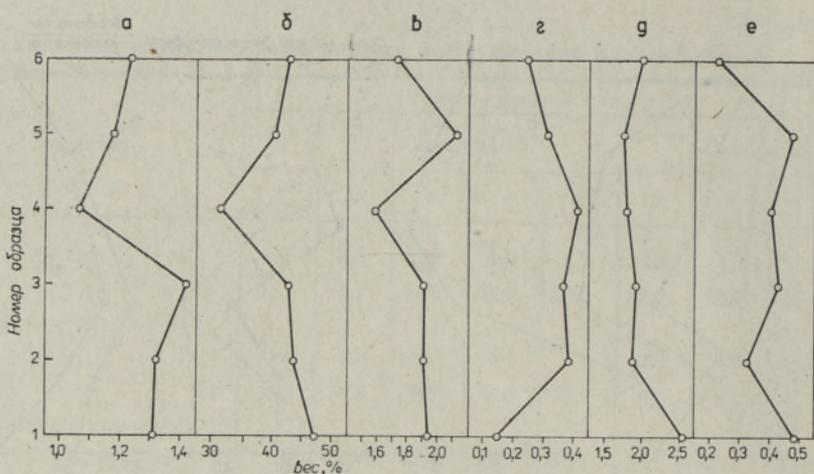


Рис. 2. Изменение некоторых характеристических показателей алифатических соединений битумоидов по глубине залегания сланца (скв. 6): а — коэффициент нечетности *n*-алканов; б — количество изопреноидных алканов, вес. % от *n*-алканов; в — отношение «фитан : пристан»; г — изопреноидные алканы, отношение $(iC_{14}-iC_{18}) : (iC_{19}-iC_{20})$; д — коэффициент четности насыщенных алифатических кислот нормального строения; е — насыщенные алифатические кислоты нормального строения, отношение $(C_8-C_{15}) : (C_{16}-C_{28})$.

моид, 0,7% на ОВ сланца). Выход битумоида не пропорционален содержанию ОВ в породе.

Битумоиды исследованных сланцев неоднородны, по скв. 6 их выход и состав меняются с заметным скачком в обр. 2 (рис. 1, а). Собственно, обр. 2 можно считать нижним слоем сланцев, а обр. 1, содержащий значительно меньше ОВ, чем вышележащие слои, следует скорее отнести к подстилающим породам.

Концентрационный максимум (в расчете на ОВ сланца) отдельных групповых компонентов битумоида сдвигается по разрезу; наибольшее количество высокомолекулярных кислотных соединений приходится на обр. 6 (верхний слой), эфирорастворимых кислот — на обр. 5 (хотя их концентрация максимальна в битумоиде обр. 2), нейтральных гетеросоединений и УВ — на обр. 3. Таким образом, окисленность битумоида по разрезу существенно меняется. Максимальная концентрация несвязанных УВ в ОВ сланца приурочена к обр. 3, вверх по разрезу их количество постепенно уменьшается.

Мерой насыщенности углеродного скелета соединений битумоида является величина приведенного атомного отношения H/C^* , характеризующая степень предельности гипотетического УВ, соответствующего среднему составу битумоида. Хотя максимальному значению H/C (привед.) соответствует также наивысшее количество свободных УВ в ОВ сланца, в целом эта величина с выходом и составом битумоида не связана, но коррелируется с общим содержанием ОВ в породе (рис. 1, б): чем больше керогена, тем выше степень насыщенности битумоида.

Суммарное содержание гетероатомных соединений в битумоиде в известной мере связано с относительной ролью карбонатов (найлены

* Найдена из расчета, что атомы кислорода и серы (в сумме учитывавшиеся как кислород) замещают 2, атом азота — 3 атома водорода. Полученные значения H/C (привед.) следует рассматривать как максимальные, так как в ряде групп (гидроксильные, тиольные, простые эфиры) гетероатом является лишь связующим звеном и не замещает водород.

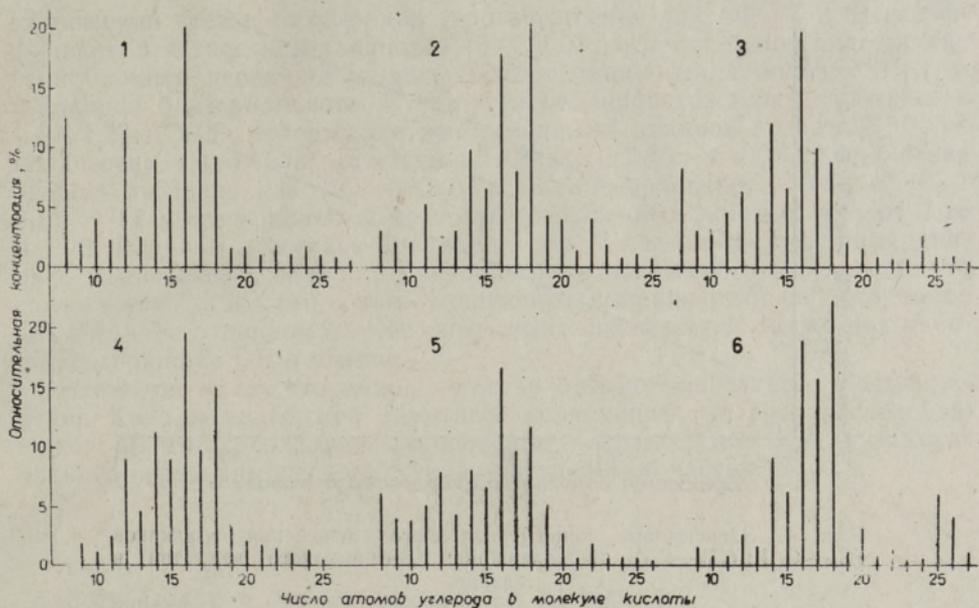


Рис. 3. Распределение по длине цепи насыщенных алифатических кислот нормального строения битумоидов (по образцам скв. 6). 1—6 — номера образцов.

по количеству углекислоты карбонатов в пересчете на CaCO_3 в минеральной части сланца (рис. 1, в), тогда как некарбонатное минеральное вещество способствует обогащению битумоида УВ. Действительно, имеются данные, что глинистые минералы тормозят процессы преобразования УВ битумоидов [10].

Состав содержащихся в битумоидах *n*-алканов в целом аналогичен описанному ранее [8]: концентрационный максимум в области C_{15} — C_{19} , выраженный перевес гомологов с нечетным числом атомов углерода в цепи (средний коэффициент нечетности 1,25). Для изопреноидных алканов, составляющих в среднем 43,1% от количества *n*-алканов, характерно заметное преобладание фитана над пристаном ($i\text{C}_{20}:i\text{C}_{19}$ составляет от 1,6 до 2,1), что рассматривается как свидетельство низкой степени деградированности ОВ [11].

Однако по разрезу состав *n*-алканов битумоидов подвержен определенным колебаниям. Коэффициент нечетности *n*-алканов (рис. 2, а), коррелирующий с величиной приведенного отношения Н/С битумоида и содержанием ОВ в сланце (рис. 1, б), имеет минимальное значение в обр. 4, равно как и относительное количество изопреноидных алканов (рис. 2, б) и отношение «фитан:пристан» (рис. 2, в); здесь же наблюдается повышенное содержание низших гомологов в изопреноидах (рис. 2, г). Все это свидетельствует о скачкообразном возрастании степени деградированности ОВ при переходе от обр. 3 к обр. 4; при этом выше по разрезу исходное положение в определенной мере восстанавливается. Поскольку исследовавшиеся сланцы никогда не погружались на глубину более 500—700 м [4, 12], а мощность рассматриваемого разреза в геологическом аспекте исчезающе мала, термический фактор не мог быть определяющим. Вероятно, что ведущую роль играла усиленная микробиологическая трансформация ОВ на соответствующем этапе седиментогенеза.

Насыщенные алифатические кислоты нормального строения в исследовавшихся битумоидах представлены соединениями C_8 — C_{27} с преобладанием, как и в большей части горючих сланцев, C_{16} и C_{18} (рис. 3).

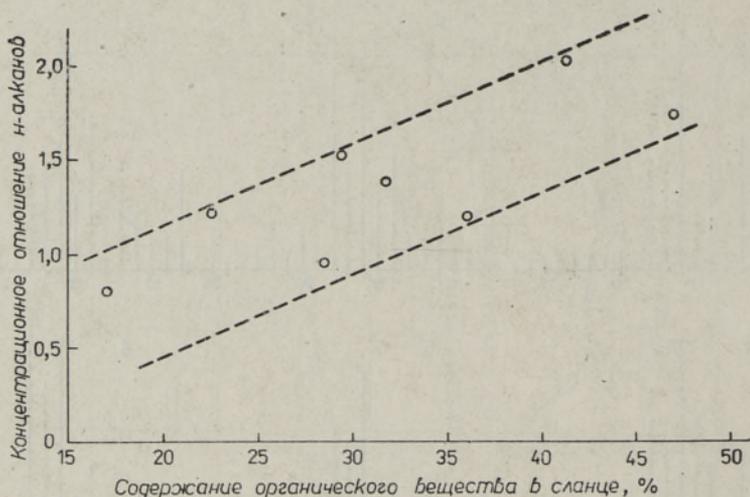


Рис. 4. Зависимость концентрационного отношения *n*-алканов (C₁₀—C₁₇) : (C₁₈—C₃₀) от содержания органического вещества в сланце.

Однако относительно низкий коэффициент четности жирных кислот (в среднем 1,78) и наличие значительного количества низших гомологов (кислоты C₈—C₁₅ составляют в среднем 31% от общего содержания соединений этого ряда) указывают на преобразованность исходного органического материала. При этом направленность изменения коэффициента четности кислот (рис. 2, *д*) и относительной концентрации низших изопrenoидов (рис. 2, *з*) противоположна: чем больше низших изопrenoидов, тем ниже коэффициент четности кислот. В целом это соответствует повышению степени деградированности первичного ОВ.

Ранее было показано, что величина концентрационного отношения *n*-алканов (C₁₀—C₁₇) : (C₁₈—C₃₀) в битумоидах некоторых горючих сланцев зависит от содержания в них ОВ [13]; при этом отмечалось, что в нижнеэоценовых сланцах Узбекистана это не фиксируется. По данным настоящей работы, состав *n*-алканов битумоидов сузакских сланцев все же в определенной степени связан с содержанием в породе минеральных веществ (рис. 4).

В составе конденсированных ароматических УВ исследованных битумоидов идентифицированы нафталин и его метил- и диметилпроизводные, аценафтен, флуорен, фенантрен, пирен, однако основная масса этой группы соединений представлена более сложными алкилзамещенными гидроароматическо-ароматическими УВ. Наиболее высокую степень замещения имеют конденсированные ароматические УВ, содержащиеся в битумоидах обр. 1, 2 и 7.

Нейтральные гетероатомные соединения битумоидов представлены, по-видимому, преимущественно циклическими соединениями. Присутствующие в битумоидах некоторых сланцев алифатические кетоны имеют здесь подчиненное значение.

Различающиеся по относительной концентрации карбонатного и некарбонатного материала обр. 7 и 8 были отобраны с целью охарактеризовать возможное влияние состава минеральной части на состав ОВ. Содержание экстрагируемых веществ в расчете на ОВ в обоих образцах примерно одинаковое, но битумоид обогащенный карбонатами обр. 8 содержит меньше УВ, в основном за счет конденсированных ароматических (табл. 3). Больше различается индивидуальный

химический состав битумоидов (соответственно для обр. 7 и 8): коэффициент нечетности *n*-алканов 1,46 и 1,03; относительное содержание свойственных первичной водной биопродукции *n*-алканов (до C₁₇) и *n*-алканов бактериального и терригенного происхождения (начиная с C₁₈) 1,73 и 1,26; содержание изопреноидных алканов 44,3 и 51,5% от количества *n*-алканов; отношение *i*C₂₀:*i*C₁₉ 2,06 и 1,72; отношение низших изопреноидов (*i*C₁₄—*i*C₁₈) к малопретворенным (*i*C₁₉ и *i*C₂₀) 0,19 и 0,24; коэффициенты четности насыщенных жирных кислот 1,28 и 1,25. В целом в составе битумоида обр. 7 несколько лучше сохранились химические особенности исходного биологического материала, что согласуется с данными о консервирующем влиянии глин на ископаемое ОВ [10], хотя в данном случае, возможно, сказывается также повышенное содержание ОВ в сланце.

Несмотря на то, что выход и состав битумоидов сланцев месторождения Капали подвержен заметным колебаниям, во всех исследованных образцах сохраняются основные, характерные для сузакских сланцев черты химического состава растворимой части ОВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Добрянский А. Ф. Горючие сланцы СССР. Л., 1947.
2. Николаев Н. Л., Волхонская Р. А., Глушенкова Е. В., Семенов С. С., Озеров И. М., Полозов В. Ф. Горючие сланцы Узбекской ССР. — В кн.: Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР, 11. Горючие сланцы СССР (под ред. В. А. Котлукова). М., 1968, 456—465.
3. Волхонская Р. А., Иванова С. Н., Озеров И. М. Горючие сланцы Байсунского месторождения. — В кн.: Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. Л., 1968, 29—38.
4. Каримов А. К. Битуминологические предпосылки нефтегазообразования и нефтегазоносности осадочных отложений Узбекистана. Ташкент, 1974.
5. Нишанходжаев Р. Н., Семашева И. Н. К петрографической характеристике туранских горючих сланцев. — Науч. тр. Ташкент. ун-та, 1974, вып. 438, 149—151.
6. Уров К., Клесмент И., Эйзен О. Характеристика смолы полукоксования горючего сланца месторождения Сангрунтау Узбекской ССР. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1974, 23, № 4, 316—321.
7. Светозарский Е. А. Оценка металлоносности (Mo) нижнеэоценовых горючих сланцев Зап. Узбекистана по геофизическим данным и геолого-структурная интерпретация выделенных полей. — В кн.: III Всесоюзное совещание «Геохимия горючих сланцев». Тезисы докладов. Таллин, 1982, 154—156.
8. Уров К. Э., Авазматов Х. Б., Листрем А. И. Геохимические особенности нижнеэоценовых горючих сланцев Западного Узбекистана. — В кн.: Накопление и преобразование органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1978, 133—140.
9. Klesment, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, N 2, 705—713.
10. 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, 129—135.
11. Шляхов А. Ф., Волкова Л. Г. Стереохимия изопреноидных алканов и возможные пути их образования в осадочных породах. — Геохимия, 1977, № 9, 1418—1423.
12. Акрамходжаев А. М. Органическое вещество — основной источник нефти и газа (в свете новых лабораторно-экспериментальных данных). Ташкент, 1973.
13. Уров К. О корреляции между содержанием органического вещества в горючих сланцах и составом *n*-алканов их битумоидов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 1, 49—51.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
18/X 1983

Опытно-методическая экспедиция
Министерства геологии Узбекской ССР

K. UROV, J. SVETOZARSKI, V. VÖSSOTSKAJA

**USBEDI NSV SUZAKI PÖLEVKIVID:
VERTIKAALSED VARIATSIOONID BITUMOIDIDE KOOSTISES**

Lääne-Uzbeki Kapali leiukoha alameotseeni põlevkivide bitumoidi saagis ja selle koostis muutuvad märgatavalt sügavuse suurenedes. Otsustades bitumoidide element-, keemilise rühm- ja individuaalkoostise järgi, kasvab orgaanilise aine lahustuva osa transformeerituse aste järsult lademe keskosas. See on tõenäoliselt tingitud heterotroofsete mikroorganismide tegevusest. Erineva karbonaatide ja alumosilikaatide sisaldusega põlevkiviproovide analüüs näitas, et bioloogilise lähtematerjali keemiline omapära säilib bitumoidis paremini savimineraalide suurema sisalduse korral.

K. UROV, Y. SVETOZARSKY, V. VYSSOTSKAYA

**SOUZAK STRATA OF OIL SHALES IN UZBEKISTAN:
VERTICAL VARIATIONS IN THE COMPOSITION OF BITUMENS**

The yield and composition of bitumens of the Lower Eocene oil shales of West Uzbekistan (Kapali deposit) vary considerably in depth of bedding. Judged by the elemental, group chemical and individual composition of bitumens, approximately in the middle of the shale bed there occurs a sharp increase in the degree of bitumen transformation, being probably due to the action of heterotrophic microorganisms. A comparative analysis of oil shale samples enriched by carbonates or argillaceous minerals shows that the chemical features characteristic of the initial biological matter are better preserved in bitumen composition at a higher concentration of the clayey material.