

А. И. СУМБЕРГ, К. Э. УРОВ, М. Б. ГРИНЧАК

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СУЗАКСКИХ НИЖНЕОЦЕНОВЫХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ УЗБЕКИСТАНА

Методом термической деструкции изучены горючие сланцы различных сланценосных площадей Узбекистана [1—9]. В настоящей работе приведены результаты исследования этим методом четырех образцов сузакских нижнеоценовых горючих сланцев, отобранных в Бухаро-Каршинском районе, приуроченном к бортовой части Амударьинской впадины (табл. 1).

Таблица 1

Полевое описание изученных образцов

| Образец | Сланценосная площадь, скважина | Глубина отбора образца, м | Описание |
|---------|--------------------------------|---------------------------|--|
| 109 | Южный Хатар, скв. 3 | 445—450 | Черный сланец с включениями раковин фораминифер и крупной чешуи рыб |
| 151 | Караунская, скв. 11 | 362,25—362,3 | Тонкое переслаивание горючего сланца и серого аргиллита с ходами илоедов |
| 154 | То же | 362,15—362,2 | Черный сланец с обломками фосфатизированных костей |
| 155 | " | 362,1—362,15 | То же |

Дебитумоидированные и обработанные 10 %-ной соляной кислотой образцы полукоксовали по ГОСТ 3168-66. Фенолы выделяли из полученных смол 10 %-ным водным раствором гидроокиси натрия, обесфеноленные смолы полукоксования разделяли на концентраты групповых компонентов методом тонкослойной хроматографии на силикагеле, элюент — *n*-гексан. Выделенные из смол группы соединений, а также газообразные продукты термоллиза анализировали газохроматографически на колонках различной полярности. Инфракрасные спектры снимали на спектрофотометре UR-10 в кюветах из бромистого калия.

Органическое вещество (ОВ) изученных образцов (табл. 2) заметно окислено, при этом с увеличением глубины (от обр. 155 к обр. 151) содержание кислорода в керогене возрастает. Повышенное содержание азота в ОВ, которое тоже возрастает с глубиной, очевидно, обусловлено участием в сланцеобразовании относительно устойчивого белкового материала. Минеральная часть имеет смешанный алюмосиликатно-карбонатный характер, при этом в сланцах Караунской площади много пирита (таблицы 3 и 4). Наряду с этим во всех образцах повышено содержание молибдена (для образцов 151, 154 и 155 соответственно 506, 1215 и 1540 г/т, для обр. 109—145 г/т) и урана*,

* Анализ выполнен Р. Я. Юга.

Характеристика образцов*, %

| Показатель | Сланец | | | | | | | |
|---|----------|------|------|------|---|-------|------|------|
| | исходный | | | | после извлечения хлороформенного битумоида и обработки 10 %-ной HCl | | | |
| | Образец | | | | | | | |
| | 109 | 151 | 154 | 155 | 109 | 151 | 154 | 155 |
| W^a | 2,6 | 3,3 | 2,1 | 2,8 | 2,8 | 2,9 | 3,4 | 3,1 |
| A^d | 63,5 | 64,5 | 58,7 | 53,8 | 66,4 | 66,9 | 46,6 | 46,4 |
| $(CO_2)_M^d$ | 20,5 | 17,9 | 24,3 | 17,8 | Отс. | 6,1** | Отс. | Отс. |
| Условная органическая масса [$100 - A^d - (CO_2)_M^d$] | 16,0 | 17,6 | 17,0 | 28,4 | 33,6 | 27,0 | 53,4 | 53,6 |
| Элементный состав в пересчете на условную органическую массу: | | | | | | | | |
| С | — | — | — | — | 63,1 | 58,1 | 57,0 | 61,0 |
| Н | — | — | — | — | 8,1 | 6,0 | 6,7 | 6,6 |
| С | — | — | — | — | 4,4 | 5,6 | 9,1 | 8,2 |
| Н | — | — | — | — | 3,7 | 3,2 | 3,1 | 2,9 |
| О (по разности) | — | — | — | — | 20,7 | 27,1 | 24,1 | 21,3 |
| Атомное отношение Н/С | — | — | — | — | 1,54 | 1,24 | 1,41 | 1,30 |

* Анализ частично выполнен М. Г. Кузик.

** При обработке соляной кислотой карбонаты разложились не полностью. В то же время это единственный образец, в котором обнаружен доломит (см. табл. 3).

концентрации которых коррелируют между собой и с содержанием ОВ и уменьшаются с глубиной. Такие изменения в составе органической и минеральной части сланца в узком интервале глубин свидетельствуют об относительно быстрой смене фациальных условий сланцеобразования в этом регионе.

Различным составом керогена и минеральных компонентов, очевидно, обусловлено и то, что для всех изученных образцов, в отличие

Таблица 3

Содержание в образцах основных неорганических компонентов по данным рентгенодифрактометрического анализа*, %

| Компонент | Образец | | | |
|--------------------------------|---------|------|------|------|
| | 109 | 151 | 154 | 155 |
| SiO ₂ | 30,0 | 26,2 | 14,4 | 24,0 |
| Al ₂ O ₃ | 9,6 | 8,2 | 4,6 | 5,8 |
| CaO | 26,4 | 24,3 | 34,9 | 25,8 |
| MgO | 1,5 | 2,3 | 1,1 | 0,9 |
| K ₂ O | 2,6 | 1,3 | 0,6 | 0,8 |
| Na ₂ O | 0,4 | 0,2 | 0,1 | 0,1 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,4 | 1,5 | 0,9 | 0,9 |
| FeO | 1,9 | 6,8 | 7,3 | 10,4 |
| P ₂ O ₅ | — | 1,6 | 3,0 | 2,4 |
| F | — | 0,2 | 0,3 | 0,3 |

* Анализ выполнен К. Р. Утсалом.

Минералогический состав неорганической части сузакских сланцев,* %

| Минерал | Образец | | | |
|---------------------------|---------|-----|-----|-----|
| | 109 | 151 | 154 | 155 |
| Кварц | 7 | 8 | 5 | 11 |
| Карбонаты: | | | | |
| Кальцит | 47 | 38 | 55 | 40 |
| Доломит | — | 2 | — | — |
| Итого | 47 | 40 | 55 | 40 |
| Алюмосиликаты: | | | | |
| Полевый шпат | 2 | 2 | — | — |
| Гидрослюда | 16 | 18 | 10 | 13 |
| Монтмориллонит-гидрослюда | 17 | — | — | — |
| Монтмориллонит | 6 | 13 | 8 | 13 |
| Хлорит | 3 | 4 | 3 | — |
| Итого | 44 | 37 | 21 | 26 |
| Пирит | 2 | 11 | 11 | 17 |
| Апатит | — | 4 | 8 | 6 |

* По данным рентгенодифрактометрического анализа (проведен К. Р. Утсалом) без учета аморфных фаз (органического и стеклоподобного неорганического веществ).

Таблица 5

Выход продуктов полукоксования, %

| Продукт | Образец | | | |
|---------------------------------|---------|------|------|------|
| | 109 | 151 | 154 | 155 |
| На сухой сланец: | | | | |
| Смола | 6,1 | 4,6 | 8,5 | 11,9 |
| Вода разложения | 3,7 | 4,2 | 4,9 | 4,2 |
| Полукок | 82,8 | 82,3 | 73,2 | 71,4 |
| Газ+потери (по разности) | 7,4 | 8,9 | 13,4 | 12,5 |
| На условную органическую массу: | | | | |
| Смола | 18,2 | 17,0 | 15,9 | 22,2 |
| Вода разложения | 11,0 | 15,6 | 9,2 | 7,8 |
| Полукок | 48,8 | 34,4 | 49,8 | 46,7 |
| Газ+потери | 22,0 | 33,0 | 25,1 | 23,3 |

от типичных случаев, выход смолы полукоксования в расчете на ОВ не пропорционален содержанию керогена в исходном образце, хотя низкий в целом выход смолы, характерный для всех сузакских сланцев, имеет место и здесь (табл. 5). Интересно, что выход смолы на ОВ для сланцев Караунской площади положительно связан с содержанием кварца в минеральной части сланца (табл. 4). Вероятно, это обусловлено инертностью кварца, его более низкой, чем у других компонентов минеральной части, способностью подавлять смолообразование.

Смолы полукоксования отличаются значительным содержанием серы и азота, низким атомным отношением Н/С и преобладанием среди углеводородов ароматических соединений (табл. 6), а также более высоким, чем в смоле полукоксования ряда других сузакских сланцев [8], содержанием фенолов.

Ароматизованность полученных смол (полосы поглощения 3030—3080, 1600—1620 и 750—900 см⁻¹) отражается и в их инфракрасных спектрах (рис. 1). Судя по относительным оптическим плотностям (табл. 7), в указанных интервалах частот смолы полукоксова-

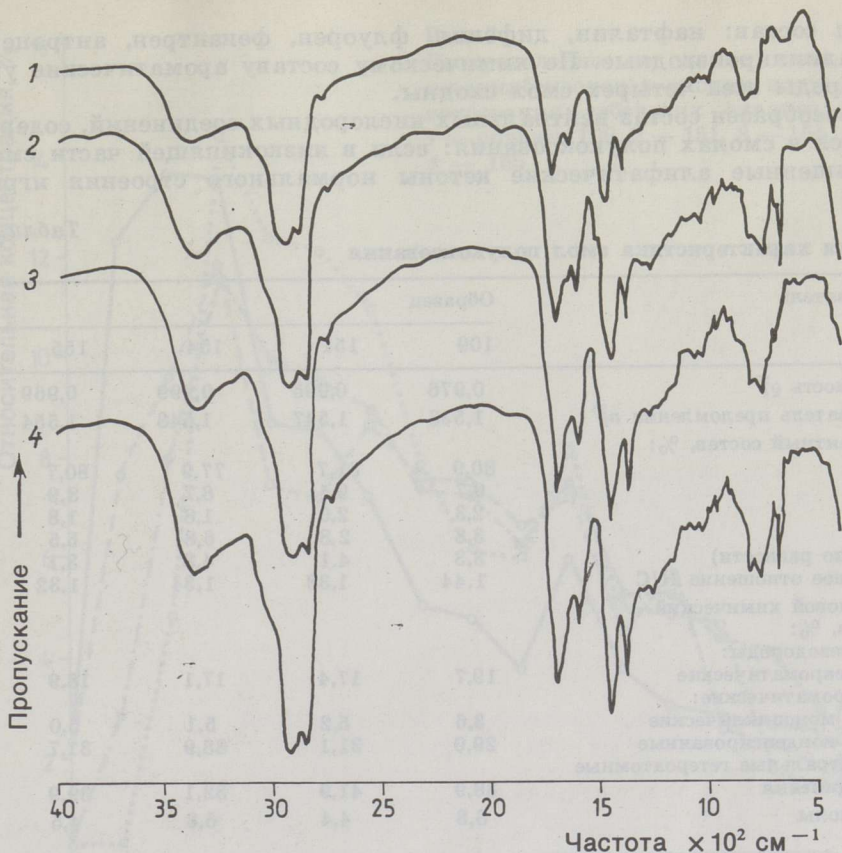


Рис. 1

ИК-спектры смол полукоксования узбекских сланцев: 1 — образец 155, 2 — 154, 3 — 151, 4 — 109

ния сланца из скв. 11 более ароматизованы, чем смола сланца из скв. 3. Содержание карбонильных групп (1710 см^{-1}) уменьшается в ряду образцов 151—155—109—154, что согласуется с данными о содержании в смолах нейтральных гетероатомных соединений; полученными методом тонкослойной хроматографии (табл. 6).

По данным газохроматографического анализа, *n*-алканы смол полукоксования изученных сланцев отличаются относительно плавным распределением по длине цепи и преобладанием соединений до C_{17} (рис. 2; табл. 8). Это свидетельствует о преимущественном участии в формировании их ОВ существенно преобразованного аквагенного биоматериала, что характерно и для сланцев площади Капали [10].

Изопреноидных алканов в смолах немного, преобладают низшие, деградированные изопрены (табл. 8), наименьшую концентрацию в области C_{13} — C_{20} , как обычно, имеют iC_{14} и iC_{17} . В смолах в небольших количествах присутствуют и непредельные изопреноиды — пристен-1 и -2. Судя по величине концентрационных отношений пристана и фитана к *n*-алканам C_{17} и C_{18} , в смолах полукоксования сланцев Караунской площади доля изопреноидных структур в керогене с глубиной уменьшается, а степень их преобразованности (по удельной доле низших изопреноидов) возрастает.

Среди моноциклических ароматических углеводородов в смолах идентифицированы алкилпроизводные бензола C_8 — C_{23} ; как и в *n*-алканах, в них преобладают низшие гомологи (рис. 3). Конденсированные ароматические углеводороды имеют обычный для сланцевых

смола состав: нафталин, дифенил, флуорен, фенантрен, антрацен и их алкилпроизводные. По химическому составу ароматические углеводороды всех четырех смол сходны.

Своеобразен состав нейтральных кислородных соединений, содержащихся в смолах полукоксования: если в низкокипящей части смолы насыщенные алифатические кетоны нормального строения играют

Таблица 6

Общая характеристика смол полукоксования

| Показатель | Образец | | | |
|--------------------------------------|---------|-------|-------|-------|
| | 109 | 151 | 154 | 155 |
| Плотность ρ_4^{20} | 0,976 | 0,995 | 0,999 | 0,969 |
| Показатель преломления n_D^{20} | 1,538 | 1,547 | 1,548 | 1,554 |
| Элементный состав, %: | | | | |
| С | 80,9 | 81,7 | 77,9 | 80,7 |
| Н | 9,7 | 9,4 | 8,7 | 8,9 |
| N | 2,3 | 2,0 | 1,8 | 1,8 |
| S | 3,8 | 2,8 | 6,8 | 5,5 |
| О (по разности) | 3,3 | 4,1 | 4,8 | 3,1 |
| Атомное отношение Н/С | 1,44 | 1,38 | 1,34 | 1,32 |
| Групповой химический состав, %: | | | | |
| Углеводороды: | | | | |
| неароматические | 19,7 | 17,4 | 17,1 | 18,9 |
| ароматические: | | | | |
| моноклические | 3,6 | 5,2 | 5,1 | 5,0 |
| конденсированные | 29,0 | 31,1 | 38,9 | 31,7 |
| Нейтральные гетероатомные соединения | | | | |
| Фенолы | 38,9 | 41,9 | 32,1 | 39,9 |
| Фенолы | 8,8 | 4,4 | 6,8 | 4,5 |

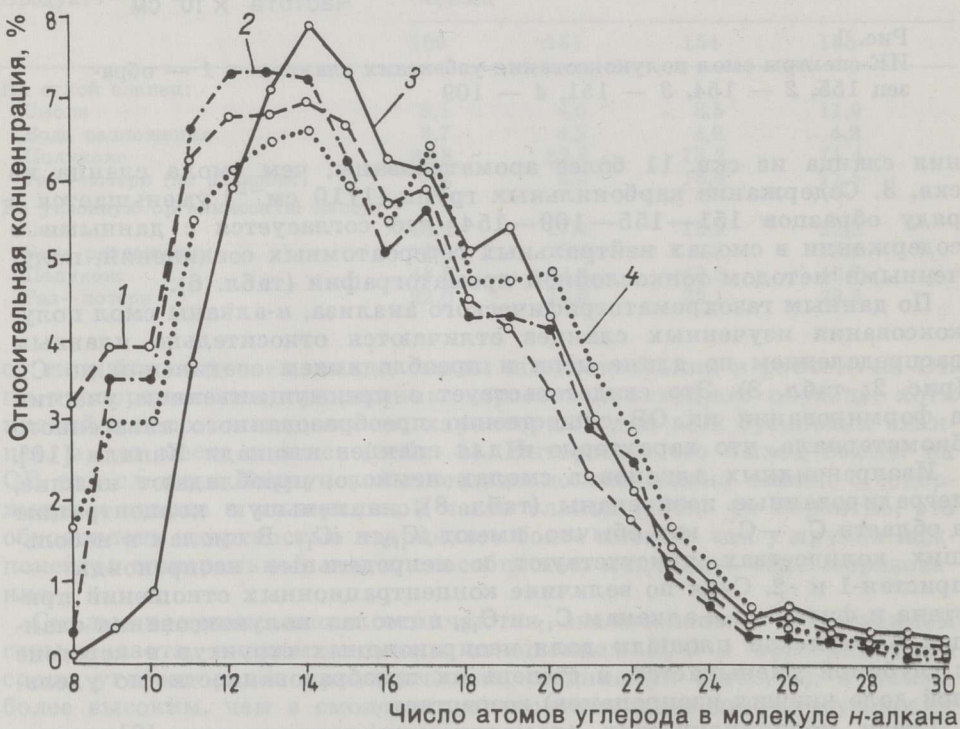


Рис. 2

Распределение *n*-алканов по длине цепи в смоле полукоксования узбекских сланцев: 1 — образец 154, 2 — 151, 3 — 155, 4 — 109

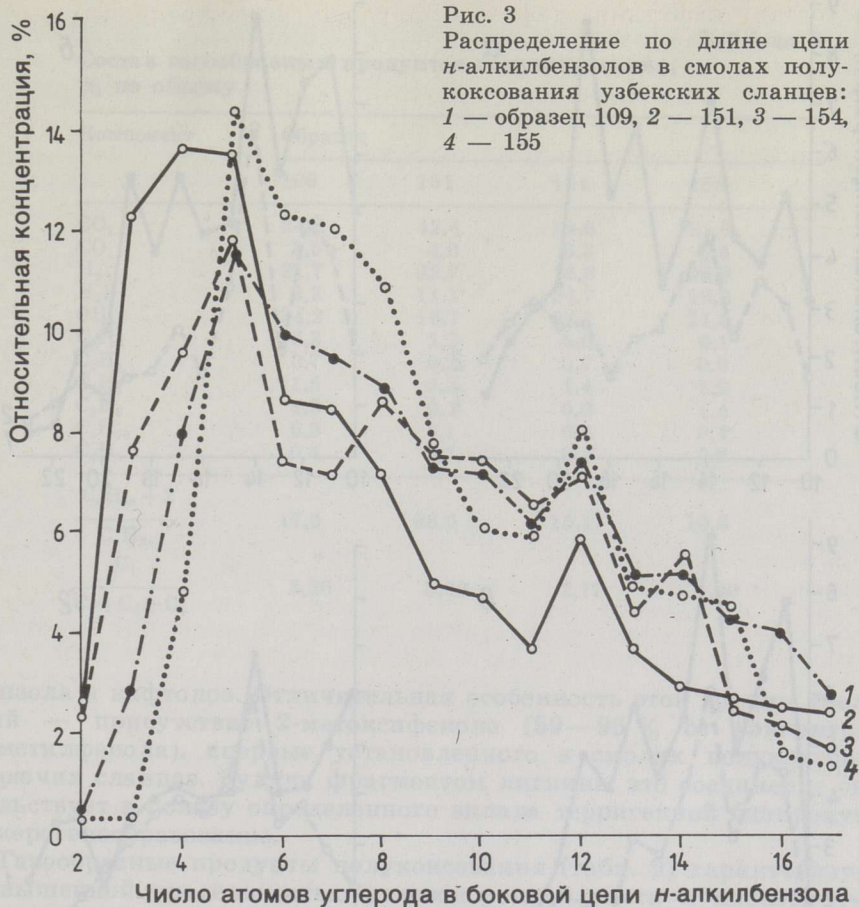


Таблица 7

Характеристика смол полукоксования по относительным оптическим плотностям в инфракрасных спектрах D/D_{1470}

| Частота, см^{-1} | Образец | | | |
|---------------------------|---------|------|------|------|
| | 109 | 151 | 154 | 155 |
| 745 | 0,30 | 0,33 | 0,36 | 0,34 |
| 770 | 0,27 | 0,30 | 0,32 | 0,38 |
| 815 | 0,28 | 0,30 | 0,32 | 0,41 |
| 1380 | 0,72 | 0,77 | 0,66 | 0,76 |
| 1600 | 0,41 | 0,52 | 0,50 | 0,55 |
| 1710 | 0,76 | 0,79 | 0,68 | 0,78 |
| 3050 | 0,36 | 0,44 | 0,42 | 0,48 |

подчиненную роль, то в выкипающей при температуре выше 200°C фракции смолы *n*-алканоны-2 и симметричные или близкие к ним *n*-алканоны становятся доминирующими. При этом метил-*n*-алкилкетоны составляют около 60% от идентифицированных алифатических кетонов (рис. 4). Обращает на себя внимание повышенная концентрация *n*-алканонов-2 C_{17} и C_{19} , которые в значительных количествах были обнаружены ранее в битумоидах некоторых древних графитовидных сланцев Восточной Сибири [11].

Фенолы смол мало различаются по химическому составу и представлены одноатомными фенолами гомологических рядов гидрокси-

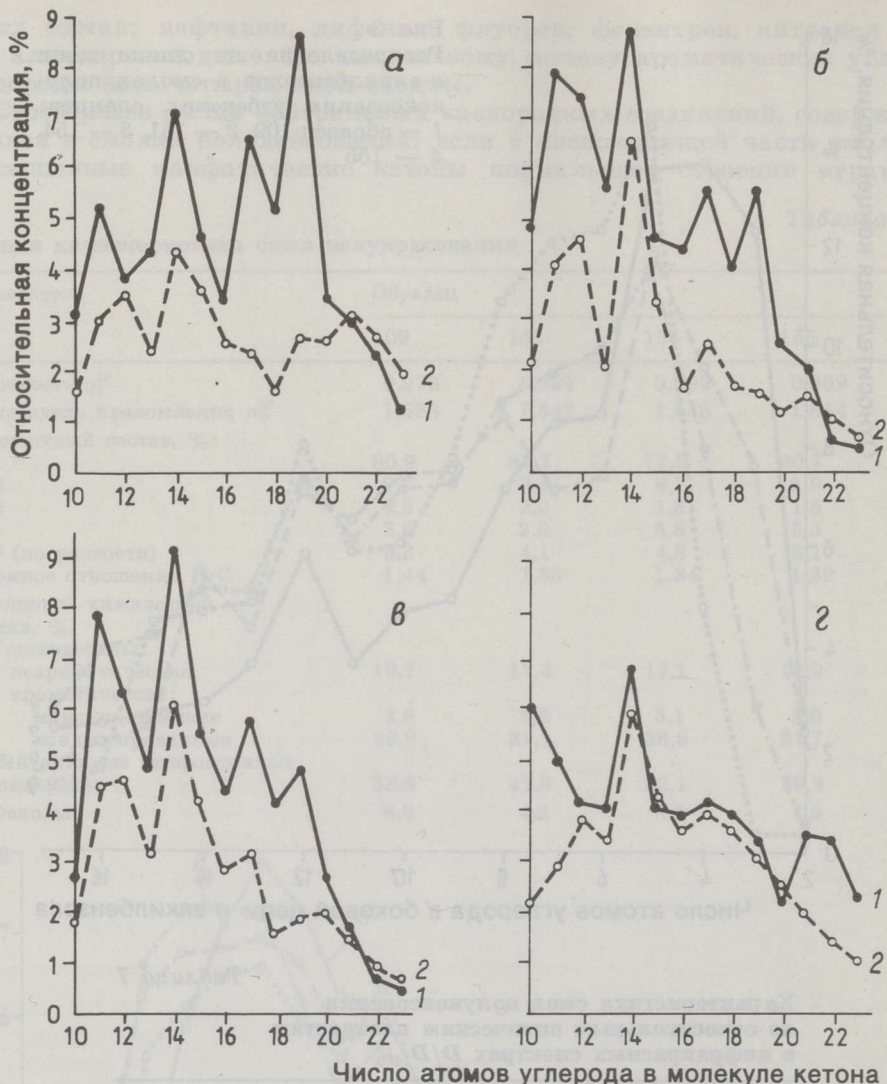


Рис. 4

Распределение по длине цепи насыщенных алифатических кетонов в смолах полукоксования: а — образец 109, б — 151, в — 154, г — 155; 1 — метил-*n*-алкилкетоны, 2 — симметричные и близкие к ним *n*-алканы. Концентрация дана относительно суммы *n*-алканов-2 и симметричных кетонов

Таблица 8

Характеристика алифатических углеводородов смол полукоксования

| Показатель | Образец | | | |
|--|---------|------|------|------|
| | 109 | 151 | 154 | 155 |
| Коэффициент нечетности <i>n</i> -алканов | 1,04 | 1,08 | 1,01 | 1,04 |
| Содержание, % от <i>n</i> -алканов C ₈ —C ₃₀ : | | | | |
| <i>n</i> -1-Алкены C ₈ —C ₂₅ | 28 | 29 | 27 | 35 |
| Изопреноидные алканы <i>i</i> C ₁₃ — <i>i</i> C ₂₀ | 3 | 4 | 5 | 5 |
| Концентрационные отношения: | | | | |
| <i>n</i> -Алканы (C ₈ —C ₁₇): (C ₁₈ —C ₃₀) | 1,92 | 2,46 | 2,80 | 1,96 |
| Изопрены (<i>i</i> C ₁₃ — <i>i</i> C ₁₈): (<i>i</i> C ₁₉ — <i>i</i> C ₂₀) | 2,63 | 2,77 | 2,51 | 1,46 |
| Пристан-фитан <i>i</i> C ₁₉ : <i>i</i> C ₂₀ | 0,79 | 0,86 | 0,82 | 0,92 |
| <i>i</i> C ₁₉ : <i>n</i> -C ₁₇ | 0,04 | 0,06 | 0,08 | 0,21 |
| <i>i</i> C ₂₀ : <i>n</i> -C ₁₈ | 0,07 | 0,09 | 0,14 | 0,28 |

Состав газообразных продуктов полукоксования,
% по объему

| Компонент | Образец | | | |
|--------------------------------|---------|------|------|------|
| | 109 | 151 | 154 | 155 |
| CO ₂ | 24,8 | 42,4 | 19,6 | 21,3 |
| CO | 3,5 | 4,0 | 6,3 | 3,5 |
| H ₂ | 21,7 | 22,7 | 16,6 | 26,3 |
| H ₂ S | 5,3 | 11,1 | 24,7 | 16,2 |
| CH ₄ | 34,2 | 16,7 | 24,1 | 21,5 |
| C ₂ H ₆ | 6,3 | 2,2 | 5,0 | 6,1 |
| C ₂ H ₄ | 0,7 | 0,2 | 0,7 | 0,9 |
| C ₃ H ₈ | 1,5 | 0,3 | 1,4 | 1,9 |
| C ₃ H ₆ | 1,3 | 0,2 | 0,9 | 1,4 |
| C ₄ H ₁₀ | 0,3 | 0,1 | 0,3 | 0,4 |
| C ₄ H ₈ | 0,4 | 0,1 | 0,4 | 0,6 |
| $C_n H_{2n} + 2$ | 17,6 | 38,6 | 15,4 | 10,3 |
| $C_n H_{2n}$ | | | | |
| C ₁ | 3,26 | 5,39 | 2,77 | 1,90 |
| $C_2 + C_3 + C_4$ | | | | |

бензола и нафтолов. Отличительная особенность этой группы соединений — присутствие 2-метоксифенола (59—96 % от концентрации 2-метилфенола), впервые установленного в смолах полукоксования горючих сланцев. Будучи фрагментом лигнина, это соединение свидетельствует в пользу определенного вклада терригенной биопродукции в керогенообразование.

Газообразные продукты полукоксования (табл. 9) характеризуются повышенной предельностью углеводородной части и низкой относительной концентрацией углеводородов C₂—C₄; по величине пирогазового показателя [12] изученные образцы относятся к сланцам смешанного аквагенно-терригенного происхождения. Необычно высока концентрация двуокиси углерода в газе термоллиза обр. 151, в котором присутствовали остаточные карбонаты (табл. 3); возможно, что наличествующие в парогазовой смеси кислотные компоненты обуславливают разложение части карбонатов даже при режиме полукоксования.

Выводы

1. Исследование нижнеэоценовых горючих сланцев Бухаро-Каршинского района методом термической деструкции показало, что их кероген происходит в основном из существенно преобразованного аквагенного биоматериала.

2. Химический состав органического вещества и минеральной части горючих сланцев Караунской площади заметно меняется в узком интервале глубин, что указывает на быструю смену фациальной обстановки сланценакопления в этом регионе. С глубиной возрастают: содержание в керогене кислорода и азота, относительное содержание в сланце окисных форм железа по сравнению с закисными, степень деградированности изопреноидных структурных элементов керогена, выход (в расчете на органическое вещество) пирогенетической воды и газообразных продуктов при полукоксовании, атомное отношение Н/С в получаемой при этом смоле, степень насыщенности углеводородной части газа полукоксования и концентрационное отношение C₁:(C₂—C₄) в газе.

3. Относительная оптическая плотность $1710/1470 \text{ см}^{-1}$ в инфракрасных спектрах смол полукоксования коррелирует с содержанием в них нейтральных гетероатомных соединений, которое было определено методом тонкослойной хроматографии.

4. В смолах полукоксования значительна доля 2-метоксифенола, который, вероятно, генетически связан с лигнином исходной биопродукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усманов Х. У., Морген Л. М. К вопросу о суммарных фенолах из смол термоллиза горючих сланцев Южного Узбекистана // Узб. хим. ж. 1965. № 3. С. 59—62.
2. Глушенкова Е. В., Михеенко Т. И., Семенов С. С. Состав и свойства смолы полукоксования байсунских горючих сланцев // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. Л., 1968. С. 43—51.
3. Глушенкова Е. В., Семенов С. С., Туманова Е. С. Состав и свойства фенолов смолы полукоксования байсунских сланцев // Там же. С. 52—56.
4. Глушенкова Е. В., Докшина Н. Д., Семенов С. С. Азотистые основания смолы полукоксования байсунских сланцев // Там же. С. 56—59.
5. Уров К., Клесмент И., Эйзен О. Характеристика смолы полукоксования горючего сланца месторождения Сангрунта Узбекской ССР // Изв. АН ЭССР. Хим., Геол. 1974. Т. 23. № 4. С. 316—321.
6. Волков Т. М., Ефимов В. М., Петухов Е. Ф. Изучение и промышленное использование горючих сланцев // Химия тв. топлива. 1977. № 3. С. 157—163.
7. Ефимов В. М., Дойлов С. К., Кундель Х. А. и др. Сравнительная характеристика и опытная переработка горючих сланцев различных месторождений // Проблемы полукоксования кускового горючего сланца: Тр. НИИ-сланцев. 1978. Вып. 22. С. 27—51.
8. Уров К. Э., Авазматов 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.
9. Высоцкая В., Уров К., Светозарский Е. Полукоксование пластово-дифференцированных проб нижнеэоценового горючего сланца Узбекистана // Изв. АН ЭССР. Хим. 1985. Т. 34. № 1. С. 33—39.
10. Уров К. Э., Сумберг А. И., Гинзбург А. И. Петрографические и химические особенности сузакских горючих сланцев Таджикистана // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 4. С. 341—354.
11. Уров К. Э., Высоцкая В. В., Дробот Д. И. Исследование органического вещества бывших горючих сланцев (бывшие графитоидные сланцы Восточной Сибири) // Изв. АН ЭССР. Хим. 1985. Т. 34. № 2. С. 77—84.
12. Уров К. Э., Воронаев 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. Таллин

Поступила в редакцию
8.04.1987

**THERMAL DECOMPOSITION OF THE SUZAK
LOWER EOCENE OIL SHALES OF UZBEKISTAN**

Four oil shale samples from two boreholes of the Bukhara-Karshi region (Uzbekistan) were subjected to thermal decomposition (Table 1). The kerogen of oil shales originates mainly from the noticeably transformed aquagenic biomaterial. However, the presence of an appreciable amount of 2-methoxyphenol in semicoking oil indicates that the lignin of terrigenous bioproduction may have taken part in oil shale formation.

The organic and mineral composition of oil shales from the Karaun field (samples 151, 154 and 155) change considerably within a narrow range of depth giving evidence of rapid variations in the conditions of oil shale accumulation in the given region. The following indices increase with depth: the oxygen and nitrogen contents of kerogen (Table 2), the relative content of ferrous iron in oil shales compared with that of ferric iron (Tables 3 and 4), the degree of degradability of isoprenoid structural elements of kerogen (Table 8), the yield (on kerogen basis) of pyrogenetic water and gaseous products upon semicoking (Table 5), the H/C atomic ratio in semicoking oil (Table 6), the degree of saturation of the hydrocarbon part of semicoking gas and the $C_1 : (C_2-C_4)$ ratio in gas (Table 9).

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

| Sample No. | Moisture (%) | Organic matter (%) | Inorganic matter (%) | Total (%) |
|------------|--------------|--------------------|----------------------|-----------|
| 151 | 12.5 | 78.0 | 9.5 | 100.0 |
| 154 | 10.0 | 80.0 | 10.0 | 100.0 |
| 155 | 11.0 | 79.0 | 10.0 | 100.0 |