#### 1984 I/4

## https://doi.org/10.3176/oil.1984.4.03

УДК 553.983.002.61

## К. Э. УРОВ, А. И. СУМБЕРГ, А. И. ГИНЗБУРГ

# ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СУЗАКСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ТАДЖИКИСТАНА

Нижнеэоценовые горючие сланцы сузакских слоев Узбекской ССР (участки Байсун, Восточный Чандыр, Капали, Култак-Зеварды, Памук, Сангрунтау, Уртабулак) известны уже давно [1—10]. Сузакские сланцы простираются и на территорию Таджикской ССР, но там они располагаются в термобарически активной зоне — орогене Тянь-Шаня, вышележащие алайские отложения отличаются повышенной битуминозностью и нефтегазоносны. Поэтому сравнительный анализ таджикских (в дополнение к исследованному ранее сланцу обнажения Булгари [11]) и узбекских сланцев, фациальные условия накопления которых были, по-видимому, близкими, интересен в аспекте изучения воздействия складкообразовательных процессов на химический состав органического вещества (ОВ) горючих сланцев.

Все образцы исследовавшихся сланцев\* отобраны из обнажений с неглубокой (0,5-1) м) расчисткой в районе Пенджикентского прогиба: разрезов Гарибак (Г) — на правобережье р. Зеравшан в 5 км к северу от г. Пенджикента, Кульяли (К) — в 50 км к юго-востоку от г. Пенджикента (южный борт прогиба) и Лянгар (Л) — на правобережье р. Зеравшан в 5 км от пос. Айни (наиболее удаленный в восточном направлении от узбекского сланценосного бассейна разрез). Гарибакский сланец залегает тремя слоями, каждый мощностью до 60 см, кульялийский — четырьмя слоями по 20-60 см, лянгарский — одним слоем мощностью 40-50 см; вмещающие породы — глины.

Петрографический анализ сланцев проводили в прозрачно-полированных шлифах из мелочи под микроскопом в проходящем и отраженном свете при увеличениях до 1000 раз, а также в ультрафиолетовом падающем свете при увеличениях до 200 раз; в шлифах точечным методом

подсчитаны микрокомпоненты, слагающие кероген.

Битумоиды извлекали из сланцев исчерпывающей экстракцией в аппарате Сокслета последовательно смесью бензола и метилового спирта (3:1) и диэтиловым эфиром, затем экстракты объединяли. Кислотную часть битумоидов выделяли кипящим 0,5 н. раствором гидроокиси калия в этиловом спирте. Дебитуминированные сланцы полукоксовали по ГОСТу 3168—66, фенолы выделяли из полученных смол 10%-ным водным раствором гидроокиси натрия. Нейтральную часть битумоидов и смол полукоксования разделяли на групповые компоненты методом тонкослойной хроматографии по методике [12] на силикагеле, элюент — и-гексан. Выделенные из битумоидов и смол полукоксования группы соединений, а также газообразные продукты термолиза анализировали газохроматографически (кислотные соединения — после метилирования диазометаном) на колонках различной полярности. Инфракрасные спектры снимали на спектрофотометре UR-10 в кюветах из бромистого калия.

Минеральная часть сланцев содержит много кристаллогидратной воды алюмосиликатов, поэтому приведенное в табл. 1 содержание условной

<sup>\*</sup> Образцы представил Ю. А. Яковец, за что авторы выражают ему благодарность.

Показатель	Месторождение				
	Гарибак	Кульяли	Лянгар		
$W^a$	5,8	8,0	6,3		
$A^d$	51,2	77,3	88,6		
$(CO_2)_M^d$	0,2	0,1	0,1		
Условная органическая масса $(100-A^d-(CO_2)_M^d)$	48,6	22,6	11,3		
$C_o^d$	30,7	11,4	4,1		
$egin{array}{c}  ext{C}^d_o \  ext{S}^d_t \end{array}$	2,4	1,8	0,8		
$\mathbf{S}_s^d$	0,2	0,4	0,2		
$N^d$	1,0	0,6	следы		

органической массы лишь весьма приблизительно соответствует действительному содержанию ОВ, а данные элементного анализа по водороду настолько искажены, что рассчитать по ним истинный состав ОВ не представляется возможным. В связи с этим выходы битумоида и смолы полукоксования приводятся в дальнейшем еще и в расчете на относительно точно определяемый органический углерод. В отличие от узбекских сузакских сланцев (здесь и далее, если не указано иначе, для сравнения берется сланец месторождения Капали [9, 10]), содержащих

Таблица 2 Выход и состав битумоидов, %

Месторождение				
Гарибак	Кульяли	Лянгар		
MILTER BURNES	Maria Salara	esimonal qui e l'		
6,31	1,63	0,72		
13,0	7,2	6,4		
20,1	14,3	17,6		
14,0	10,4	13,3		
69,6	72,6	75,6		
8,0	8,7	9,2		
1,2	1,4	0,9		
6,3	5,3	2,3		
14,9	12,0	12,0		
1,38	1,44	1,46		
1,4	2,0	4,2		
		2,8		
1 R 10 10 100 100	THE STATE OF THE PARTY	Managamera		
10,4	14,8	14,2		
87,0	81,3	78.8		
	Гарибак  6,31  13,0 20,1  14,0  69,6 8,0 1,2 6,3 14,9 1,38  1,4 1,2 10,4	Гарибак       Кульяли         6,31       1,63         13,0       7,2         20,1       14,3         14,0       10,4         69,6       72,6         8,0       8,7         1,2       1,4         6,3       5,3         14,9       12,0         1,38       1,44         1,4       2,0         1,2       1,9         10,4       14,8		

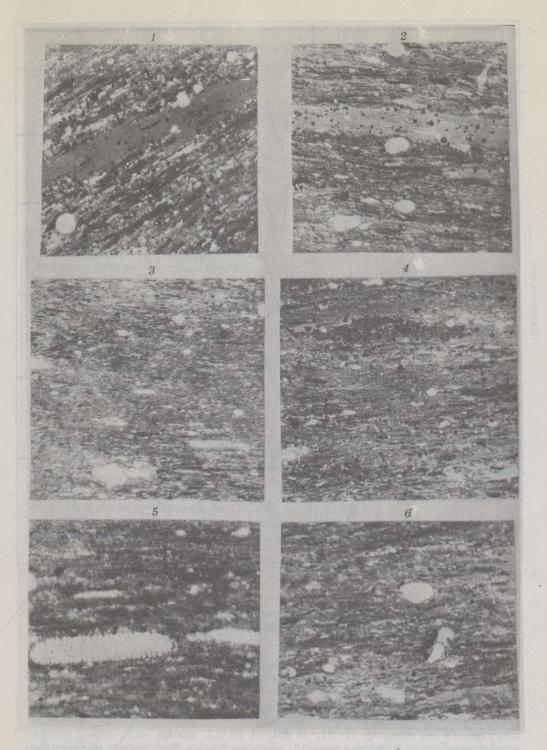


Рис. 1 Микроструктура сузакских горючих сланцев ( $\times 220$ ): 1, 2 — глинистый псевдовитринито-коллоальгинитовый сланец, 3—6 — глинистый коллоальгинитовый сланец (на фото 5 видна водоросль Tasmanales)

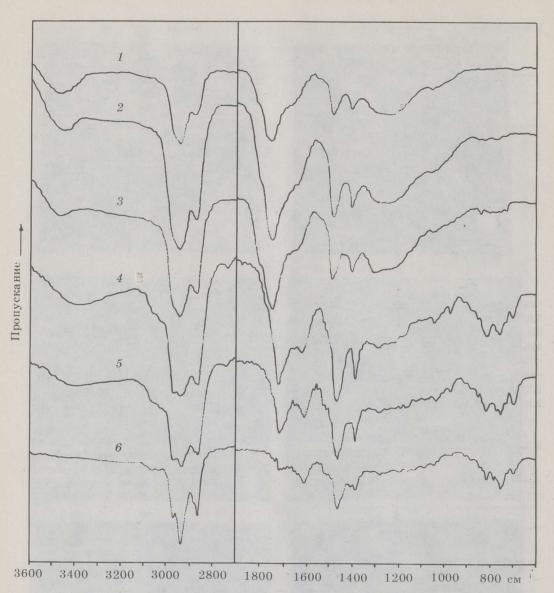


Рис. 2 Инфракрасные спектры битумоидов (1-3) и суммарных смол полукоксования (4-6) горючих сланцев месторождений Гарибак (1,4), Кульяли (2,5) и Лянгар (3,6)

6-15% углекислоты карбонатов, содержание карбонатов в исследовавшихся сланцах ничтожно.

Вещественно-петрографический состав (рис. 1) ОВ всех сланцев характеризуется преобладанием коллоальгинита — желтого слабо люминесцирующего материала (Г 91, К 80, Л 91%), кроме него присутствует псевдовитринит, представленный линзовидными красными нелюминесцирующими включениями (соответственно, 9, 20 и 9%); витринит не обнаружен. Встречаются единичные экземпляры прямоугольных гладких светло-желтых изотропных люминесцирующих тел неустановленной природы, в наибольшем количестве — в лянгарском сланце. В нем же обнаруживаются единичные округлые желтые тела — по-видимому, талломоальгинит. Судя по петрографическим данным, можно предположить, что основным исходным материалом слагающих ОВ микрокомпо-

Показатель	Месторождение			
	Гарибак	Кульяли	Лянгар	
Коэффициент нечетности н-алканов	1,42	1,56	1,25	
Концентрационное отношение $\mu$ -алканы $C_{10}$ — $C_{17}$ : $\mu$ -алканы $C_{18}$ — $C_{23}$	0,74	1,00	0,52	
Содержание изопреноидных алканов				
C <sub>11</sub> —C <sub>20</sub> , %: от общего содержания <i>н</i> -алканов	34,9	36,9	47,2	
от содержания н-алканов С11—С20	58,3	60,7	86,4	
Концентрационное отношение $iC_{20}:iC_{19}$	1,47	1,69	0,85	
Концентрационное отношение изопре- ноидные алканы $C_{11} - C_{18}$ : изопре-				
ноидные алканы С <sub>19</sub> —С <sub>20</sub>	1,28	0,93	0,46	
Коэффициент нечетности н-алканонов	1,15	1,26	1,11	
Концентрационное отношение $\mu$ -алканоны $C_{12}$ — $C_{17}$ : $\mu$ -алканоны $C_{18}$ — $C_{29}$	0,70	0,42	0,22	
Коэффициент четности насыщенных жирных кислот	1,84	1,00	2,18	
Концентрационное отношение жирные кислоты $C_5-C_{15}$ : жирные кислоты $C_{16}-C_{31}$	0,29	2,17	0,10	

нентов были планктонные одноклеточные колониальные водоросли, вероятно из группы желтозеленых (коллоальгинит), и — в подчиненном количестве — фитобентос (псевдовитринит). Стадия углефикации всех исследовавшихся образцов —  $B_3$ , т. е. для горючих сланцев довольно высокая (для сравнения: стадия катагенеза кашпирского сланца —  $B_2$  [13], а ново-дмитровского (УССР) —  $B_1$  [14]).

Основную массу битумоида составляет бензол-метанольный экстракт; диэтиловый эфир, использовавшийся в основном для удаления из слан-

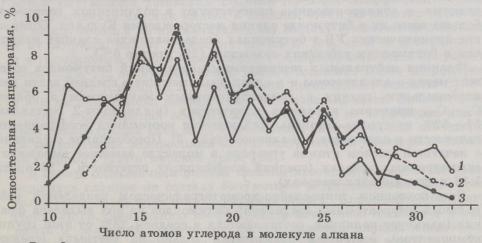


Рис. 3 Распределение n-алканов по длине цепи в битумоидах сланцев месторождений Кульяли (1), Лянгар (2) и Гарибак (3)

ца следов более высококипящих растворителей, дополнительно извлекает очень мало материала (1—3% от суммарного битумоида). Битумоидный коэффициент по углероду (табл. 2) относительно высок для горючих сланцев, по его величине битумоид следовало бы отнести к аллохтонным, или смешанным, однако по химическому составу (высокое содержание гетероатомов и гетероатомных соединений) он характеризуется как автохтонный [15]. Инфракрасные спектры экстрактов (рис. 2) также близки к типичным для сингенетичных битумоидов [16]. По химическому составу исследовавшиеся битумоиды подобны битумоидам узбекских сланцев и в целом отличаются от них лишь более низкой концентрацией углеводородов (УВ), зато заметно различаются между собой по отдельным месторождениям: в ряду Г—К—Л содержание углерода и водорода, атомное отношение Н/С и содержание УВ (в расчете на органический углерод породы 0.52—1,23%) возрастают. Интересно, что, как и в кашпирском сланце [17], концентрация УВ в битумоиде исследовавшихся сланцев повышается с уменьшением содержания ОВ в сланце.

Различия индивидуальных химических составов этих битумоидов также весьма существенны. Для н-алканов битумоидов сузакских сланцев Таджикистана, по сравнению с узбекскими аналогами, характерны (табл. 3, рис. 3) повышенная комиентрация длинноцепочечных парафинов (соотношение содержания и алканов  $C_{10}-C_{17}$  и  $C_{18}-C_{32}$  в битумоидах сланцев месторождения Капали составляет в среднем 1,37) и несколько более высокий коэффициент нечетности (в узбекских сланцах в среднем 1,25). Последнее можно рассматривать как свидетельство более низкой степени превращенности ОВ. Однако величина отношения фитан: пристан исследовавшихся битумоидов меньше, чем в случае сузакских сланцев Узбекистана (в среднем 1,86, а для лянгарского сланца даже меньше единицы), что рассматривается как признак деградированности ОВ [18]. Об этом же свидетельствует более высокая относительная концентрация низших изопреноидов (в битумоидах узбекских сланцев концентрационное отношение изопреноидов до  $C_{18}$  включительно к сумме пристана и фитана составляет в среднем 0,29). Изопреноидные алканы битумоидов как таджикских, так и узбекских сланцев характеризуются концентрационными минимумами при С12, С14 и С17. В экстрактах из сланцев месторождений Кульяли и Лянгар в заметных количествах содержатся также циклические изопреноиды.

Ароматические УВ битумоидов таджикских сланцев представлены, в основном, трехъядерными и более сложными конденсированными, вероятно частично гидрированными, соединениями. Нафталин, его метил, диметил- и этилпроизводные присутствуют в подчиненном количестве, больше всего их в битумоиде сланца месторождения Кульяли. Содержание ароматических УВ в битумоидах исследовавшихся сланцев меньше, чем в битумоидах узбекских сузакских (2% против 6%).

Фракция нейтральных гетероатомных соединений битумоидов содержит метил- $\mu$ -алкилкетоны и  $\mu$ -алканоны, имеющие в средней части цепи карбонильную группу с концентрационным максимумом в области  $C_{17}-C_{21}$ , примерно в равных количествах ( $\mu$ -алканоны- $\mu$ 2 составляют 51—52% от суммы кетонов). Наблюдается корреляция коэффициентов нечетности  $\mu$ -алканонов и  $\mu$ -алканов (табл. 3). Преобладание соединений с нечетным числом атомов углерода в молекуле заметнее выражено в симметричных кетонах (средний коэффициент нечетности 1,23 против 1,13 в метил- $\mu$ -алкилкетонах).

При повторном тонкослойно-хроматографическом разделении нейтральных гетероатомных соединений битумоидов из них выделена фракция (наименее полярная, составляющая в среднем 28% от этой группы компонентов), состоящая практически только из «четных» (средний коэффициент четности 4,4) h-алканов  $C_{10}$ — $C_{22}$  при преобладании  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  и  $C_{18}$  (соответственно 5, 27, 18 и 9% от всех h-алканов). Можно предположить, что указанные парафины образуются из нестабильных

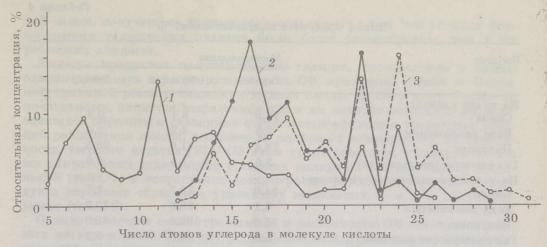


Рис. 4 Распределение насыщенных алифатических кислот нормального строения по длине цепи в битумоидах сланцев месторождений Кульяли (1), Гарибак (2) и Лянгар (3)

кислородсодержащих компонентов битумоида в результате термического воздействия; возможно, возникновению таких лабильных структур благоприятствовала предварительная обработка битумоида щелочью при выделении кислотных соединений. Ранее алканы с преобладанием среди них «четных» были получены при термическом разложении асфальтенов битумоида узбекских сланцев [7]. Образование подобных алканов в процессе термолиза нейтральных кислородных соединений может иметь отношение и к генезису нефтей, характеризующихся преобладанием парафинов с четным числом атомов углерода в цепи, образование которых связывается с радикально-полимеризационными процессами из низкомолекулярных соединений [19], восстановлением спиртов и жирных кислот [20—22], а также β-расщеплением последних в присутствии карбоната кальция [23].

Присутствующие в битумоидах таджикских сланцев насыщенные алифатические кислоты нормального строения (табл. 3, рис. 4) характеризуются умеренным коэффициентом четности и заметным содержанием низших (до С15) кислот. По усредненным показателям они близки к кислотам битумоидов узбекских сланцев (средний коэффициент четности 1,78, отношение низших кислот к высшим 0,45), но заметно различаются между собой, а по индивидуальному составу существенно отличаются и от жирных кислот узбекских сланцев. Так, если в последних, как и в гарибакском сланце, превалируют распространенные в природе кислоты С<sub>16</sub> и С<sub>18</sub>, то кульялийский сланец содержит много деградированных низших гомологов, а в лянгарском преобладают кислоты С22 и С24, в нем же обнаружена непредельная олеиновая кислота. Высокая относительная концентрация жирных кислот С22 и С24 не характерна для морской биопродукции [24], хотя в небольшом количестве они синтезируются диатомовыми водорослями [25] и содержатся в некоторых зообентосных формах [26] и морской траве [25].

В целом, однозначная оценка степени преобразованности ОВ исследовавшихся сланцев по составу битумоидов затруднительна. Так, основываясь на характеристиках алифатических соединений битумоидов (табл. 3), по уменьшению коэффициента нечетности  $\mu$ -алканов и  $\mu$ -алканов и  $\mu$ -алканов и величины отношения фитан : пристан сланцы следовало бы расположить по повышению преобразованности ОВ в ряд  $\mu$ -г-л, тогда как, приняв за критерий уменьшение количества изопреноидных алканов по сравнению с  $\mu$ -алканами и возрастание среди них роли низших

Продукт	Месторождение				
	Гарибак	Кульяли	Лянгар		
На сухой сланец:					
Смола	16,5	3,1	0,3		
Вода разложения	2,5	4,2	2,6		
Полукокс	78,4	91,6	96,5		
Газ+потери (по разности)	2,6	1,1	0,6		
На условную органическую массу:					
Смола	34,0	13,7	2,7		
Вода разложения	5,1	18,6	23,0		
Полукоке /	55,6	62,8	69,0		
Газ+потери (по разности)	5,3	4,9	5,3		
Смола, на органический углерод	53,7	27,2	7,3		

гомологов, получим ряд  $\Pi - K - \Gamma$ , а исходя из уменьшения коэффициента четности жирных кислот и повышения относительного содержания деградированных низших кислот — ряд  $\Pi - \Gamma - K$ .

Очевидно, говоря о степени преобразованности исходного ОВ, целесообразно различать: а) биологическую деградацию, уровень которой определяется распространением гетеротрофных организмов и длиной трофических цепей, б) химическую, заключающуюся в основном во взаимодействии ОВ с растворами и вмещающими породами, и в) физическую, обусловленную прежде всего влиянием повышенной температуры. Можно полагать, что действие этих факторов будет сказываться на составе отдельных групп соединений в битумоидах по-разному, что, вероятно, и наблюдается в данном случае. Разумеется, некоторую роль могли сыграть также региональные различия в составе исходного биологического материала.

Таблица 5 Состав смол полукоксования, %

Показатель	Месторождение				
	Гарибак	Кульяли	Лянгар		
Элементный состав:	THE RESERVE		SAME OF THE		
C	82,0	80,8	83,1		
H	9,7	9,5	9,1		
N	1,2	0,9	1,1		
0+S (по разности)	7,1	8,8	6,7		
Атомное отношение Н/С	1,42	1,41	1,31		
Групповой химический состав: Углеводороды:			-,0-		
неароматические	12,4	33,8	29,2		
ароматические:		HITCHE GIVE SEE	BRITS BOXES		
моноциклические	2,9	4,8	9,7		
конденсированные	40,1	26,1	35,1		
Нейтральные гетеро-		ASSESSED TO STATE	MILES THE		
атомные соединения	40,1	31,9	23,4		
Фенолы	4,5	3,4	2,6		
0.40					

В целом, полученные данные свидетельствуют о том, что условия формирования таджикских сланцев были более разнообразны, чем у их узбекских аналогов.

Выходы продуктов полукоксования сланцев, проведенного с целью охарактеризовать нерастворимую часть ОВ, приведены в табл. 4. Основной причиной резкого снижения выхода смолы на ОВ в ряду  $\Gamma$ —K—J, по-видимому, является возрастание в том же порядке зольности исследовавшихся образцов и связанная с ним интенсификация вторичных реакций разложения смолы, особенно ее полярных компонентов, на поверхности твердого остатка [27]. Об этом свидетельствует убывание в том же направлении содержания в смолах полярных гетероатомных соединений (табл. 5) и возрастание концентрации двуокиси углерода — продукта глубокого термолиза указанных соединений — в газе полукоксования (табл. 6).

Однако в составе смол отражаются и особенности ОВ сланцев отдельных месторождений. Так, нет корреляции между содержанием неароматических и конденсированных ароматических УВ в смолах и содержанием ОВ в сланце (табл. 5); выше отмечалось, что характеризующийся экстремальными концентрациями этих соединений в смоле кульялийский сланец отличается от других также повышенным содержанием псевдовитринита. Кроме того, если величина атомного отношения H/C битумоидов сланцев в ряду  $\Gamma-K-J$  возрастает, то в смолах полукоксования она в этом направлении убывает. Поскольку с повышением содержания минеральных веществ в сланце концентрация УВ в смоле, как правило, возрастает, то уменьшение величины отношения H/C отражает скорее относительное истощение возможностей керогена продуцировать жидкие органические продукты.

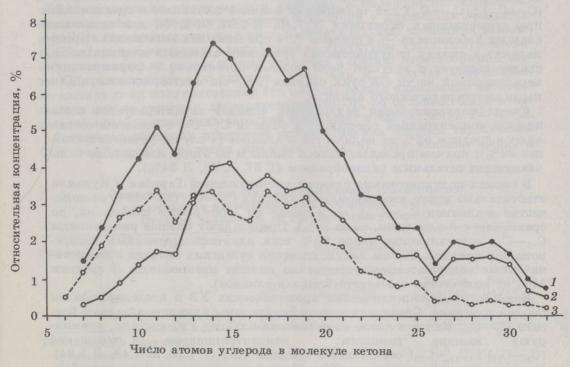


Рис. 5 Распределение насыщенных алифатических кетонов нормального строения по длине цепи в смоле полукоксования сланца месторождения Кульяли: 1 — сумма n-алканонов, 2 — симметричные и близкие к ним n-алканоны, 3 — n-алканоны-2

Место- рождение	Компо	Компонент							
	CO <sub>2</sub>	СО	$\mathbf{H}_2$	$H_2S$	CH <sub>4</sub>	$C_2H_6$	$C_3H_8$	н- С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	
Гари бак	35,6	3,1	14,4	13,8	19,5	5,4	2,1	0,5	
Кульяли	41,9	3,2	19,7	7,5	16,9	4,2	1,2	0,3	
Лянгар	60,5	1,0	6,7	сл.	22,0	3,2	0,6	0,2	

От смолы полукоксования узбекских сузакских сланцев смолы исследовавшихся образцов отличаются повышенным содержанием УВ (соответственно, 55 и 65%), особенно неароматических (в среднем 12 и 25%), хотя в обоих случаях обычно преобладают ароматические. Значительная ароматизированность смол полукоксования (полосы поглощения 730-860 и 3030-3080 см $^{-1}$ ) отражена их инфракрасными спектрами (рис. 2), равно как и уменьшение содержания гетероатомных соединений в смоле в ряду  $\Gamma$ —K—J (валентные колебания карбонильных групп при 1720 см $^{-1}$  и гидроксильных групп в области 3300-3500 см $^{-1}$ ).

 $\mu$ -Алканы смол полукоксования таджикских сузакских сланцев отличаются от узбекских повышенным коэффициентом нечетности (в первых в среднем 1,07, во вторых 1,00), причем в случае исследовавшихся сланцев этот показатель меняется в широком интервале ( $\Gamma$  1,22, K 1,03,  $\Pi$  0,95), а для узбекских аналогов он относительно постоянен (от 0,98 до 1,04). Величина концентрационного отношения  $\mu$ -алканов ( $C_6-C_{17}$ ): ( $C_{18}-C_{31}$ ) для таджикских сланцев составляет в среднем 4,32 при существенных вариациях ( $\Gamma$  7,40, K 2,97,  $\Pi$  2,60), для сузакских сланцев Узбекистана — в среднем 2,94 при меньших колебаниях. Преобладание в смолах полукоксования сузакских сланцев  $\mu$ -алканов до  $C_{17}$  свидетельствует о ведущей роли водных организмов в формировании нерастворимой части ОВ этих сланцев [24], что подтверждается и данными петрографического анализа.

Смола полукоксования таджикских сланцев характеризуется повышенной концентрацией олефинов: в области  $C_6$ — $C_{20}$   $\mu$ -1-алкены составляют в среднем 52% от количества  $\mu$ -алканов (в случае узбекских сланцев 38%); причем исследовавшиеся смолы и по этому показателю отличаются значительным разнообразием ( $\Gamma$  67,  $\kappa$  56,  $\kappa$  34%).

В смолах полукоксования сланцев месторождений Гарибак и Кульяли относительно много изопреноидных алканов  $C_{10}-C_{20}$  (25—26% от количества  $\mu$ -алканов  $C_{10}-C_{20}$ ), но в смоле из лянгарского сланца их, по сравнению с  $\mu$ -алканами, мало (6%). Преобладают низшие изопреноиды  $C_{10}-C_{18}$ , составляющие около 85% всех идентифицированных изопреноидных алканов. Смолы полукоксования сузакских сланцев Узбекистана также содержат преимущественно низшие изопреноиды (в среднем 17% от количества соответствующих  $\mu$ -алканов).

Количество моноциклических ароматических УВ в исследовавшихся смолах невелико. Среди них идентифицированы алкилпроизводные бензола  $C_9-C_{30}$ . Как и в смоле из сузакских сланцев Узбекистана, доминируют низшие гомологи: концентрационное отношение  $(C_9-C_{17}):(C_{18}-C_{30})$  составляет в среднем 1,94 (Г 1,16, К 1,43, Л 3,24). Коэффициент нечетности соединений этой группы во всех случаях ближек единице.

Конденсированных ароматических УВ в исследовавшихся смолах в несколько раз больше, чем алкилпроизводных бензола (табл. 5). Состав этой группы соединений довольно обычен для сланцевых смол: нафта-

SORY OF ALL OFFICE PROPERTY AND ASSESSMENT						$C_nH_{2n+2}C_1$		
$C_2H_4$	$C_3H_6$	+430-	бутен-	<i>цис</i> - бутен- -2	$C_nH_{2n}$	$(C_2+C_3+C_4)$		
2,6	1,7	0,6	0,3	0,3	5,02	1,43		
2,7	1,4	0,5	0,2	0,2	4,54	1,56		
4,1	0,9	0,4	0,2	- 110	4,68	2,24		
	2,6 2,7	2,6 1,7 2,7 1,4	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		

лин, флуорен, антрацен, фенантрен и их алкилпроизводные. Фенолы содержатся в небольшом количестве, различаются по химическому составу несущественно и представлены преимущественно одноатомными фенолами гомологических рядов гидроксибензола и нафтолов.

Из нейтральных кислородсодержащих соединений смол полукоксования таджикских сланцев идентифицированы метил-n-алкилкетоны, этил-n-алкилкетоны (в небольшом количестве) и n-алканоны с карбонильной группой в средней части цепи. Как и в парафинах и алкилпроизводных бензола, превалируют низкокипящие кетоны: концентрационное отношение n-алканонов (n-Сn-Сn-С): (n-Сn-С) составляет в среднем 2,2 (n-2,46, n-2,43, n-2,62). Коэффициент нечетности кетонов близок к единице (n-1,04, n-1,10, n-1,098). Как и у многих других сланцевых смол, в низкокипящей области преобладают метил-n-алкилкетоны, а начиная с n-Сn-С симметричные и близкие к ним алканоны (рис. 5).

По распределению *н*-алканов, алкилироизводных бензола и алифатических кетонов по числу атомов углерода в молекуле исследованные смолы подобны, что свидетельствует о наличии у них общих предшественников (биогенных жирных кислот). Значительные колебания показателей, характеризующих алифатические структуры смол полукоксования, указывают на определенные различия в составе нерастворимой части ОВ рассматриваемых сланцев. Хотя, как и в случае битумоидов, по составу смол полукоксования эти сланцы нельзя однозначно расположить в ряд по степеням деградированности ОВ, по большей части показателей преобразованность керогена возрастает в направлении Г—К—Л.

Состав газообразных продуктов полукоксования сланцев Таджикской ССР колеблется в широких пределах (табл. 6). Как указано выше, а

Таблица 7

## Фактическое и потенциальное содержание углеводородов в таджикских и узбекских инжнеэоценовых сланцах (средние данные, % на органический углерод)

Углеводороды	Месторождения			
	Гарибак, Кульяли и Лянгар (ТаджССР)	Восточный Чандыр, Капали, Култак- Зеварды, Памук и Уртабулак (УзбССР) (по данным [7,9,10])		
Углеводороды битумоида:		281-721		
суммарные	0,8	2,5		
неароматические	0,4	1,5		
Углеводороды смолы полукоксования:				
суммарные	17,6	18,4		
неароматические	6,0	5,8		
		The Court of the Court of the		

также в [10], это в значительной мере обусловлено различным содержанием ОВ в сланце. Так, при снижении выхода смолы выход газообразных продуктов увеличивается (Г 8,5, К 9,4, Л 14,6% на органический углерод), а суммарное содержание двуокиси и окиси углерода в газе возрастает. Газ полукоксования исследованных сланцев отличается от образующегося из сланцев Узбекистана повышенной непредельностью углеводородной части (объемное отношение предельных УВ к непредельным составляет в первом случае в среднем 4,7, во втором 8,2), но средняя величина отношения метан: УВ С2-С4 одинакова для газов из

сланца обоих регионов. Чтобы получить представление о степени преобразованности ОВ таджикских и узбекских сланцев относительно генерации УВ, рассмотрим табл. 7, где приведены данные о содержании несвязанных УВ битумоидов и потенциальных ресурсах УВ, освобождающихся из нерастворимой части ОВ при термолизе, в том числе отдельно по неароматическим, выход которых на ОВ при термической деструкции почти не зависит от зольности образца. Хотя потенциальные возможности керогена указанных сланцев продуцировать УВ практически равны, их запасы в битумоиде исследовавшихся сланцев Таджикской ССР меньше, что, по-видимому, обусловлено потерей битумоидом части УВ, в чем определенную роль могли сыграть и явления гипергенеза. Несколько особняком стоит лянгарский сланец, ОВ которого имеет признаки более глубокой деградированности (ресурсы УВ в битумоиде 1,2, в керогене 5,4% на органический углерод, концентрация изопреноидных структур в нерастворимой части ОВ низкая, в битумоиде повышенная, что характерно для определенной стадии катагенеза осадочного ОВ [22, 28], коэффициент нечетности н-алканов и алифатических кетонов в битумоиде и смоле полукоксования наиболее низкий и др.).

Итак, с одной стороны, по химическому составу ОВ таджикские сузакские сланцы отличаются от узбекских, а с другой — существенно различаются и между собой. Скорее всего, эти различия — результат орогенетических процессов, протекавших в районе их залегания и обусловивших разнообразие факторов, которые воздействовали на ОВ сланцев в

течение их геологической истории.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Добрянский А. Ф. Горючие сланцы СССР. Л., 1947.

2. 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, с. 29—38. 3. Клесмент И. Р., Касберг А. Ф., Салусте С. Я., Эйзен О. Г., Фомина А. С.

Сравнительная характеристика смол полукоксования сланцев некоторых

- месторождений СССР. Химия тв. топлива, 1969, № 2, 67—73. 4. 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.
- 5. Волков Т. М., Ефимов В. М., Петухов Е. Ф. Изучение и промышленное использование горючих сланцев. — Химия тв. топлива, 1977, № 3, 157-163.
- 6. Ефимов В. М., Дойлов С. К., Кундель Х. А., Соо М. О., Пурре Н. А. Сравнительная характеристика и опытная переработка горючих сланцев различных месторождений. — В кн.: Проблемы полукоксования кускового горючего сланца. Таллин, 1978, с. 27-51. (Тр. / НИИсланцев; Вып. 22).

7. 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 иско-паемых осадков. М., 1978, с. 133—140.

8. Светозарский Е. А. Оценка металлоносности (Мо) нижнеэоценовых горючих сланцев Западного Узбекистана по геофизическим данным и геолого-структурная интерпретация выделенных полей. — В кн.: III Всесоюз. совещ. «Геохимия горючих сланцев»: Тез. докл. Таллин, 1982, с. 154—156.

9. Уров К. Э., Светозарский Е. А., Высоцкая В. В. Сузакские горючие сланцы Узбекистана: вертикальные вариации в составе битумоидов. — Изв.

АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 2, 79—86.

 Высоцкая В. В., Уров К. Э., Светозарский Е. А. Полукоксование пластоводифференцированных проб нижнеэоценового горючего сланца Узбекистана. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 1 (в печати).

11. *Клесмент И. Р., Риккен Ю. Т., Уров К. Э., Яковец Ю. А.* Состав органического вещества булгаринского горючего сланца. — Изв. АН ТаджССР.

Отд. физ.-мат. и геол.-хим. н., 1977, № 3 (65), 58—64.

Klesment I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, N 2, 705—713.

Гинзбург А. И., Явхута Г. В. Новые данные по характеристике горючих сланцев Волжского бассейна. — Химия тв. топлива, 1969, № 6, 50—59.
 Гинзбург А. И., Летушова И. А. Опыт применения химико-петрографиче-

- 14. Гинзбург А. И., Летушова И. А. Опыт применения химико-петрографических методов исследования горючих сланцев на примере Ново-Дмитровского месторождения Украины. Литол. и полезн. ископаемые, 1976, № 4, 63—74.
- 15. Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Л., 1962.
- Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Л., 1969.
   Уров К. Э., Клесмент И. Р., Риккен Ю. Т., Мяги Э. Э. Об органическом веществе горючего сланца Кашпирского месторождения. Химия тв. топ-
- лива, 1976, № 2, 63—69.

  18. *Шляхов А. Ф., Волкова Л. Г.* Стереохимия изопреноидных алканов и возможные пути их образования в осадочных породах. Геохимия, 1977, № 9, 1418—1423.
- Бескровный Н. С., Кудрявцева Т. П. Преобладание четных н-алканов в нефтях как критерий радикально-полимеризационных процессов их генерации. — Докл. АН СССР, 1977, 234, № 6, 1448—1451.
- Ishiwatari R., Ishiwatari M., Rohrback B. G., Kaplan J. R. Thermal alteration experiments on organic matter from recent marine sediments in relation to petroleum genesis. Geochim. cosmochim. acta, 1977, 41, 815—828.
- Simoneit B. R. T. Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. Там же, 463—476.
- 22. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М., 1981.
- 23. Shimoyama A., Johns W. D. Formation of alkanes from fatty acids in the presence of CaCO<sub>3</sub>. Geochim. cosmochim. acta, 1972, 36, 87—91.
- 24. Mathews R. T., Igual X. P., Jackson K. S., Johns R. B. Hydrocarbons and fatty acids in the Evergreen Shale, Surat Basin, Queensland, Australia. Там же, 885—896.
- 25. Volkman J. K., Johns R. B., Gillan F. T., Perry G. J. Microbial lipids of an intertidal sediment. I. Fatty acids and hydrocarbons. Geochim. cosmochim. acta, 1980, 44, 1133—1143.
- Farrington J. W., Quinn J. G. Biochemistry of fatty acids in Recent sediments from Narragansett Bay, Rhode Island. Geochim. cosmochim. acta, 1973, 37, 259—268.
- Urov K. Thermal decomposition of kerogens. Mechanism and analytical application. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 1980, 1, N 4, 323—338.
- 28. Albrecht P., Vanderbroucke M., Mandengué M. Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon). I. Evolution of the extractable organic matter and the formation of petroleum. Geochim. cosmochim. acta, 1976, 40, 791—799.

Институт химии Академии наук Эстонской ССР г. Таллин Поступила в редакцию 14. 11. 1983

Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт им. А. П. Карпинского (ВСЕГЕИ) г. Ленинград

## PETROGRAPHICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF SUZAK OIL SHALES OF TADJIKISTAN

Bitumens and thermal decomposition products of the Lower Eocene oil shales of Tadjikistan differ from the Suzak shales of Uzbekistan and between themselves in their chemical composition probably due to the tectonic activity in the region. For instance, the potential capacity of kerogen of the Lyangar deposit shale for producing hydrocarbons with thermolysis is 3—5 times lower than that of the other shales investigated.

When evaluating the degree of transformation of oil shale organic matter it is essential to analyze separately biological, chemical and physical factors because

of their specific effects on the fossil organic material composition.

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

A. P. Karpinsky Research Institute of Geology Leningrad