

Р. Э. ВЕСКИ, Х. А. ТААЛ, С. М. СИДОРОВА, Л. Я. ПОВУЛЬ

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЗАКСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ УЗБЕКИСТАНА

1. ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

Структуру органического вещества (ОВ) сузакских горючих сланцев изучали по комплексной схеме исследования горючих сланцев, предложенной в [1]. В настоящей статье представлены данные, полученные при термоокислительной деструкции исходного и дебитумоидированного горючего сланца и данные об окислительной деструкции ОВ дебитумоидированного горючего сланца.

Туранская горючесланцевая формация

Хотя первые сведения о том, что на территории Средней Азии имеются горючие сланцы, относятся к 1860 г. [2], к поисковым работам там приступили только в начале 30-х гг. В результате была выделена Туранская рудоносная горючесланцевая формация [3]. Туранские горючие сланцы имеют мощность пласта приблизительно от 0,3 до 1,4 м, распространены на территории Узбекистана, Таджикистана, Туркмении, Казахстана и Афганистана — в общей сложности на площади свыше 100 тыс. км² [2] — и характеризуются более высоким, чем в большинстве горючих сланцев, содержанием Re, Mo, V, W, Se [4], U [5] и других элементов.

Накопление сузакских горючих сланцев, образовавшихся в начале раннего эоцена, контролировалось тремя синхронными тектоническими впадинами: Чуклийской, Сырдарьинской и Амударьинской. В Чуклийской впадине известно месторождение Казалинск, в Сырдарьинской — Сангрунтау, в Амударьинской — Учкыр-Кульбешкак, Уртабулак, Байсун и другие (названы только наиболее перспективные месторождения [2]). Из перечисленных месторождений, относящихся к Амударьинской впадине, Байсун находится рядом с одноименным месторождением каменного угля, а Учкыр-Кульбешкак и Уртабулак приурочены к сводным частям одноименных нефтегазоносных структур — первый Гиссарского, остальные Бухаро-Каршинского района.

Пробы горючих сланцев были отобраны из скважин 11 (Караунск) и 3 (Южный Хатар) в пределах Бухаро-Хивинской нефтегазоносной области, которая составляет часть северо-восточного борта Амударьинской впадины. Согласно традиционному геологическому описанию (табл. 1), они были отнесены к (черным) сланцам, за исключением одной, которая была названа горючим сланцем. Однако в настоящем исследовании было выявлено, что все изученные нами пробы содержат более 10 % ОВ, то есть являются, согласно нашим представлениям [6], горючими сланцами.

Геологическая характеристика сузакских горючих сланцев
(данные Е. А. Светозарского)

Скважина	Образец	Глубина отбора проб, м	Характеристика
11	155	362,10 — 362,15	Черный сланец с обломками фосфатизированных костей
11	154	362,15 — 362,20	То же
11	151	362,25 — 362,30	Тонкое переслаивание горючего сланца и серого аргиллита с ходами илоедов
3	109	445—450 (проба 110 мм)	Черный сланец с включениями раковинок фораминифер и крупной чешуи рыб

Первые систематизированные сведения о нижнеэоценовых сузакских горючих сланцах, точнее о сланцах Байсунского месторождения, приведены в монографии А. Ф. Добрянского [7]. Горючие сланцы Сукайтинского и Караутинского месторождений Узбекской ССР определены как эоценовые. В справочнике Н. И. Зеленина и И. М. Озерова [8] в ряду месторождений третичных (то есть неогеновых и палеогеновых, в том числе и эоценовых) горючих сланцев перечисляются Байсунское, Гарауты, Гиссарское, Кабауньевское, Каратау, Равадское, Тереклитау и Сукайтинское. Для примера укажем, что только в одном Бухаро-Каршинском районе в 1966 г., наряду с уже названными, было выявлено более 16 проявлений сланцев, приуроченных к сводам и бортам нефтегазоносных структур [2].

Сузакские горючие сланцы считаются основным источником нефти в палеогеновых и вышележащих отложениях [9]. Технологическому исследованию для выяснения возможности получения смолы (искусственной нефти) были подвергнуты в первую очередь сланцы неглубокого залегания, возможно в некоторых случаях и выветрелые, так как мощность зоны их окисления составляет от 1—2 до 20—25 м [2].

Позднее приступили к анализу проб более глубокозалегающих сузакских горючих сланцев. В литературе в основном приводятся дан-

Таблица 2

Некоторые характерные показатели сузакских горючих сланцев, %

Местонахождение, месторождение	Условная органическая масса	(CO ₂) _M ^d	S _i	Выход смолы от ОВ	Содержание серы в смоле	Источник сведений
Байсунское	35,2—48,5	4,5—11,2	3,2—5,2	31,1—37,5	Не опр.	[7]
	30,0	6,8	4,2	39,0*	4,2	[10]
	28,3	5,7	4,7	36,0**	Не опр.	[2]
Сангрунтау	23,9	1,3	4,6	25,5*	6,4	[10]
	19,9—29,6	1,7—7,3	3,9	27,0—32,0	Не опр.	[10]
Уртабулак Восточный	31,1	8,6	4,6	30,1*	4,7	[10]
	Уртабулак	39,8	6,3	4,7	30***	4,8
Дехканабад	8,8—14,9	4,8—8,7	6,1—6,3	14,8	Не опр.	[10]
Памук	15,6	20,7	2,6	27***	4,4	[12]
Восточный Чандыр	18,8—30,3	13,4—15,1	2,8—3,0	31—36***	3,7—4,6	[12]
Культак-Зеварды	22,8	14,6	3,2	31**	4,3	[12]
Капали	17,0—47,1	5,8—14,9	4,3—7,2	17,3—34,6***	Не опр.	[13]

* Выход в пилотном газогенераторе.

** Выход во вращающейся реторте.

*** Выход смолы на ОВ дебитумоидированного горючего сланца (пробы отобраны с глубины 150—565 м).

ные, относящиеся к общей их характеристике, а также сведения о выходе и составе смол полукоксования (неполная выборка их представлена в табл. 2). Судя по изученным пробам, условная органическая масса этих сланцев ($100 - A^d - (CO_2)_M^d$) варьирует от 8,8 до 48,5 %, $(CO_2)_M^d$ — от 1,3 до 20,7, S_i^d — от 2,6 до 7,2, выход смолы полукоксования — от 14,8 до 39,0 и серы в смоле — от 3,7 до 6,4 %.

Из-за высокой сернистости как самих горючих сланцев, так и полученной из них смолы их применение в энергетике малоперспективно [10]. Однако продолжать исследования этих сланцев необходимо, причем в первую очередь следует уточнить их фаціальную зональность, изучить зональность проявления в них металлов и разработать способы их извлечения [2].

Важными направлениями исследований считаются также разработка оптимальной схемы извлечения из них смолы и выяснение возможности использования этих сланцев в качестве различных органо-минеральных удобрений [2], а также сырья для получения противоэрозионного препарата «нерозин» [10]. Для реализации этих направлений потребуются углубленные химические исследования с целью выявить состав их ОБ и полезных компонентов [2]. Не менее важно изучение

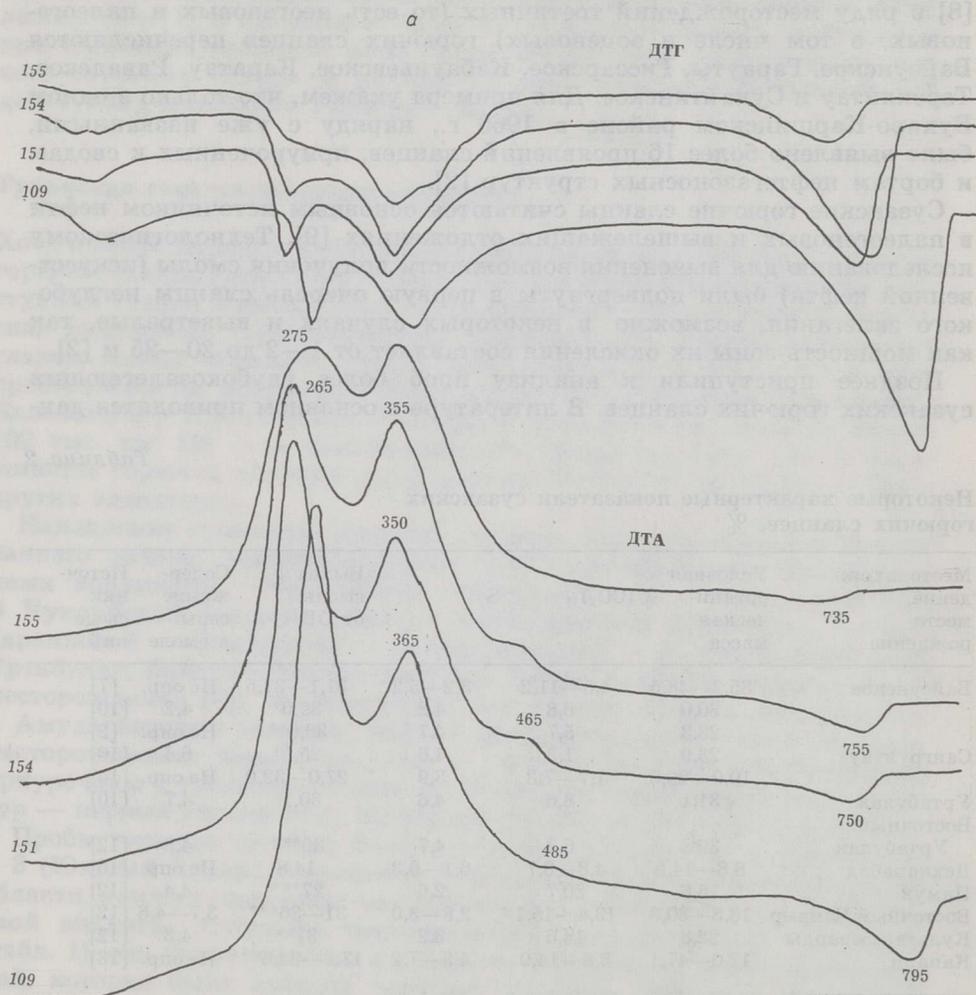
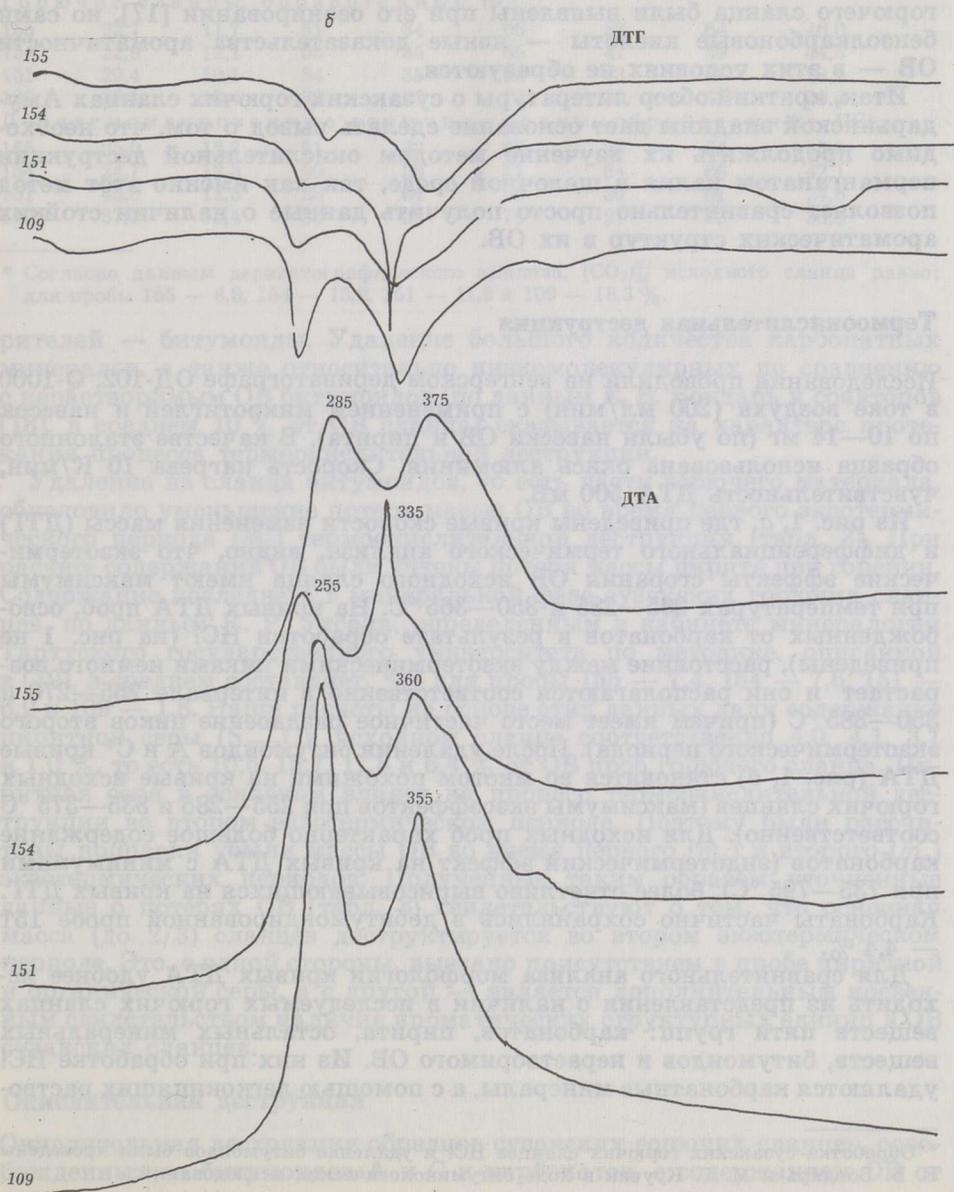


Рис. 1
Кривые ДТГ и ДТА проб сузакских горючих сланцев: а — исходные пробы, б — пробы после удаления битумоидов и обработки HCl

вопросов, связанных с нефтегазогенерирующим потенциалом сузакских горючих сланцев, находящихся на стадиях преобразования от начальной до газовой и выше [14]. Любопытным фактом является совпадение полей максимальной металлоносности с частями территории, перспективными именно на нефть [5].

До сих пор проблематичен вопрос об исходном ОВ рассматриваемых горючих сланцев. Многие авторы считают высокие выход летучих (до 77,7 %) и содержание водорода (до 8 %), равно как и низкий выход гуминовых кислот (не более 0,001—0,1 %) и отсутствие остатков высших растений доказательством сапропелевой природы ОВ этих сланцев [3], точнее — коллоальгинитовой природы: образование ОВ в застойных условиях, видимо, с сероводородным заражением природных вод при замене слабых и щелочных вод в стадии диагенеза [15].

Явное преобладание сапропелевого материала над гумусом в сузакских горючих сланцах и резко восстановительная среда при их



образовании были отмечены и другими авторами [5]. Обстановка мелководья с обильно развивающимися бурями и синезелеными водорослями при образовании сузакских сланцев также упоминается [9]. Однако часть доказательств, приведенных в пользу сапропелевой природы, можно считать неправомерными. Так, представление о высоких выходах летучих и содержании водорода в ОВ сланцев явно не согласуется с относительно низкими выходами смолы полукоксования. Низкий выход гуминовых кислот не может служить доказательством именно сапропелевой природы сланцев, поскольку этот показатель зависит от степени преобразованности исходного биоматериала [16] и является одинаково низким для стадий Б₃ и Д как у сапропелевых горючих сланцев, так и у гумусовых углей. Возможность участия гумусового материала в образовании ОВ части сузакских сланцев обсуждается также в связи с его специфическим элементным составом [12] и своеобразным пирогазовым показателем [13]. Косвенные данные о гумусированности и заметной ароматичности ОВ уртабулакского горючего сланца были выявлены при его озонировании [17], но сами бензолкарбоновые кислоты — явные доказательства ароматичности ОВ — в этих условиях не образуются.

Итак, краткий обзор литературы о сузакских горючих сланцах Амударьинской впадины дает основание сделать вывод о том, что необходимо продолжить их изучение методом окислительной деструкции перманганатом калия в щелочной среде, так как именно этот метод позволяет сравнительно просто получить данные о наличии стойких ароматических структур в их ОВ.

Термоокислительная деструкция

Исследования проводили на венгерском дериватографе ОД-102, Q-1000 в токе воздуха (200 мл/мин) с применением микротиглей и навесок по 10—14 мг (по убыли навески ОВ и пирита). В качестве эталонного образца использована окись алюминия. Скорость нагрева 10 К/мин, чувствительность ДТА 500 мВ.

Из рис. 1, а, где приведены кривые скорости изменения массы (ДТГ) и дифференциального термического анализа, видно, что экзотермические эффекты сгорания ОВ исходного сланца имеют максимумы при температурах 265—285 и 350—365 °С. На кривых ДТА проб, освобожденных от карбонатов в результате обработки HCl (на рис. 1 не приведены), расстояние между экзотермическими пиками немного возрастает и они располагаются соответственно в интервале 255—270 и 350—385 °С (причем имеет место частичное раздвоение пиков второго экзотермического периода). После удаления битумоидов А и С* кривые ДТА (рис. 1, б) становятся во многом похожими на кривые исходных горючих сланцев (максимумы экзотермических эффектов при 255—285 и 335—375 °С соответственно). Для исходных проб характерно большое содержание карбонатов (эндотермический эффект на кривых ДТА с минимумами при 735—795 °С), более отчетливо вырисовывающихся на кривых ДТГ. Карбонаты частично сохранялись в дебитумондированной пробе 151 — 4,4 %.

Для сравнительного анализа морфологии кривых ДТА удобнее исходить из представления о наличии в исследуемых горючих сланцах веществ пяти групп: карбонатов, пирита, остальных минеральных веществ, битумоидов и нерастворимого ОВ. Из них при обработке HCl удаляются карбонатные минералы, а с помощью легкокипящих раство-

* Обработка сузакских горючих сланцев HCl и удаление битумоидов были проведены Е. В. Бондарь и М. Г. Куузик в ходе битуминологических исследований.

Результаты дериватографического анализа
сузакских сланцев (обозначения см. в тексте под табл. 3)

Обра- зец	Навеска сланца в пере- счете на сухое вещество, мг	Потеря массы в экзотермический период анализа						Содер- жание ОВ в пробе, %
		Общая m		По периодам, %		С поправкой на FeS_2 , %		
		мг	% от на- вески	m_1	m_2	m'_1	m'_2	
Исходные горючие сланцы*								
155	36,3	12,5	35	36	64	38	62	33,0
154	55,0	14,3	27	32	68	34	66	25,8
151	64,3	13,4	22	32	68	34	66	20,9
109	86,1	13,0	15	31	69	32	68	14,7
Горючие сланцы, обработанные HCl								
155	22,7	11,7	51	34	66	38	64	46,0
154	22,9	12,1	53	35	65	41	59	44,5
151	29,4	10,1	34	35	65	43	57	28,2
109	32,1	10,4	33	27	73	39	61	30,4
Дебитумидированные горючие сланцы, обработанные HCl								
155	25,0	12,7	51	33	67	36	64	45,5
154	24,7	12,3	50	29	71	34	66	42,1
151	45,0	12,5	28	34	66	39	61	24,6
109	37,7	12,4	33	25	75	27	73	30,8

* Согласно данным дериватографического анализа, $(CO_2)_M^d$ исходного сланца равно: для пробы 155 — 8,3, 154 — 15,9, 151 — 11,3 и 109 — 18,3 %.

рителей — битумоиды. Удаление большого количества карбонатных минералов, а также относительно низкомолекулярных по сравнению с нерастворимым ОВ битумоидов (по данным Е. Б. Бондарь и соавторов [18], в среднем 10 % от ОВ сланца) сказывается на характере протекания процесса термоокислительной деструкции.

Удаление из сланца битумоидов, то есть части горючего материала, обусловило уменьшение потерь массы ОВ во время первого экзотермического периода (m_1) термоокислительной деструкции (табл. 3). При расчете содержания ОВ были учтены потери массы пирита при горении. Содержание последнего в минеральной фазе сузакских горючих сланцев, по данным К. Р. Утсала, определенным в кабинете минералогии Тартуского государственного университета по методике, описанной в [19], в среднем составляет, %: для пробы 155 — 7,4, 154 — 7,6, 151 — 6,9 и 109 — 1,8. Наши расчеты на основе этих данных дали содержание пиритной серы ($S_{\text{пир}}$) в исходном сланце соответственно 4,0, 4,1, 3,7 и 1,0 %, то есть 10,5, 15,7, 17,8 и 6,4 % от ОВ проб горючего сланца. Пиритная сера в основном влияет на процесс термоокислительной деструкции во втором экзотермическом периоде. Поэтому были рассчитаны поправки убыли массы ОВ во время первого (m'_1) и второго (m'_2) экзотермических периодов. Полученные, таким образом уточненные данные о потерях ОВ (табл. 3) свидетельствуют о том, что основная масса (до 2/3) сланцев деструктируется во втором экзотермическом периоде. Это, с одной стороны, вызвано присутствием в пробе пиритной и органической серы, а с другой — является дополнительным косвенным свидетельством наличия ароматических структурных единиц в ОВ сузакских сланцев.

Окислительная деструкция

Окислительная деструкция образцов сузакских горючих сланцев, освобожденных от битумоидов А и С и карбонатов, с содержанием ОВ от

24,6 до 45,5 % (табл. 3) была проведена с KMnO_4 в щелочной среде при 95°C (исчерпывающее окисление для выявления устойчивых в данных условиях ароматических структур) и 60°C (в течение 1 ч, с целью получить сравнительные данные о выходе и составе алифатических и ароматических составляющих ОВ изучаемых проб).

Таблица 4

Выход органических кислот при окислительной деструкции (KMnO_4 , щелочная среда) сузакских горючих сланцев, % от ОВ (сокращения см. в тексте на с. 223)

Продукт	Образец			
	155	154	151	109
Температура 60°C				
МКК (гексановый экстракт)	Следы	0,7	Следы	1,3
ДКК (гексановый экстракт)	Следы	0,6	Следы	4,6
ДКК (эфирный и ацетоновый экстракты)	2,3	3,2	2,0	1,1
Итого ДКК	2,3	3,8	2,0	5,7
БКК (эфирный и ацетоновый экстракты)	1,2	1,2	0,9	0,7
Всего органических кислот	3,5	5,7	2,9	7,7
Температура 95°C				
БКК (эфирный и ацетоновый экстракты)	4,3	8,5	1,4	2,1
Суммарный расход KMnO_4 на ОВ и FeS_2 , г/г	13,2	12,6	11,8	11,4

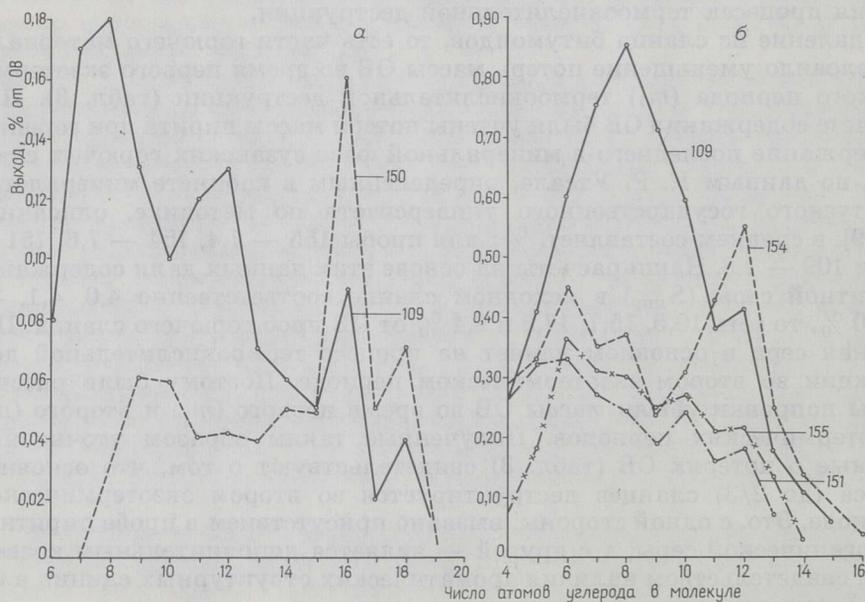


Рис. 2

Выход алифатических monocarboxylic кислот $\text{C}_6\text{—C}_{20}$ (а) и алифатических dicarboxylic кислот $\text{C}_4\text{—C}_{16}$ (б) в зависимости от содержания органического вещества в пробах горючих сланцев сузакской свиты

В опытах при 60 °С навеску, эквивалентную 0,60 г условного ОВ, перемешивали с 1 %-ным водным раствором КОН (0,6 л), содержащим 12 г разворенного KMnO_4 , в термостате в течение 1 ч. Затем излишки KMnO_4 разлагали муравьинокислым калием. Окисление при 95 °С, разделение и анализ продуктов проводили согласно методике, описанной ранее в [20]. Суммарный выход алифатических моно- (МКК) и дикарбоновых кислот (ДКК), а также бензолкарбоновых кислот (БКК) при окислении при 60 °С был небольшим — 2,9—7,7 % от ОВ изученных проб, выход БКК при исчерпывающем окислении при 95 °С составил 1,4—8,5 % (табл. 4). Больше всего алифатических кислот (от ОВ сланцев) образовалось из образца 109 (60 °С), БКК — из образца 154 (95 °С). Монокарбоновые кислоты представлены рядом C_6 — C_{20} , преобладают кислоты C_{18} и C_7 — C_{10} , иногда выделяется C_{12} (рис. 2, а). Дикарбоновые кислоты представлены рядом C_4 — C_{16} , преобладают кислоты C_6 , C_8 и C_{12} (рис. 2, б). Если принять общее количество ДКК за 100 %, то по составу ДКК образцы 155, 151 и 109 мало отличались бы друг от друга, лишь у образца 109 сдвинут концентрационный максимум. Образец 154 отличается от других явным бимодальным распределением ДКК.

Бензолкарбоновые кислоты, образующиеся при 60 °С, по выходу и составу мало отличаются друг от друга (рис. 3, а). При 95 °С их образуется значительно больше (рис. 3, б), однако кардинальных изменений в компонентном составе этих БКК по сравнению с составом полученных при 60 °С не наблюдается.

Обсуждение

Данные табл. 4 и рисунков 2 и 3 наводят на мысль об ощутимых отличиях структуры ОВ изученных сланцев. Здесь необходимо указать, что выходы кислот, полученные при 60 °С, нельзя рассматривать как оптимальные для алифатических кислот. Они служат дополнительными данными при сравнении отдельных изученных проб. Количественный и качественный состав алифатических структур является предметом исследования ОВ этих сланцев при помощи термической деструкции, и он будет подробнее рассмотрен в последующих сообщениях по сузакским горючим сланцам.

На основе материала данного исследования следует особо указать на относительно большую долю среди алифатических МКК и ДКК (рис. 2) кислот, которые содержат шесть или более атомов углерода и с большей вероятностью представляют алифатические цепи, чем макроциклы исходного ОВ изученных сланцев. Весьма возможно, что некоторые из идентифицированных кислот, в первую очередь имеются в виду МКК C_{16} и C_{18} , могут принадлежать к пространственно связанным реликтовым кислотам.

Длина цепи МКК и ДКК, полученных при окислении, характерна для низших растений, продуцирующих МКК в основном до C_{18} включительно. Более длинные МКК (до C_{23}), хотя и в небольшом количестве, были обнаружены при озонировании уртабулакского горючего сланца сузакской свиты [17]. Но поскольку в продуктах озонирования отсутствовали характерные для высших растений еще более длинноцепочные МКК, то и данные озонирования можно принимать за косвенное подтверждение отсутствия (или небольшого распространения) материала высших растений в сузакских горючих сланцах. Состав, например, *n*-алканов смол сузакских сланцев месторождения Капала также свидетельствует о преимущественном участии в формировании нерастворимого ОВ этих горючих сланцев низших водных организмов [13].

Экспериментальные исследования, результаты которых приведены в настоящей работе, свидетельствуют о том, что, несмотря на общее сходство (большое содержание серы, карбонатность, низкий выход смолы полукоксования и другие показатели, приведенные во вводной части статьи — см. табл. 2), эти горючие сланцы имеют некоторые региональные и профильные отличия. Так, выявившееся внешнее сходство образцов 155 и 154 из скважины 11 не согласуется, например, с выходом (табл. 4) и составом МКК (рис. 2, а) и ДКК (рис. 2, б). По данным Е. А. Светозарского, сланцы этой скважины содержат оболочки фосфатизированных костей (табл. 1), что подтверждается рентгенодифрактометрическим определением К. Р. Утсалом в образце 154 повышенного содержания франколита. Однако в плане выяснения отличий в природе ОВ образца франка 154 по сравнению с остальными важнее указать на то, что в нем присутствует небольшое количество гипса, отсутствующего в образцах из других интервалов скважины. Наличие небольших количеств гипса в минеральной части горючих сланцев — закономерное явление для них [21]. Тем не менее присутствие гипса на фоне большого содержания пирита указывает на некоторые различия условий осадконакопления исходного для горючих сланцев сапропеля или последующих его изменений. Так, при петрографической характеристике сузакских горючих сланцев Бухаро-Каршинского района ранее был сделан вывод о сложных диагенетических изменениях, обусловленных кислыми и щелочными растворами [15].

Выявленные при термоокислительной и окислительной деструкции отличия образца 109 от образцов скважины 11 объясняются многими факторами. Наиболее существенным из них следует считать гораздо меньшее, чем в других образцах, содержание в нем пирита (1,9 %). Можно предположить, что ОВ этого образца в меньшей степени окислено сульфатредуцирующими бактериями, чем ОВ остальных образцов. В связи с этим обратим внимание на кривые ДТА (рис. 1). Образец 109 явно выделяется более стройным первым экзотермическим пиком. Нет корреляции и между выходом алифатических кислот (табл. 3) и потерей массы m_1 (табл. 2), поскольку нет корреляции между выходом БКК и потерей массы во втором экзотермическом периоде m_2 , или m'_2 (табл. 2).

Выход БКК является прямым подтверждением того, что в ОВ сланца имеются стойкие к KMnO_4 ароматические структуры, конденсированные или многозамещенные. При этом следует указать на то, что ароматические кольца, связанные с гетероатомами, за некоторым исключением легко разрушаются не образуя бензолкарбоновых кислот. Поэтому общее количество различных ароматических структур в ОВ изученных сланцев может быть значительно большим, чем это следует из выхода образовавшихся БКК.

Важно отметить также, что кардинальных изменений компонентного состава БКК при переходе от окисления при 60 °С к процессу при 95 °С не наблюдалось. В обоих случаях основная доля БКК образуется либо из высококонденсированных (вероятность этого источника увеличивается с увеличением числа карбоксильных групп в молекуле), либо из высокозамещенных ароматических структур. Доля БКК, которые, как видно из расположения карбоксильных групп (1,3-, 1,4- и 1,3,5-БКК), не могут образоваться из конденсированных ароматических структурных единиц, составляет менее 5 % идентифицированных БКК (рис. 3).

Высокий выход многоосновных БКК из образцов 154 и 155 нельзя объяснить только небольшими примесями гумусового материала. Такого материала должно быть много, но, как следует из краткого литературного обзора, для подобного предположения нет геологических оснований. Повторим также, что в продуктах окислительной деструкции

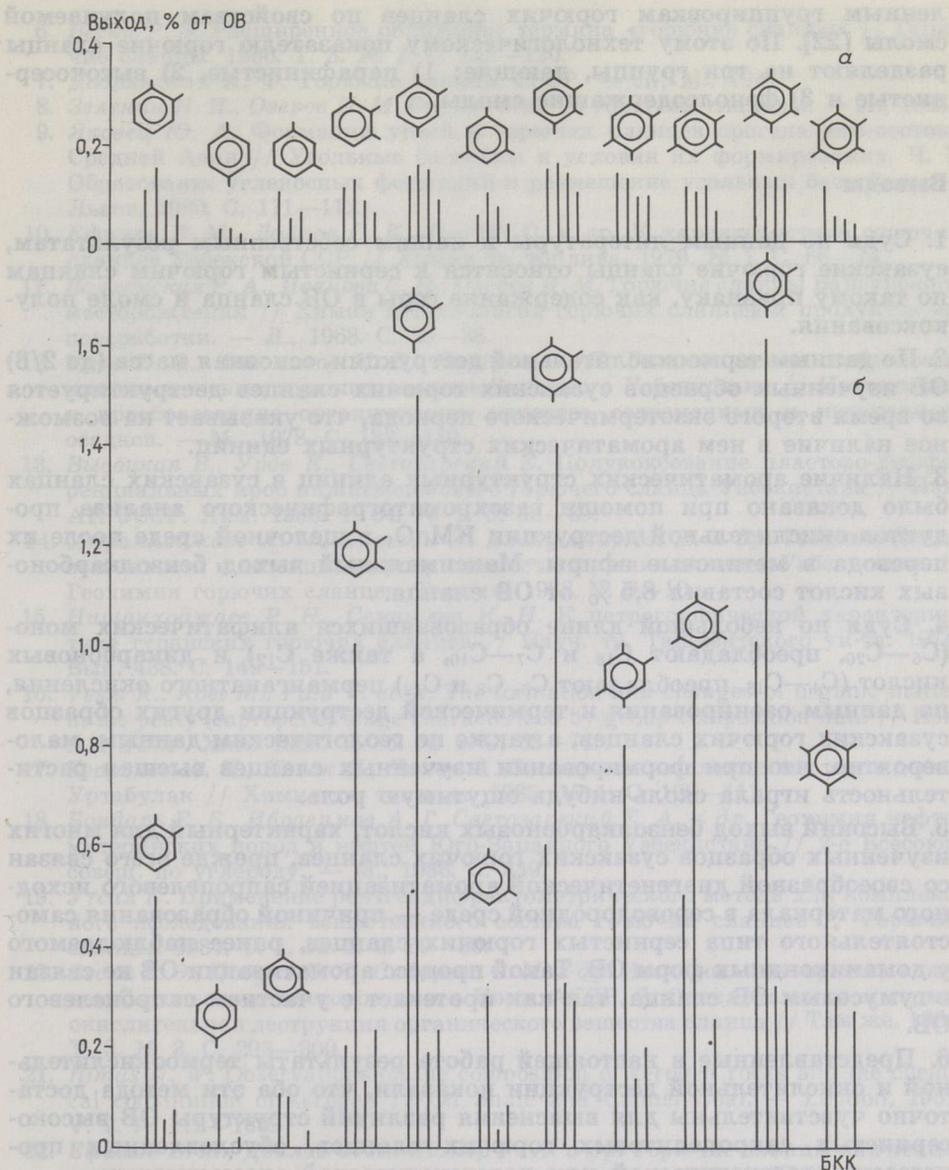


Рис. 3
Выход от 1,2- до 1,2,3,4,5,6-бензолкарбоновых кислот, образовавшихся при 60 °С (а) и 95 °С (б), в зависимости от содержания органического вещества в пробах сузакских горючих сланцев

КМnO₄ в щелочной среде отсутствуют длинноцепочечные МКК, характерные для высших растений.

Поэтому вполне вероятно, что ароматизация ОВ изученных образцов была вызвана не гумусовым материалом. Существует, по всей вероятности, вполне самостоятельный путь диагенетической ароматизации сапропелевого исходного материала в сероводородной среде, в результате чего образуется самостоятельный тип сернистых горючих сланцев. Во всяком случае из-за высокого содержания серы в доманикоидных формах ОВ нарушается нормальное течение процесса катагенеза [23].

В связи с таким типом катагенеза следует обратиться к промыш-

ленным группировкам горючих сланцев по свойствам получаемой смолы [22]. По этому технологическому показателю горючие сланцы разделяют на три группы, дающие: 1) парафинистые, 2) высокосернистые и 3) фенолсодержащие смолы.

Выводы

1. Судя по данным литературы и нашим собственным результатам, сузакские горючие сланцы относятся к сернистым горючим сланцам по такому признаку, как содержание серы в ОВ сланца и смоле полукоксования.

2. По данным термоокислительной деструкции, основная масса (до 2/3) ОВ изученных образцов сузакских горючих сланцев деструктируется во время второго экзотермического периода, что указывает на возможное наличие в нем ароматических структурных единиц.

3. Наличие ароматических структурных единиц в сузакских сланцах было доказано при помощи газохроматографического анализа продуктов окислительной деструкции KMnO_4 в щелочной среде после их перевода в метиловые эфиры. Максимальный выход бензолкарбоновых кислот составил 8,5 % от ОВ сланца.

4. Судя по небольшой длине образовавшихся алифатических моно- (C_6 — C_{20} , преобладают C_{18} и C_7 — C_{10} , а также C_{12}) и дикарбоновых кислот (C_4 — C_{16} , преобладают C_6 , C_8 и C_{12}) перманганатного окисления, по данным озонирования и термической деструкции других образцов сузакских горючих сланцев, а также по геологическим данным, маловероятно, что при формировании изученных сланцев высшая растительность играла сколь-нибудь ощутимую роль.

5. Высокий выход бензолкарбоновых кислот, характерный для многих изученных образцов сузакских горючих сланцев, прежде всего связан со своеобразной диагенетической ароматизацией сапропелевого исходного материала в сероводородной среде — причиной образования самостоятельного типа сернистых горючих сланцев, ранее наблюдаемого у доманикоидных форм ОВ. Такой процесс ароматизации ОВ не связан с гумусовым ОВ сланца, так как протекает с участием сапропелевого ОВ.

6. Представленные в настоящей работе результаты термоокислительной и окислительной деструкции показали, что оба эти метода достаточно чувствительны для выяснения различий структуры ОВ высокосернистых сапропелитовых горючих сланцев, обусловленных процессами диагенетической или катагенетической ароматизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клесмент И. Комплексная схема исследования структуры органического вещества горючих сланцев // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 1. С. 58—68.
2. Минерально-сырьевые ресурсы Узбекистана. Ч. 2. — Ташкент, 1977.
3. Нишанходжаев Р. Н. К вопросу распространения и условий образования Туранской горючесланцевой формации Южного Узбекистана // Науч. тр. Ташкентского ун-та. 1972. № 431. С. 142—145.
4. Лузановский А. Г., Нишанходжаев Р. Н., Светозарский Е. А. К вопросу металлоносности нижнеэоценовых горючих сланцев района Амударьинской впадины // Там же. С. 242—244.
5. Светозарский Е. А. Оценка металлоносности (Mo, U) нижнеэоценовых горючих сланцев Зап. Узбекистана по геофизическим данным и геологоструктурная интерпретация выделенных полей // Геохимия горючих сланцев. — Таллин, 1982. С. 154—156.

6. *Вески Р. Э.* Расширенное понимание термина «горючие сланцы» // Горючие сланцы. 1986. Т. 3. № 2. С. 113—120.
7. *Добрянский А. Ф.* Горючие сланцы СССР. — Л.; М., 1947.
8. *Зеленин Н. И., Озеров И. М.* Справочник по горючим сланцам. — Л., 1983.
9. *Яковец Ю. А.* Формации углей и горючих сланцев орогена юго-востока Средней Азии // Угольные бассейны и условия их формирования. Ч. 1. Образование угленосных формаций и размещение угольных бассейнов. — Львов, 1980. С. 111—112.
10. *Ефимов В. М., Дойлов С. К., Соо М. О.* и др. К характеристике горючих сланцев Узбекской ССР // Химия тв. топлива. 1979. № 1. С. 66—74.
11. *Волхонская Р. А., Иванова С. Н., Озеров И. М.* Горючие сланцы Байсунского месторождения // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. — Л., 1968. С. 29—38.
12. *Уров К. Э., Авазмагов Х. Б., Листрем А. И.* Геохимические особенности нижнеэоценовых горючих сланцев Западного Узбекистана // Накопление и преобразование органического вещества современных и ископаемых осадков. — М., 1978. С. 133—140.
13. *Высоцкая В., Уров К., Светозарский Е.* Полукоксование пластово-дифференциальных проб нижнеэоценового горючего сланца Узбекистана // Изв. АН ЭССР. Хим. 1985. Т. 34. № 1. С. 33—39.
14. *Акрамходжаев А. М., Киришин А. В., Кушнир М. И. и др.* Геохимические особенности и потенциал продуктивности горючих сланцев Узбекистана // Геохимия горючих сланцев. Таллин, 1982. С. 9—10.
15. *Нишанходжаев Р. Н., Семашева И. Н.* К петрографической характеристике туранских горючих сланцев // Науч. тр. Ташкентского ун-та. 1974. Вып. 438. С. 149—151.
16. *Veski R., Koel M., Palu V. et al.* The formation and changes of organic matter in the peaty (sapropelic) stage characterized by group composition data // Изв. АН ЭССР. Хим. 1986. Т. 35. № 1. С. 63—71.
17. *Егорьков А. Н., Новак Я., Чапек А.* Озонирование сланца месторождения Уртабулак // Химия тв. топлива. 1985. № 1. С. 108—111.
18. *Бондарь Е. Б., Ибрагимов А. Г., Светозарский Е. А. и др.* Геохимия нефтематеринских пород и нефтей Юго-Западного Узбекистана // 2-е Всесоюз. совещ. по углеводу. — М., 1986. С. 349.
19. *Утсал К.* Применение рентгендифрактометрического метода для комплексного исследования вещественного состава горючих сланцев // Горючие сланцы. 1984, Т. 1. № 1. С. 69—80.
20. *Вески Р. Э., Побуль Л. Я., Сидорова С. М. и др.* Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 7. Окислительная и термоокислительная деструкция органического вещества сланца // Там же. 1986. Т. 3. № 3. С. 293—300.
21. *Himms G. W.* Observations on the composition of kerogen rocks and the chemical constitution of kerogen // Oil Shale and Cannel Coal. — London, 1951. V. 2. P. 112—133.
22. *Ефимов В. М., Дойлов С. К., Лёзнер Р. А. и др.* Горючие сланцы как технологическое сырье для получения жидкого топлива // 27-й Междунар. геол. конгр.: Тезисы; Abstracts. Vol. 7. — М., 1984. С. 160—161.
23. *Баженова Т. К., Беляева Л. Е.* Катагенетическое преобразование органического вещества и генерация углеводородов на больших глубинах в чехле древних платформ (на примере Сибирской платформы) // Нефтегазообразование на больших глубинах. — М., 1986. С. 106—107.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Представил Т. А. Пурре

Поступила в редакцию
17. 01. 1987.

INVESTIGATION OF SUZAK OIL SHALES OF UZBEKISTAN

1. THERMOOXIDATIVE AND OXIDATIVE DESTRUCTION

Judging by data about the geological description of Suzak oil shales from the Bukhara-Khiva oil and gas bearing region of Uzbekistan (Table 1), their mineral component (including pyrite) and organic content (Table 2), morphology of DTA curves (Fig. 1) and mass losses during thermooxidative destruction (Table 2), as well as by the yield (Fig. 3) and composition of aliphatic mono- (Fig. 2, a), di- (Fig. 2, b) and aromatic benzenecarboxylic acids (Fig. 3), the shales under study have several specific features. The high yield (8.5 %) of benzenecarboxylic acids from organic matter of Suzak oil shales, which is considerably higher than from other low-metamorphosed oil shales, suggests diagenetic aromatization of sapropelic material in the conditions of hydrogen sulfide reduction.

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