

А. И. СУМБЕРГ, В. А. КЛУБОВ, К. Э. УРОВ, М. В. ГРИНЧАК

ТРИАСОВЫЕ СЛАНЦЫ ШПИЦБЕРГЕНА

Черные листоватые сланцеподобные известковистые аргиллиты, обогащенные сапропелевым органическим веществом (ОВ), широко распространены в среднетриасовых отложениях на востоке архипелага Шпицберген [1, 2]. На островах Баренца и Эдж с ними связаны яркие битумопроявления в септариевых конкрециях глинистого доломитизированного известняка. В целом среднетриасовые отложения восточного Шпицбергена отличаются очень высоким фоном насыщения ОВ и рассеянной битуминозности. В анизийском ярусе медианная величина содержания органического углерода ($C_{орг}$) для сланцеватых аргиллитов составляет 2,73 %, в ладинском ярусе — 6,9 % [3].

В ладинском ярусе островов Баренца и Эдж сланцеватые аргиллиты приобретают вид зольных горючих сланцев. Такие наиболее обогащенные ОВ (до 12,4—14,11 % на породу) разности образуют частые прослои, каждый мощностью до 1 м, в хорошо картируемой пачке (16—58 м). Они слабо горят коптящим пламенем с выделением специфического битумного запаха [4]. Горячей экстракцией в аппарате Сокслета из таких сланцев извлекается 0,59—1,20 % хлороформных битумоидов, большинство из которых содержат смолы в пределах 48—54 %. По заключению Г. М. Парпаровой, степень катагенеза среднетриасовых пород соответствует градациям МК₁ и МК₂ [3].

В 1958 г. один из авторов публикуемой статьи (В. А. Клубов) исследовал разрез триасовых отложений на горе Зигеля на западе о. Эдж. В среднетриасовых отложениях были описаны черные листоватые

Таблица 1

Характеристика образцов исследовавшихся триасовых сланцев, %

Показатель	Образец		
	1	2	3
W^a	0,8	0,9	1,0
A^d	77,5	83,7	87,9
$(CO_2)_M^d$	17,7	9,5	5,5
$(P_2O_5)^d$	0,1	4,4	7,9
S_t^d	0,9	0,9	0,4
Условная органическая масса $(100 - A^d - (CO_2)_M^d)$	4,8	6,8	6,6
C^{daf}	56,6	64,8	70,3
H^{daf}	6,4	5,6	7,2
N^{daf}	Следы	Следы	Следы
$(O+S)^{daf}$ (по разности)	37,0	29,6	22,5
Атомное отношение Н/С	1,36	1,04	1,23

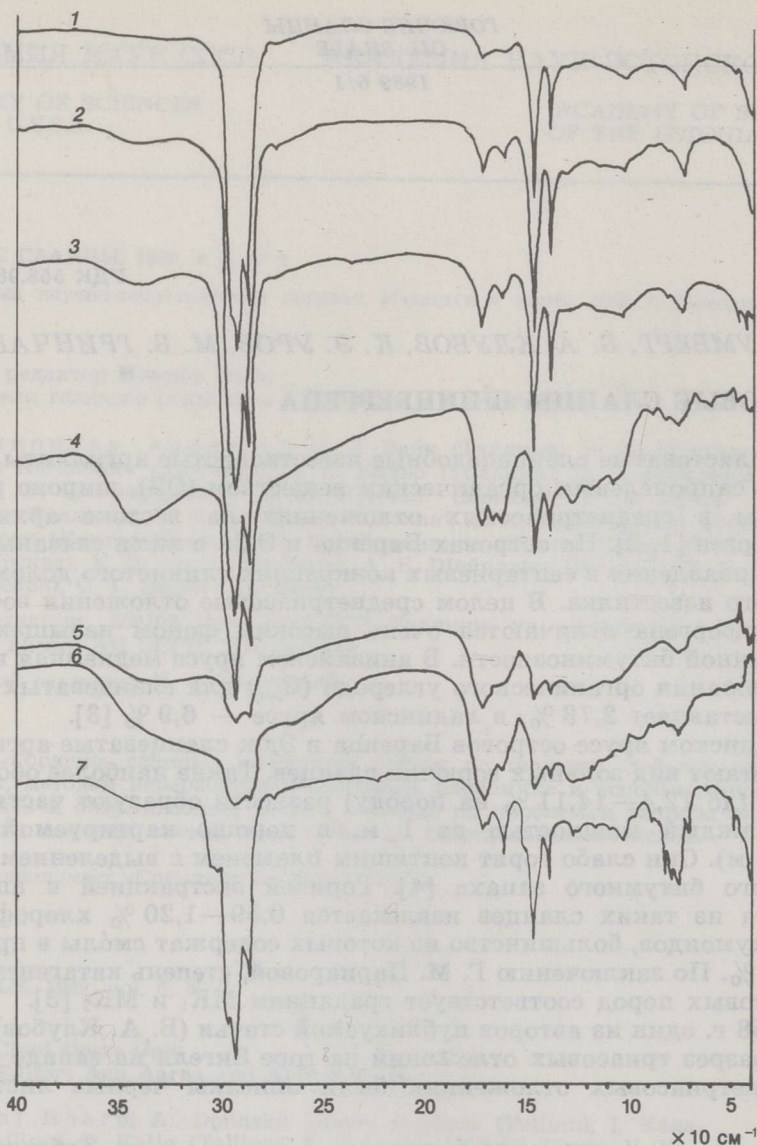


Рис. 1

ИК-спектры: 1—3 — битумоида А (1 — обр. 1, 2 — обр. 2, 3 — обр. 3), 4—6 — битумоида С (4 — обр. 1, 5 — обр. 2, 6 — обр. 3), 7 — смолы полукоксования (обр. 3)

сланцеподобные известковистые аргиллиты ладинского яруса. Они образуют здесь хорошо картируемую пачку мощностью 20—21 м. В ней с интервалами от 0,5 до 7 м располагаются конкреционно-линзовидные прослои септариевых конкреций глинистого известняка диаметром до 0,5—0,6 м. Внутри большинства таких конкреций в трещинах синерезиса совместно с кальцитом наблюдаются выделения асфальтита (грэемита). Кроме того, в пачке рассеяно большое количество желваковых нодул фосфоритов самых различных размеров.

Поскольку триасовые горючие сланцы вообще сравнительно редки, а шпильбергенские к тому же достигли довольно высокой стадии катагенетической преобразованности ($МК_1$ — $МК_2$, или, по степени углефикации, Д—Г) и содержат конкреции с битумами, сланцы из разреза

горы Зигеля как наиболее типичные были подвергнуты специальному геохимическому изучению. Для этого были использованы последовательно отобранные в пачке сланцев образцы: ЭД 85-1-8 (обр. 1), 1-9 (обр. 2) и 1-15 (обр. 3). Они располагаются соответственно в 2,5, 3,5 и 9,5 м ниже кровли уже упомянутой пачки сланцев мощностью 20—21 м.

Выделение битумоидов А и С, термическую деструкцию дебитумоидированных сланцев и анализ продуктов проводили по методике, описанной в [4]. Содержание P_2O_5 в исходных образцах определяли по методике [5], используя спектрофотометр SPEKOL ZV. Перед разделением битумоида С обр. 2 методом тонкослойной хроматографии из него с использованием медных стружек выделяли элементную серу.

Таблица 2

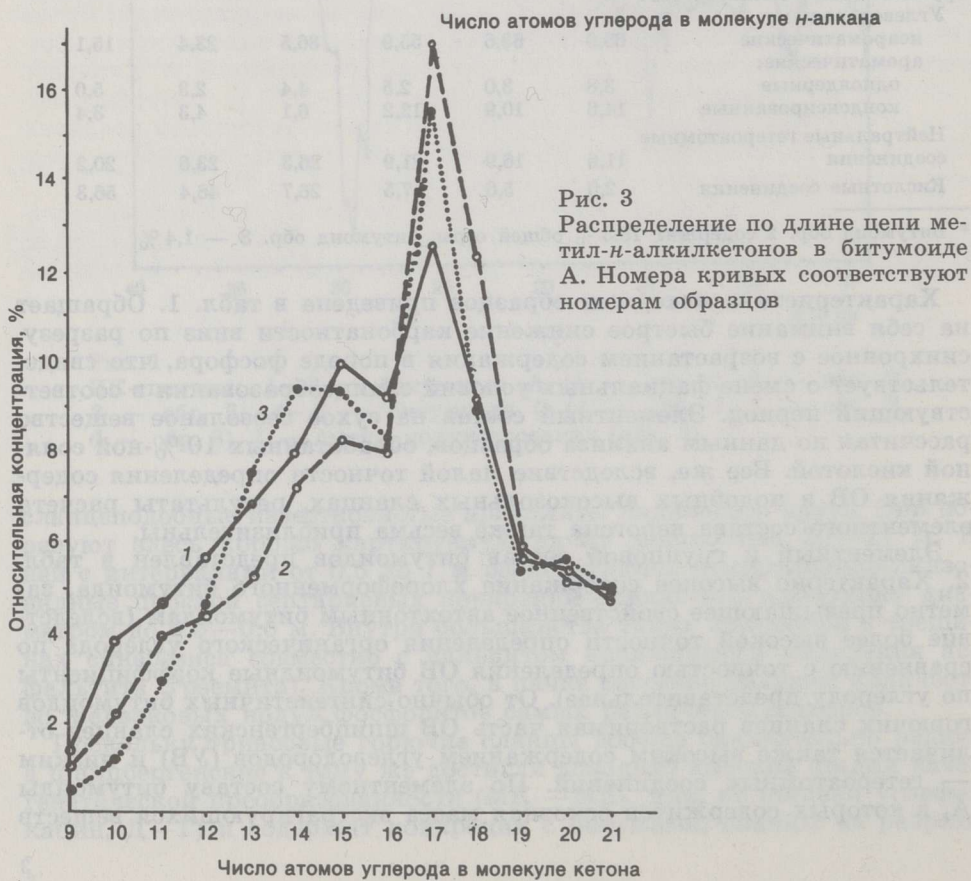
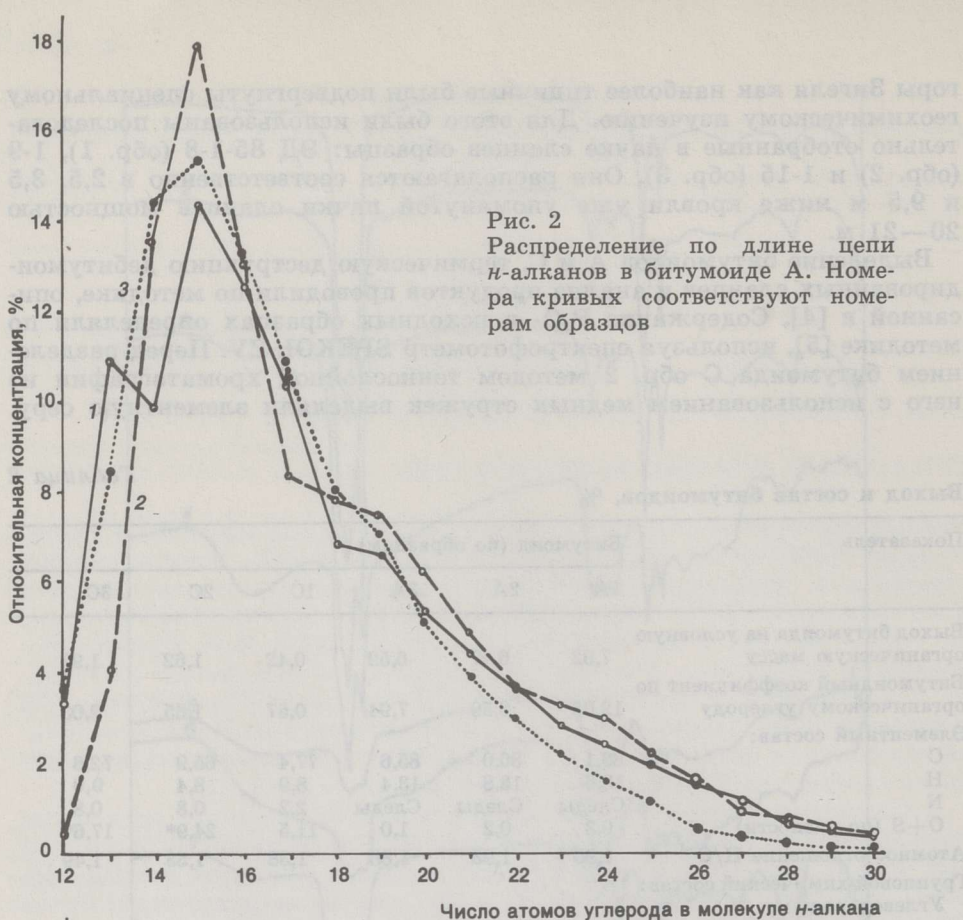
Выход и состав битумоидов, %

Показатель	Битумоид (по образцам)					
	1А	2А	3А	1С	2С	3С
Выход битумоида на условную органическую массу	7,92	6,47	6,52	0,42	1,62	1,97
Битумоидный коэффициент по органическому углероду	12,05	8,59	7,94	0,57	1,65	2,03
Элементный состав:						
С	86,1	86,0	85,6	77,4	65,9	72,6
Н	13,6	13,8	13,4	8,9	8,4	9,0
N	Следы	Следы	Следы	2,2	0,8	0,8
O+S (по разности)	0,3	0,2	1,0	11,5	24,9*	17,6*
Атомное отношение Н/С	1,90	1,93	1,88	1,38	1,53	1,49
Групповой химический состав:						
Углеводороды:						
неароматические	68,0	63,6	55,9	36,5	23,4	15,1
ароматические:						
одоядерные	3,8	3,0	2,5	4,4	2,3	5,0
конденсированные	14,6	10,9	12,2	6,1	4,3	3,4
Нейтральные гетероатомные соединения	11,6	16,9	21,9	26,3	23,6	20,2
Кислотные соединения	2,0	5,6	7,5	26,7	46,4	56,3

* Битумоид обр. 2 содержит 18,3 % общей серы, битумоид обр. 3 — 1,4 %.

Характеристика исходных образцов приведена в табл. 1. Обращает на себя внимание быстрое снижение карбонатности вниз по разрезу, синхронное с возрастанием содержания в породе фосфора, что свидетельствует о смене фациальных условий сланцеобразования в соответствующий период. Элементный состав на сухое беззольное вещество рассчитан по данным анализа образцов, обработанных 10 %-ной соляной кислотой. Все же, вследствие малой точности определения содержания ОВ в подобных высокосолевых сланцах, результаты расчета элементного состава керогена также весьма приблизительны.

Элементный и групповой состав битумоидов представлен в табл. 2. Характерно высокое содержание хлороформенного битумоида, заметно превышающее свойственное автохтонным битумоидам (вследствие более высокой точности определения органического углерода по сравнению с точностью определения ОВ битумоидные коэффициенты по углероду представительнее). От обычно сингенетических битумоидов горючих сланцев растворимая часть ОВ шпильбергенских сланцев отличается также высоким содержанием углеводов (УВ) и низким — гетероатомных соединений. По элементному составу битумоиды А, в которых содержится основная масса экстрагирующихся веществ



ОВ исследовавшихся сланцев, мало отличаются от нефти. Следует отметить, что вверх по разрезу и суммарный битумоидный коэффициент, и содержание парафино-нафтеновых УВ в растворимой части ОВ возрастают, что может быть результатом миграционных процессов.

Для инфракрасных спектров битумоидов А (рис. 1) характерны интенсивные полосы поглощения при частотах 2920, 2850, 1460 и 1375 см⁻¹, принадлежащих метильным и метиленовым группам, что согласуется с высоким атомным отношением Н/С в битумоиде А. Поглощение карбонильными группами при 1720 см⁻¹ слабое, малоинтенсивны также полосы поглощения, обусловленные ароматическими структурами.

В целом, согласно типовым инфракрасным спектрам битумоидов различных генетических групп [6], хлороформенные битумоиды исследовавшихся сланцев напоминают миграционные дериваты ОВ. При этом вниз по разрезу указанный признак несколько ослабевает; с глубиной растет доля синбитумоидов, возможно остаточных. То же свойственно, судя по содержанию УВ и кислотных соединений (табл. 2), и спирто-бензольным экстрактам: по инфракрасным спектрам они близки к остаточным битумоидам нефтепроизводивших пород.

Распределение *n*-алканов битумоидов исследованных сланцев по длине цепи свидетельствует, во-первых, судя по их низкому коэффициенту нечетности, о преобразованности исходного биологического материала, а во-вторых, о различном составе алкановой фракции битумоидов А и С (табл. 3; рис. 2). Так, материнское вещество для образования битумоидов А, составляющих 80—95 % суммарных битумои-

Таблица 3

Характеристика алифатических соединений изученных битумоидов и смолы полукоксования образца 3

Показатель	Битумоид						Смола полукоксования 3
	1А	2А	3А	1С	2С	3С	
Коэффициент нечетности <i>n</i> -алканов	1,14	1,00	0,99	1,00	1,00	0,92	1,04
Отношение <i>n</i> -алканов (C ₁₂ —C ₁₇): (C ₁₈ —C ₃₀)	1,57	1,34	1,94	0,05	0,06	0,13	0,22
Содержание изопреноидных алканов <i>i</i> C ₁₃ — <i>i</i> C ₂₀ , %:							
от общего содержания <i>n</i> -алканов C ₁₂ —C ₃₀	14,2	13,1	10,1	—	—	—	8,8
от содержания <i>n</i> -алканов C ₁₂ —C ₂₀	18,7	16,6	12,2	—	—	—	16,3
Концентрационное отношение <i>i</i> C ₂₀ : <i>i</i> C ₁₉	0,41	0,33	0,75	2,00	1,35	2,33	1,79
Концентрационное отношение изопреноидных алканов (<i>i</i> C ₁₂ — <i>i</i> C ₁₈): (<i>i</i> C ₁₉ — <i>i</i> C ₂₀)	1,97	2,20	0,86	—	—	—	0,21
Коэффициент нечетности <i>n</i> -алканов	1,01	24 1,03	1,10	0,89	—	1,04	—
Концентрационное отношение <i>n</i> -алканов (C ₁₂ —C ₁₇): (<i>n</i> -C ₁₈ —C ₂₃)	1,51	1,29	1,64	0,74	—	1,65	—
Коэффициент четности насыщенных жирных кислот	2,37	2,00	1,81	2,68	2,19	1,45	—
Концентрационное отношение жирных кислот (C ₈ —C ₁₅): (C ₁₆ —C ₂₁)	1,38	1,34	1,22	1,58	1,54	2,68	—

дов, содержало в основном биопродукцию водных организмов (цепи до C_{17}), тогда как в битумоидах С концентрируются парафины с более длинной цепью (максимум на кривой распределения при C_{22}) и явно бактериального происхождения. Вклад терригенных алканов в обоих случаях ничтожен.

Концентрация регулярных изопреноидных алканов в битумоидах низкая, при этом в суммарном битумоиде пристан преобладает над фитаном. Наряду с этим [7], о существовании термического воздействия на изопреноидные УВ битумоидов свидетельствует и значительное количество низших, деградированных гомологов (табл. 3).

В составе содержащихся в битумоидах алифатических кетонов нормального строения идентифицированы метил-*n*-алкилкетоны C_9-C_{24} и *n*-алканоны с карбонильной группой в средней части цепи. В битумоидах А названные кетоны представлены в основном *n*-1-алканонами (рис. 3), распределение которых по длине цепи, как и в случае *n*-алканов, характерно для существенно деградированной биопродукции водных автотрофных организмов (низкий коэффициент нечетности, преобладание гомологов до C_{17}). *n*-Алканоны битумоидов С пред-

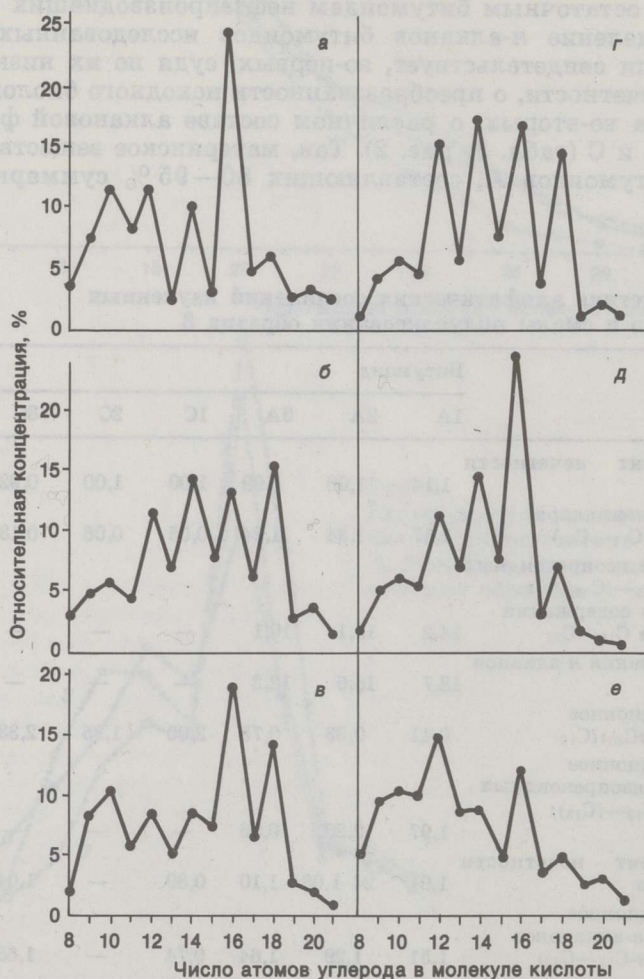


Рис. 4

Распределение по длине цепи насыщенных алифатических кислот нормального строения в битумоидах А (а—в) и С (г—е): а, г — обр. 1; б, д — обр. 2; в, е — обр. 3

ставлены *n*-1-алканами (70 %) и симметричными кетонами (30 %); распределение по длине цепи кетонов обоих типов подобно тому, которое наблюдается для *n*-1-алканов битумоида А.

Напротив, в составе насыщенных жирных кислот битумоидов (рис. 4), кроме несколько повышенного содержания низших гомологов, сколько-нибудь явные признаки процессов деградации отсутствуют. Преобладают соединения с четным числом атомов углерода, что, наряду со значительным содержанием изопреноидных кислот C_{16} — C_{20} , указывает на хорошую сохранность черт исходного биологического вещества [8]. Подобное несоответствие состава содержащихся в битумоидах *n*-алканов и насыщенных алифатических кислот нормального строения присуще многим горючим сланцам и, по-видимому, связано с более поздним включением жирных кислот в состав битумоида.

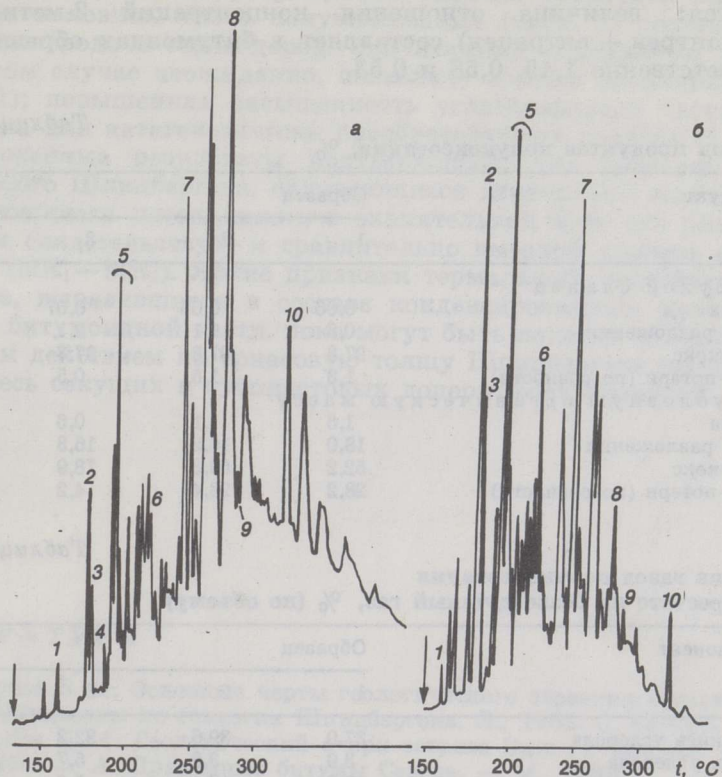


Рис. 5

Хроматограммы конденсированных ароматических углеводородов битумоида А (а) и смолы полукоксования (б) образца 3. Пики: 1 — нафталин, 2 — 2-метилнафталин, 3 — 1-метилнафталин, 4 — дифенил, 5 — диметилнафталины, 6 — флуорен, 7 — фенантрен + антрацен, 8 — метилдифенилбензол, 9 — пирен, 10 — хризен (колонка: 5 % OV-1 на хроматоне N-Super 0,125—0,160 мм, 3,7 м × 3 мм)

В ряду 1—2—3 уменьшаются коэффициент нечетности *n*-алканов, отношение изопреноиды/*n*-алканы и четность жирных кислот в битумоидах, то есть по этим показателям степень преобразованности ОБ исследовавшихся сланцев возрастает с глубиной.

Одноядерных ароматических УВ в исследовавшихся битумоидах мало (табл. 2). В битумоидах А идентифицирован ряд алкилбензолов с боковой цепью C_5 — C_{17} при наивысшем содержании гомологов, в

боковой цепи которых насчитывается 9 атомов углерода (концентрационный максимум, как и для *n*-алканов, при C₁₅).

Самое интересное и характерное — это состав конденсированных ароматических УВ битумоидов. Если для растворимой части ОВ подавляющего большинства горючих сланцев свойствен очень сложный состав этой группы соединений с преобладанием алкилзамещенных и гибридных нафто-ароматических компонентов, то содержащиеся в битумоидах шпильбергенских сланцев конденсированные ароматические УВ явно испытали термальное воздействие: они представлены нафталином, его метил- и диметилпроизводными, флуореном, фенантреном и другими трехъядерными ароматическими УВ и по существу мало отличаются от конденсированных ароматических УВ смолы полукоксования (рис. 5). Вверх по разрезу состав этих соединений облегчается: величина отношения концентраций 2-метилнафталин/(фенантрен + антрацен) составляет в битумоидах образцов 1, 2 и 3 соответственно 1,45, 0,58 и 0,53.

Таблица 4

Выход продуктов полукоксования, %

Продукт	Образец		
	1	2	3
На сухой сланец			
Смола	0,06	0,06	0,07
Вода разложения	0,8	1,1	2,1
Полукокс	97,8	97,3	97,3
Газ+потери (по разности)	1,3	1,5	0,5
На условную органическую массу			
Смола	1,6	1,1	0,6
Вода разложения	18,0	16,2	16,3
Полукокс	52,2	59,3	78,9
Газ+потери (по разности)	28,2	23,4	4,2

Таблица 5

Состав газов полукоксования в пересчете на безвоздушный газ, % (по объему)

Компонент	Образец		
	1	2	3
Двуокись углерода	37,0	39,6	32,2
Окись углерода	3,9	3,8	5,7
Водород	12,3	12,4	7,6
Сероводород	25,5	23,0	25,7
Углеводороды:			
Предельные:			
Метан	16,9	16,7	21,0
Этан	1,6	1,7	3,5
Пропан	1,0	1,1	1,1
<i>n</i> -Бутан	0,2	0,2	0,4
Непредельные:			
Этилен	0,5	0,6	1,2
Пропилен	0,9	0,8	1,4
Бутилен	0,2	0,2	0,2
Отношение:			
Алканы : алкены	12,4	12,3	9,3
C ₁ : (C ₂ +C ₃ +C ₄)	3,9	3,6	2,7

Вследствие низкого содержания водорода в ОВ и повышенной зольности сланца выход смолы на ОВ очень низкий (табл. 4), что закономерно для катагенетически преобразованного керогена. Судя по хроматограммам суммарных смол, все три смолы сходны. На групповые

компоненты удалось разделить только смолу из обр. 3; групповой состав этой смолы, %: неароматические УВ 52, одноядерные УВ 5, конденсированные ароматические УВ 25, гетероатомные соединения 18. По групповому химическому составу смола полукоксования и битумоид А (табл. 2) различаются мало, в обоих случаях характерно очень высокое содержание неароматических УВ. Сходны и их инфракрасные спектры (рис. 1), хотя в спектре смолы более интенсивны полосы поглощения ароматическими соединениями.

Характерная черта смолы полукоксования шплицбергенского сланца — практически полное отсутствие алкенов и крайне низкое содержание легких изопреноидов. Отсутствие [9] или крайне низкое содержание [10] *n*-алкенов в смоле полукоксования наблюдается и для высокозольных и глубоко превращенных сланцев Восточной Сибири.

Более половины газов полукоксования (табл. 5) составляют двуокись углерода и сероводород. Значительное содержание последнего в данном случае неожиданно, поскольку сланцы малосернистые (см. табл. 1); повышенная насыщенность углеводородной части газа характерна для катагенетически преобразованных сланцев [11].

Изложенные результаты подтверждают, что триасовые сланцы Восточного Шпицбергена, отличающиеся изначально высоким нефтегенерационным потенциалом, в значительной мере его реализовали; об этом свидетельствует и сравнительно высокий уровень катагенеза их ОВ (МК₁—МК₂). Яркие признаки термального воздействия на ОВ сланцев, выразившиеся в составе конденсированных ароматических УВ его битумоидной части, пока могут быть логично объяснены наложенным действием на триасовую толщу Шпицбергена широко развитых здесь секущих и субпластовых доперитовых интрузий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клубов В. А. Основные черты геологического строения острова Баренца // *Материалы по геологии Шпицбергена*. Л., 1965. С. 83—92.
2. Клубов В. А. Геологический очерк острова Эдж // Там же. С. 71—82.
3. Клубов В. А. Природные битумы Севера. — М., 1983.
4. Сумберг А. И., Уров К. Э. Состав органического вещества яренгского горючего сланца Коми АССР // *Горючие сланцы*. 1987. Т. 4, № 2. С. 158—165.
5. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М. М. Винник, Л. Н. Ербанова, П. М. Зайцев и др. — М., 1975.
6. Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. — Л., 1969. С. 46.
7. Уров К. О механизме формирования изопреноидных алканов сланцевой смолы // *Изв. АН ЭССР. Хим.* 1983. Т. 32, № 4. С. 283—285.
8. Gas chromatographic-mass spectrometric characterization of naturally-occurring acyclic isoprenoid carbocyclic acids / A. Douglas, M. Blumer, T. Eglinton et al. // *Tetrahedron*. 1971. V. 27, N 6. P. 1071—1092.
9. Уров К. Э., Высоцкая В. В., Дробот Д. И. Исследование органического вещества бывших горючих сланцев (древние графитоидные сланцы Восточной Сибири) // *Изв. АН ЭССР. Хим.* 1985. Т. 34, № 2. С. 77—84.
10. Уров К. Э., Листрем А. И., Янус А. Х.-А. Сравнительная характеристика органического вещества докембрийских сланцев Эстонской ССР и Иркутской области // *Изв. АН ЭССР. Хим.* 1979. Т. 28, № 2. С. 71—79.

11. Уров К. Э., Воропаев В. Н., Сумберг А. И. Характеристика органического вещества триасовых горючих сланцев Омолонского месторождения (пример катагенеза керогена) // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 3. С. 217—228.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллинн

Поступила в редакцию
22.09.1988

Всесоюзный научно-исследовательский
геологоразведочный институт (ВНИГРИ)
г. Ленинград

A. I. SUMBERG, B. A. KLUBOV, K. E. UROV,
M. B. GRINCHAK

TRIASSIC OIL SHALES OF SPITZBERGEN

The Triassic oil shales of Spitzbergen belong to the Lower Carboniferous period and entered the main oil formation stage. Three oil shale samples taken from an outcrop in Edge island at a depth of 2.5, 3.5 and 9.5 m from the roof of the oil-shale band were subjected to investigation. The yield of organic solvent soluble compounds is 10—13 % on organic carbon of rock (8—8.5 % on organic matter), that of semicoking oil only 0.6—1.6 % on kerogen, i. e. the organic part of shale has to a considerable extent realized its oil-generating potential.

The chloroform-extracted bitumens of the shales under study are similar in elemental composition to semicoking oil (C 85.6—86.1 %, H 13.4—13.8 %). The content of paraffin—naphthalene hydrocarbons is 60—68 %, that of aromatic ones 14—18 %. The latter only slightly differ in chemical composition from the aromatic compounds contained in semicoking oil (Fig. 5). It is supposed that oil outcrops in Spitzbergen are genetically related to the Triassic shales widely occurring in this region.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn

All-Union Research Institute of Oil Prospecting
Leningrad