

К. Э. УРОВ, А. И. СУМБЕРГ, Х. Я. ТАМВЕЛИУС

**КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ПОКАЗАТЕЛЯМИ СОСТАВА И СВОЙСТВ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМОЛИЗА**  
**1. ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ СЛАНЦЕВ**

K. UROV, A. SUMBERG, H. TAMVELIUS

**CORRELATIONS BETWEEN THE INDICES OF COMPOSITION AND PROPERTIES OF OIL SHALES AND THEIR THERMAL DECOMPOSITION PRODUCTS**  
**1. COMPONENTS OF OIL SHALES**

В ходе создания банка данных о составе и свойствах горючих сланцев нами на основе литературных источников и результатов собственных исследований были систематизированы сведения о вещественном составе горючих сланцев и близких к ним пород 100 месторождений и проявлений и их разновидностей, а также о выходе продуктов полукоксования, их составе и свойствах [1]. В настоящей серии статей приводятся результаты статистической обработки указанного массива данных, проведенной с целью установления зависимостей между отдельными показателями горючих сланцев и продуктов их термической переработки, и анализируются наиболее существенные из них.

По соответствующей программе находили парные корреляции между выбранными показателями и регрессионные уравнения, в большинстве случаев в виде линейных зависимостей\*, а также определяли критические значения коэффициентов корреляции ( $R_{kr}$ ) при различном уровне доверительной вероятности по формуле

$$R_{kr} = \sqrt{\frac{t^2}{F + t^2}},$$

где  $t$  — критерий Стьюдента,  $F$  — число степеней свободы (для парной корреляции  $F = n - 2$ , где  $n$  — число пар данных, взятых за основу расчета при характеристике взаимосвязи двух показателей).

В некоторых случаях для более точного определения характера зависимости между двумя параметрами расчет проводили с использованием более широкого набора заданных форм уравнений, включая логарифмические, экспоненциальные и др. (всего до 15 видов).

Разумеется, здесь нецелесообразно и невозможно подробнее анализировать все полученные зависимости (всего около 8000 регрессионных уравнений). Из рассмотрения были исключены: 1) подавляющая часть зависимостей, коэффициент корреляции в которых ниже критического значения при уровне доверительной вероятности  $P = 0,90$ ; 2) как правило, те зависимости, существование которых общеизвестно и понятно (например, отрицательная связь зольности сланца с содержанием в нем керогена, положительная корреляция плотности смолы полукоксования с содержанием в ней гетероатомов и масса других). В некоторых представляющих интерес случаях анализируются зависимости, коэффициенты корреляции для которых в таблицах не при-

\*Часть расчетов на ЭВМ проведена Р. Э. Сиренди.



ведены (вследствие малой информативности преобладающей части соответствующей таблицы).

**Принятые в работе обозначения:**

- $n$  — число пар исходных данных;  
 $R$  — коэффициент корреляции;  
 $s$  — стандартное отклонение;  
 $P$  — уровень доверительной вероятности;  
 $W^a$  — аналитическая влага сланца, %.

На сухой сланец, %:

- $A^d$  — зольность;  
 $(CO_2)_M^d$  — содержание углекислоты карбонатов;  
 $(OM)^d$  — условная органическая масса,  $(OM)^d = 100 - A^d - (CO_2)_M^d$ ;  
 $S_t^d$  — содержание общей серы;  
 $S_s^d$  — содержание сульфидной серы;  
 $S_{SO_4}^d$  — содержание сульфатной серы.

$SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $SO_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  — содержание соответствующего оксида в золе сланца, %;

$C^o$ ,  $H^o$ ,  $S^o$ ,  $N^o$ ,  $O^o$  — содержание соответствующего элемента в органическом веществе сланца, %;

$(H/C)^o$  — атомное отношение водорода к углероду в керогене;

$B^d$  — выход битумоида на сухой сланец, %;

$V^o$  — выход битумоида на органическое вещество, %;

$C^B$ ,  $H^B$ ,  $S^B$ ,  $N^B$ ,  $O^B$  — содержание соответствующего элемента в битумоиде, %;

$(H/C)^B$  — атомное отношение водорода к углероду в битумоиде;

$Al^B$ ,  $Ar^B$ ,  $Het^B$ ,  $Ac^B$  — содержание в битумоиде соответственно неароматических (алифатических и нафтеновых) углеводородов, ароматических углеводородов, гетероатомных (O-, S-, N-) соединений и кислотных соединений, %.

Некоторые дополнительные обозначения, приведенные в тексте, будут расшифровываться по мере их использования.

В таблице 1.1 приведены коэффициенты корреляции между данными технического анализа сланцев, содержанием в них различных форм серы и показателями состава золы. Из полученных зависимостей рассмотрим более подробно следующие.

Аналитическая влага сланца ассоциируется преимущественно с его органическим веществом:

$$W^a = 0,046(OM)^d + 2,13 \quad (n = 66; R = 0,356; s = 2,28), \quad (1.1)$$

особенно с кислородсодержащими группировками керогена (см. ур. (1.32)).

С керогеном положительно коррелирует также общая сернистость сланца:

$$S_t^d = 1,83(OM)^d + 2,00 \quad (n = 89; R = 0,149; s = 2,14), \quad (1.2)$$

обогащение же этого каустобиолита минеральными компонентами не способствует его осернению:

$$S_t^d = -2,73A^d + 4,29 \quad (n = 89; R = -0,208; s = 2,11). \quad (1.3)$$

Действительно, процессы сульфатредукции непосредственно связаны с органическим веществом осадка.

Таблица 1.1. Коэффициенты корреляции между показателями технического анализа сланцев, содержанием в них разновидностей серы и составом золы  
Table 1.1. Correlation coefficients between the indices of technical analysis of oil shales, varieties of sulphur compounds in them and ash composition

$A^d$	$(CO_2)_M^d$	$(OM)^d$	$S_t^d$	$S_g^d$	$S_{SO_4}^d$	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O
$W^a$	-0,26*				0,29	0,09	0,16	0,35	-0,14	-0,38*	0,35	-0,34
$A^d$	-0,09	0,36**	-0,01	-0,22	0,08	0,18	0,12	-0,08	-0,20	0,00	-0,04	0,22
	$(CO_2)_M^d$	-0,91**	-0,21*	-0,12	-0,47**	-0,74**	-0,61**	-0,40**	0,79**	0,34**	0,20	-0,37**
		0,15	0,30	0,13	0,23	0,20	0,20	0,27*	-0,24	-0,18	-0,07	0,04
			$S_t^d$	0,43	-0,29*	-0,35*	0,14	0,14	0,24	-0,03	0,42**	0,27
				0,76**	0,50*	-0,02	-0,26	-0,14	-0,08	-0,27	0,09	0,11
				$S_g^d$	$S_{SO_4}^d$	0,53	-0,02	-0,54	-0,51	-0,50	-0,14	0,08
						SiO <sub>2</sub>	0,40**	0,06	-0,87**	-0,21	-0,34	0,28
							Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,33**	-0,61**	-0,28*	-0,34*	0,08
								Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,21	-0,10	0,14	-0,17
									CaO	0,14	0,35**	-0,33
										MgO	-0,04	0,21
											SO <sub>3</sub>	0,14

Примечание. Коэффициенты корреляции, превышающие критические значения при доверительной вероятности  $P = 0,90$  набраны курсивом, при  $P = 0,95$  отмечены также звездочкой, при  $P = 0,99$  — двумя звездочками.

Correlation coefficients exceeding the critical values at the confidence probability  $P = 0,90$  are in italics, those at  $P = 0,95$  are designated with an asterisk and those with  $P = 0,99$  with two asterisks.



С органическим материалом, очевидно, связано также формирование пирита:

$$S_s^d = 0,023(OM)^d + 0,69 \quad (n = 34; R = 0,303; s = 1,15); \quad (1.4)$$

$$Fe_2O_3 = 0,070(OM)^d + 5,23 \quad (n = 52; R = 0,273; s = 3,58). \quad (1.5)$$

Что касается зависимости содержания керогена в сланце от состава его минеральной части, то, несмотря на известный пример высококарбонатного и в то же время богатого органическим веществом кукуерсита, статистически карбонаты не ассоциируются с высоким содержанием керогена в породе:

$$(OM)^d = -0,80(CO_2)_M^d + 34,89 \quad (n = 98; R = -0,342; s = 16,28); \quad (1.6)$$

$$(OM)^d = -0,21 CaO + 30,63 \quad (n = 62; R = -0,235; s = 13,80). \quad (1.7)$$

О нетипичности кукуерсита говорит также тенденция с возрастанием общей сернистости сланца по мере обогащения его минеральной части карбонатами и уменьшения роли алюмосиликатов:

$$S_s^d = 3,26 CaO + 2,05 \quad (n = 54; R = 0,235; s = 2,13); \quad (1.8)$$

$$S_s^d = -3,92 SiO_2 + 4,50 \quad (n = 53; R = -0,291; s = 2,12); \quad (1.97)$$

$$S_s^d = -0,098 Al_2O_3 + 3,99 \quad (n = 46; R = -0,353; s = 2,07). \quad (1.10)$$

Сульфатная сера, наоборот, преимущественно связана с силикатами:

$$S_{SO_4}^d = 0,014 SiO_2 - 0,37 \quad (n = 13; R = 0,529; s = 0,30); \quad (1.11)$$

$$S_{SO_4}^d = -0,029 (CO_2)_M^d + 0,65 \quad (n = 20; R = -0,474; s = 0,37); \quad (1.12)$$

$$S_{SO_4}^d = -0,013 CaO + 0,52 \quad (n = 13; R = -0,513; s = 0,31). \quad (1.13)$$

Из прочих связей неорганических компонентов сланцев следует отметить положительную корреляцию щелочных металлов с кварцем

$$(K_2O + Na_2O) = 0,11 Qu + 1,72 \quad (n = 34; R = 0,633; s = 1,93), \quad (1.14)$$

где  $Qu$  — содержание кварца в минеральной части сланца (%), их отрицательную связь с карбонатами:

$$(K_2O + Na_2O) = -0,10 (CO_2)_M^d + 4,43 \quad (n = 34; R = -0,368; s = 2,22); \quad (1.15)$$

$$(K_2O + Na_2O) = -0,049 CaO + 4,38 \quad (n = 34; R = -0,329; s = 2,25), \quad (1.16)$$

а также сильную ассоциированность молибдена и ванадия:

$$Mo = 0,47 V + 10,71 \quad (n = 18; R = 0,957; s = 147,0; P > 0,99), \quad (1.17)$$

где  $Mo$  и  $V$  — содержание соответствующего элемента в сланце (г/т).

Таблица 1.2. Коэффициенты корреляции между данными элементного состава керогена и общими показателями состава сланца  
Table 1.2. Correlation coefficients between the indices of oil shales and their kerogen ultimate analysis

	C°	H°	S°	N°	O°	(H/C)°
W <sup>a</sup>	-0,33**	-0,21	0,00	-0,13	0,40**	-0,03
A <sup>d</sup>	-0,25*	-0,08	-0,02	0,32**	0,21	0,11
(CO <sub>2</sub> ) <sub>M</sub> <sup>d</sup>	-0,17	-0,07	-0,28*	-0,02	-0,27*	-0,06
(OM) <sup>d</sup>	0,18	0,04	-0,08	-0,31**	-0,11	-0,09
S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	-0,23*	-0,38**	-0,58**	-0,08	0,10	-0,26*
S <sub>s</sub> <sup>d</sup>	-0,10	-0,32	0,22	0,15	0,05	-0,39*
S <sub>SO<sub>4</sub></sub> <sup>d</sup>	-0,29	-0,49*	0,18	0,00	0,32	-0,42
SiO <sub>2</sub>	0,05	-0,14	-0,47**	-0,10	0,09	-0,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,22	0,19	-0,33*	0,00	0,34*	0,35*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,28	-0,05	0,10	0,10	0,27	0,15
CaO	0,15	0,17	0,39**	-0,12	-0,28	0,03
MgO	0,20	0,31*	-0,07	0,11	-0,27	0,17
SO <sub>3</sub>	-0,19	-0,14	0,45**	-0,02	0,02	-0,03
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	-0,09	-0,16	-0,04	0,27	0,08	-0,12

См. примечание к табл. 1.1.

See the note in table 1.1.

Интерес представляет также характер связи элементного состава керогена с составом вмещающих его веществ (табл. 1.2).

Так, возрастание содержания серы в сланце сопровождается снижением содержания в керогене не только водорода (сера действует на органические соединения дегидрирующе), но и углерода:

$$H^{\circ} = -0,24 S_t^d + 8,93 \quad (n = 77; R = -0,375; s = 1,27); \quad (1.18)$$

$$C^{\circ} = -0,75 S_t^d + 71,40 \quad (n = 77; R = -0,227; s = 6,94). \quad (1.19)$$

При этом связь серы с кислородом и азотом слабая (табл. 1.3), и пути включения этих гетероэлементов в структуру органического вещества сланцев, по-видимому, относительно автономны.

Азот, как и сера, отрицательно коррелирует с водородом керогена:

$$H^{\circ} = -0,51 N^{\circ} + 9,37 \quad (n = 76; R = -0,285; s = 1,32). \quad (1.20)$$

Величина атомного отношения H/C керогена мало зависит от содержания в нем гетероэлементов; наиболее заметно влияние азота:

$$(H/C)^{\circ} = -0,056 H^{\circ} + 1,56 \quad (n = 76; R = -0,189; s = 0,22). \quad (1.21)$$

Включению азота в структуру керогена благоприятствует обогащение осадка минеральными компонентами:

$$N^{\circ} = 0,015 A^d + 0,92 \quad (n = 76; R = 0,323; s = 0,72), \quad (1.22)$$

высокая же концентрация органического вещества не способствует инкорпорации в него этого элемента:

$$N^{\circ} = -0,014 (OM)^d + 2,25 \quad (n = 76; R = -0,314; s = 0,73). \quad (1.23)$$

Действительно, при глубокой, многоступенчатой биологической фильтрации исходного органического материала можно ожидать как уменьшения относительного количества органического вещества в осадке, так и его обогащения азотом микробиологического происхождения.



Таблица 1.3. Коэффициенты корреляции между показателями элементного состава керогена

Table 1.3. Correlation coefficients between the indices of kerogens ultimate analysis

	H <sup>o</sup>	S <sup>o</sup>	N <sup>o</sup>	O <sup>o</sup>	(H/C) <sup>o</sup>
C <sup>o</sup>	0,45**	-0,42**	-0,17	-0,94**	-0,22
H <sup>o</sup>		-0,29*	-0,29*	-0,45**	0,77**
		S <sup>o</sup>	0,04	0,14	-0,03
			N <sup>o</sup>	0,00	-0,19
				O <sup>o</sup>	0,20

См. примечание к табл. 1.1.

See the note in table 1.1.

Включение серы в структуру керогена, в отличие от азота, связано не столько с количеством минеральных веществ в осадке, сколько с их составом, а именно с содержанием карбонатов:

$$S^o = 0,12 (CO_2)_M^d + 2,80 \quad (n = 65; R = 0,280; s = 2,41); \quad (1.24)$$

$$S^o = 0,067 CaO + 2,73 \quad (n = 47; R = 0,392; s = 2,40). \quad (1.25)$$

Несколько более тесную корреляцию между сернистостью керогена и содержанием в сланце углекислоты карбонатов получим, используя логарифмический вид зависимости:

$$S^o = 0,55 \lg (CO_2)_M^d + 3,41 \quad (n = 65; R = 0,332; s = 2,37; P > 0,99). \quad (1.26)$$

Здесь следует отметить, что связь S<sup>o</sup> с MgO отрицательная (табл. 1.2); по-видимому, обстановка аккумуляции соединений кальция и магния в осадке существенно различна.

Как и следует ожидать из уравнений (1.24)–(1.26), следующие корреляции отрицательные:

$$S^o = -0,082 SiO_2 + 8,00 \quad (n = 46; R = -0,470; s = 2,32); \quad (1.27)$$

$$S^o = -0,12 Al_2O_3 + 5,51 \quad (n = 41; R = -0,334; s = 2,53). \quad (1.28)$$

Степень карбонатности минеральной матрицы сланца связана также с содержанием в керогене кислорода:

$$O^o = -0,33 (CO_2)_M^d + 17,76 \quad (n = 61; R = -0,274; s = 6,95); \quad (1.29)$$

$$O^o = -0,16 CaO + 16,82 \quad (n = 44; R = -0,276; s = 6,67); \quad (1.30)$$

$$O^o = -0,90 MgO + 16,94 \quad (n = 42; R = -0,269; s = 6,35). \quad (1.31)$$

Таким образом, возрастание содержания карбонатов в минеральной части сланцев сопровождается обогащением их керогена серой и уменьшением содержания в нем кислорода.

Концентрация кислорода в керогене положительно коррелирует также с аналитической (равновесной) влажностью сланца:

$$O^o = 1,07 W^a + 12,03 \quad (n = 41; R = 0,403; s = 6,26); \quad (1.32)$$

$$O^o = 8,05 \lg W^a + 12,41 \quad (n = 41; R = 0,440; s = 6,14; P > 0,99) \quad (1.33)$$

Таблица 1.4. Коэффициенты корреляции между данными о выходе и составе битуменов и показателями состава исходных сланцев

Table 1.4. Correlation coefficients between the indices of oil shales and their bitumens

	$B^d$	$B^o$	$C^b$	$H^b$	$S^b$	$N^b$	$O^b$	$(H/C)^b$	$A^f$	$Ar^b$	$He^b$	$Ac^b$
$W^a$	0,15	-0,04	-0,18	0,06	0,43	-0,06	0,07	0,18	-0,26	-0,33	0,21	0,34
$A^d$	-0,44**	0,10	0,01	-0,21	-0,02	0,15	-0,14	-0,26	0,03	0,17	-0,14	0,01
$(CO_2)^d$	-0,07	0,22	-0,02	-0,19	0,02	0,22	0,02	-0,22	-0,14	0,04	0,06	-0,45*
$(OM)^d$	0,45**	-0,18	-0,02	0,26	0,02	-0,22	0,12	0,33*	0,03	-0,18	0,11	0,20
$Si^d$	0,18	0,05	-0,42*	-0,35*	0,65**	0,31	0,45*	-0,13	0,06	0,11	-0,12	0,37
$S^d$	0,06	0,00	-0,43	-0,33	0,14	0,55*	0,26	-0,15	0,40	-0,61**	-0,56**	0,21
$SSO_4$	-0,18	-0,14	-0,07	-0,41	0,14	0,42	0,14	-0,58	0,45	0,55	0,52	0,44
$C^o$	0,15	0,17	0,25	0,56**	-0,58**	-0,36*	-0,39	0,52**	0,18	0,08	-0,08	0,39
$H^o$	-0,34*	-0,45**	0,25	0,72**	-0,46*	-0,58**	-0,38	0,72**	0,16	-0,09	0,00	-0,41
$S^o$	-0,09	-0,08	-0,39	-0,45*	0,65**	0,44*	0,38	-0,29	-0,26	0,06	0,15	0,40
$N^o$	0,07	0,40**	0,17	0,27	-0,17	0,58**	0,11	0,18	0,15	0,15	-0,21	-0,04
$O^o$	0,25	0,25	-0,31	-0,45*	0,42	0,23	0,21	-0,39	-0,11	-0,05	-0,01	0,28
$(H/C)^o$	-0,36**	-0,49**	0,17	0,56**	-0,18	-0,52**	-0,25	0,57**	0,10	-0,15	0,03	-0,29
$SiO_2$	0,02	0,11	0,21	0,00	-0,72*	-0,25	-0,28	-0,19	0,24	0,40	-0,34	-0,06
$Al_2O_3$	-0,07	-0,34	-0,18	-0,17	0,04	0,09	0,37	-0,17	0,09	-0,18	0,03	0,25
$Fe_2O_3$	0,14	-0,13	-0,41	-0,11	-0,22	-0,12	0,31	0,20	-0,54*	-0,59*	0,62**	-0,14
$CaO$	-0,05	0,05	-0,22	0,10	0,85**	0,10	0,24	0,19	0,37	0,32	0,38	-0,17
$MgO$	-0,01	0,00	0,27	0,32	-0,20	0,05	-0,13	0,11	-0,13	-0,39	0,36	-0,17
$SO_3$	0,29	0,06	0,06	0,11	0,51	0,40	0,03	0,11	-0,06	-0,25	0,21	0,14
$K_2O + Na_2O$	-0,05	-0,18	-0,08	-0,06	-0,07	0,00	0,46	0,06	0,30	-0,07	-0,17	0,35

См. примечание к табл. 1.1.  
See the note in Table 1.1.



Особо следует рассмотреть вопрос о связи битумоидов (растворимой в органических растворителях части органического вещества сланцев) с другими показателями этого вида каустобиолитов (табл. 1.4). Вопрос о битумоидах органогенных пород имеет непосредственное отношение к проблеме нефтеобразования, количество и химический состав битумоидов сланцев определяются комплексом процессов их наследования от исходного биологического материала, новообразования в ходе катагенеза и миграции (эмиграции и, реже, иммиграции).

Хотя и на невысоком уровне доверительной вероятности ( $P > 0,80$ ), все же прослеживается зависимость

$$B^o = -0,037 (OM)^d + 6,67 \quad (n = 52; R = -0,177; s = 4,00), \quad (1.34)$$

т. е. чем богаче керогеном сланец, тем ниже выход битумоида в расчете на его органическое вещество.

При этом битумоидный коэффициент имеет тенденцию к возрастанию по мере снижения содержания водорода (и уменьшения величины атомного отношения Н/С) и повышения содержания азота в органическом веществе сланца:

$$B^o = -1,32 H^o + 16,76 \quad (n = 47; R = -0,454; s = 3,74); \quad (1.35)$$

$$B^o = -11,12 (H/C)^o + 21,53 \quad (n = 47; R = -0,487; s = 3,67); \quad (1.36)$$

$$B^o = 1,67 N^o + 2,09 \quad (n = 45; R = 0,397; s = 3,16). \quad (1.37)$$

Повышенный выход битумоида на органическое вещество в сочетании с невысоким содержанием керогена в сланце, относительно высоким содержанием азота в керогене (см. также ур. (1.22) и (1.23)) и низким — водорода, характерно для отложений типа доманикоидов, часто рассматривающихся в качестве нефтематеринских.

Результаты статистического анализа (табл. 1.4) указывают на корреляцию элементного состава битумоида и основной части органического вещества сланца:

$$H^B = 0,61 H^o + 4,77 \quad (n = 34; R = 0,721; s = 0,89); \quad (1.38)$$

$$(H/C)^B = 0,46 (H/C)^o + 0,91 \quad (n = 34; R = 0,571; s = 0,13); \quad (1.39)$$

$$S^B = 0,51 S^o + 1,07 \quad (n = 15; R = 0,653; s = 1,7); \quad (1.40)$$

$$N^B = 0,44 N^o + 0,33 \quad (n = 31; R = 0,575; s = 0,55). \quad (1.41)$$

Вышеуказанное является заслуживающим внимания свидетельством о сингенетичности преобладающей части битумоидов сланцев, о незначительной роли, в типичном случае, миграционного фактора.

В определенной мере состав битумоида связан и с другими показателями состава сланца. Так, повышенное содержание керогена в породе ассоциируется с более высоким значением атомного отношения Н/С в битумоиде:

$$(H/C)^B = 0,0027 (OM)^d + 1,46 \quad (n = 38; R = 0,325; s = 0,17). \quad (1.42)$$

Кроме того, возрастание карбонатности сланца сопровождается уменьшением содержания в битумоиде кислотных компонентов:

$$Ac^B = -1,21 (CO_2)_M^d + 62,04 \quad (n = 24; R = -0,453; s = 20,15), \quad (1.43)$$

а повышенному содержанию сульфидной серы сопутствует возрастание роли ароматических углеводородов в составе битумоида:



Таблица 1.5. Коэффициенты корреляции между данными о выходе и составе битумоидов  
Table 1.5. Correlation coefficients between the indices of bitumens

$B^d$	$B^e$	$C^B$	$H^B$	$S^B$	$N^B$	$O^B$	$(H/C)^B$	$A^B$	$Ar^B$	$Net^B$	$Ac^B$
	$0,63^{**}$	$0,07$	$-0,04$	$0,19$	$0,40^*$	$-0,11$	$-0,10$	$0,02$	$-0,12$	$0,12$	$0,12$
	$B^e$	$0,12$	$-0,15$	$0,03$	$0,54^{**}$	$-0,13$	$-0,25$	$-0,02$	$0,22$	$-0,09$	$-0,10$
		$C^B$	$0,55^{**}$	$-0,66^{**}$	$-0,16$	$-0,96^{**}$	$0,06$	$0,25$	$0,27$	$-0,23$	$-0,49^*$
			$H^B$	$-0,69^{**}$	$-0,44^{**}$	$-0,72^{**}$	$0,86^{**}$	$0,39^*$	$0,24$	$-0,30$	$-0,50^*$
				$S^B$	$0,22$	$0,45^*$	$-0,50^*$	$-0,56^*$	$-0,52^*$	$0,55^*$	$0,52$
					$N^B$	$0,22$	$-0,43^{**}$	$0,01$	$0,06$	$-0,03$	$-0,01$
						$O^B$	$-0,33$	$-0,39$	$-0,49^*$	$0,35$	$0,73^*$
							$(H/C)^B$	$0,34^*$	$0,12$	$-0,24$	$-0,27$
								$A^B$	$0,58^{**}$	$-0,89^{**}$	$-0,59^{**}$
									$Ar^B$	$-0,88^{**}$	$-0,72^{**}$
										$Net^B$	$0,75^{**}$

См. примечание к табл. 1.1.  
See the note in Table 1.1.

$$Ar^B = 4,14 S_8^d + 2,41 \quad (n = 21; R = 0,608; s = 7,25). \quad (1.44)$$

Возможно, что дегидрирующее действие пирита проявляется не только при термической деструкции сланцев, но и в процессе их медленного катагенетического преобразования в земной коре. При этом, однако, следует учитывать, что кероген осерненных сланцев изначально содержит меньше обычного водорода (ур. (1.18), табл. 1.2).

Содержание молибдена, ванадия и никеля в сланце коррелирует (правда, на основе довольно ограниченного числа анализов) с содержанием азота в битумоиде:

$$N^B = 0,0011 Mo + 0,66 \quad (n = 7; R = 0,950; s = 0,26; P > 0,99); \quad (1.45)$$

$$N^B = 0,00049 V + 0,72 \quad (n = 8; R = 0,929; s = 0,30; P > 0,99); \quad (1.46)$$

$$N^B = 0,0097 Ni + 0,42 \quad (n = 5; R = 0,946; s = 0,19; P > 0,98), \quad (1.47)$$

где Mo, V, Ni — содержание соответствующего элемента в сланце, г/т.

Повышенное содержание азота, и рассеянных элементов характерно для так наз. «черных» сланцев.

При этом возрастание выхода битумоида на органическую массу сланца сопровождается также повышением содержания азота в самом битумоиде (табл. 1.5):

$$N^B = 0,076 B^o + 0,68 \quad (n = 35; R = 0,537; s = 0,54). \quad (1.48)$$

Если содержание серы в битумоидах положительно коррелирует с содержанием кислорода:

$$S^B = 0,18 O^B + 0,94 \quad (n = 22; R = 0,449; s = 1,78), \quad (1.49)$$

то азот с другими гетероэлементами связан слабо (табл. 1.5).

Содержание серы в битумоиде (как и вообще в органическом веществе сланцев — см. ур. (1.25)) тесно ассоциируется с количеством кальция (но не магния) в минеральной части сланца:

$$S^B = 0,19 CaO - 0,36 \quad (n = 9; R = 0,852; s = 1,31). \quad (1.50)$$

Силикаты, наоборот, отрицательно коррелируют с серой битумоида. Поэтому можно полагать, что карбонатные органогенные отложения продуцируют преимущественно нефти с повышенным содержанием серы.

## Выводы

1. Возрастанию содержания в сланце органического вещества сопутствует повышение аналитической влажности сланца и содержания в нем сульфидной серы, а также снижение содержания азота в керогене.
2. Повышенное содержание карбонатов в сланце ассоциируется с содержанием в нем органического вещества ниже среднестатистического, обогащением сланца серой, особенно органической, и пониженным содержанием кислорода в керогене.
3. Выход битумоида на органическое вещество сланца обычно тем



выше, чем меньше в нем керогена и чем ниже содержание в последнем водорода и выше — азота.

4. Элементный состав битумоида тесно связан с составом нерастворимой части органического вещества сланца.

5. Условия аккумуляции кальция и магния в горючих сланцах существенно различны.

## SUMMARY

The coefficients of a pair, in most cases linear, correlation between the indices characterizing the composition of oil shales and shale-like rocks from about 100 deposits and outcrops have been calculated with the view of estimating the respective stochastic relationships. Thus, it has been established that a high carbonates concentration of shales is associated with a relatively low organic content and an increased organic sulphur content of the rock (Table 1.1).

The pyritic sulphur present in shales is connected with their organic part, but sulphates — with silicates. There is a tendency of kerogens to become enriched in nitrogen when the organic content of shales decreases (Table 1.2). It has also been shown that carbonates incline to cause a decrease in kerogens oxygen content.

As to the mutual correlations between chemical elements concentrations in kerogens (Table 1.3), it may be concluded that there is practically no connection between the atomic H/C ratio and sulphur, as well as the oxygen content, and between heteroatoms among themselves. On the other hand, the higher the carbon content in a kerogen the higher is usually the content of hydrogen. It is interesting to note that a low organic content of shales is associated with a higher bitumen (soluble organic substances) content in their organic part as compared to the statistically mean value (Table 1.4). The elemental composition of kerogens is strongly reflected in the composition of bitumens (Table 1.5), especially in respect of hydrogen, sulphur and nitrogen.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Уров К. Э., Сумберг А. И. Характеристика горючих сланцев и сланце-подобных пород известных месторождений и проявлений. — Таллинн, 1992.

Институт химии  
Академии наук Эстонии  
г. Таллинн,  
Эстонская Республика

Поступила в редакцию  
14.07.91

Estonian Academy of Sciences,  
Institute of Chemistry  
Tallinn,  
Republic of Estonia

Received 14 June 1991