

А. Э. КОНТОРОВИЧ, В. П. ДАНИЛОВА, В. М. ДИНДОЙН

**ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГУМУСОВОГО  
ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ЕГО ПАРАМАГНИТНЫХ  
СВОЙСТВ В ЗОНЕ КАТАГЕНЕЗА**

*(Представлено академиком А. А. Трофимуком 26 X 1971)*

Цель настоящей работы — сравнительное изучение закономерностей преобразования концентрированного и рассеянного гумусового органического вещества в континентальных угленосных толщах под действием факторов катагенеза.

Объектом исследования явились образцы угля и вмещающих угли глинистых пород, в которых степень постдиагенетической измененности варьирует от буроугольной стадии до антрацитовой. Они отобраны в Кузнецком, Горловском, Канско-Ачинском и Иркутском бассейнах.

При анализе в каждом образце были определены элементный состав органической массы, отражательная способность витринита, количество и состав битумоидов. При выделении битумоидов пробы угля и глинистых пород весом 2–10 кг были подвергнуты многократной экстракции на ходу, а затем в аппарате Сокслета <sup>(1)</sup>.

Для углей и асфальтенов битумоидов углей и глинистых пород были записаны спектры э.п.р. Навески образцов, взятые с точностью 0,0002 г, помещали в тонкостенные ампулы. Спектры записаны при комнатной температуре без вакуумирования. Измерения проведены на радиоспектрометре ЭПР-3 «Сибирь». Длина волны клистронного сверхвысокочастотного генератора 3,3 см, частота магнитной модуляции 10 и 20 кГц, амплитуда модуляции от 30 мэ до 25 э. Все эксперименты по оценке концентраций парамагнитных центров проведены в области достаточно малой микроволновой энергии (0,08 мвт) во избежание даже частичного насыщения. Спектр э.п.р. исследованных образцов представляет собой синглетный симметричный сигнал, лишенный тонкой структуры. Исследование формы линии э.п.р. для нескольких образцов из каждой серии методом линейных аноморфоз <sup>(2)</sup> показало, что в своей центральной части они описываются формулой Лоренца, а в крыльях — формулой Гаусса. Для расчета концентраций парамагнитных центров в качестве эталона применена монокристаллическая хлорная медь.

Зависимость состава битумоидов и некоторых других характеристик органического вещества углей и глинистых пород от степени катагенетической измененности органического вещества показана на рис. 1.

В рассеянном органическом веществе (см. рис. 1а) количество битумоида под действием факторов катагенеза монотонно растет от 0,9–1,0% в начале длиннопламенной до 2,72% в середине газовой стадии, а затем снижается до 0,55% на антрацитовой стадии. Нисходящая ветвь этой кривой осложняется двумя менее значительными, чем первый, максимумами — в середине жирной ( $\beta = 1,65\%$ ) и в конце коксовой ( $\beta = 1,42\%$ ) стадий. Сходный характер изменения битумоидного коэффициента рассеянного органического вещества гумусовой природы на длиннопламенной, газовой и в начале жирной стадии описывался и ранее на примере Западно-Сибирской плиты <sup>(3)</sup>. В зонах максимума в составе органического вещества растет абсолютное количество как углеводородов, так и

асфальтово-смолистых компонентов, рост концентрации смол происходит относительно медленнее. Поэтому максимумам битумоидного коэффициента отвечают минимальные количества смол в составе битумоида.

В углах график зависимости битумоидного коэффициента от степени постдиагенетической измененности органического вещества также имеет три максимума (см. рис. 1б): первый — в начале газовой ( $\beta = 1,15\%$ ), второй — в начале коксовой ( $\beta = 0,85\%$ ) и третий — в начале тощей ( $\beta = 0,39\%$ ) стадий углефикации. Однако количество отдельных компонентов битумоида изменяется по мере метаморфизма угля по-разному. Углеводороды в углях новообразуются медленнее, чем в рассеянном органическом веществе, и первый максимум их концентрации достигается

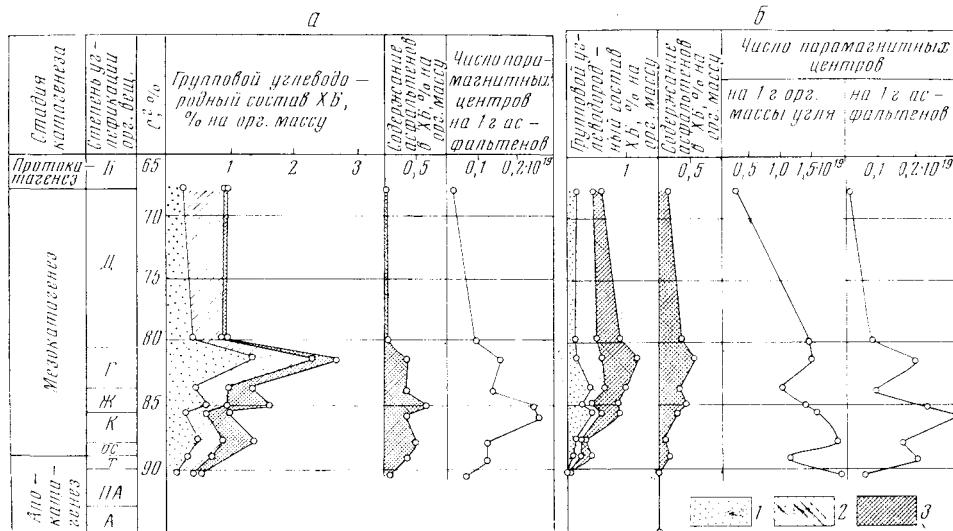


Рис. 1. Изменение состава хлороформенных битумоидов (XB) гумусового органического вещества и его парамагнитных свойств в зоне катагенеза. *a* — рассеянное органическое вещество, *б* — угли. 1 — углеводороды, 2 — смолы, 3 — асфальтены

лишь в конце газовой, а второй — в начале коксовой стадии; третий максимум вообще не фиксируется. Количество смол в общем монотонно снижается от длиннопламенной стадии к антрацитовой с небольшим максимумом в начале тощей стадии. Лишь в асфальтенах четко фиксируются три максимума. Несмотря на меньший битумоидный коэффициент, в органической массе угля вплоть до конца газовой стадии содержится больше асфальтенов, чем в рассеянном органическом веществе. Только с серединой жирной стадии в рассеянном органическом веществе становится в 1,5–3,0 раза больше асфальтенов, чем в органической массе углей.

Изучение парамагнитных свойств углей показывает, что при катагенезе циклически, с рядом максимумов и минимумов изменяются не только наиболее низкомолекулярные, битумоидные их компоненты, но и химическая структура высококонденсированной основной их массы (см. рис. 1б). С ростом карбонизации углей ширина линии уменьшается от 7–8 до 4–6 э с коэффициентом корреляции  $-0,89$ , значимо отличимом от 0 с доверительной вероятностью 0,95. Количество парамагнитных центров варьирует от  $0,25$  до  $2,00 \cdot 10^{19}$  на 1 г горючей массы углей (см. рис. 1б). На длиннопламенной и в начале газовой стадии количество парамагнитных центров в углях растет и достигает максимума ( $1,5 \cdot 10^{19}$ ) в середине газовой стадии. В этой части кривая изменения количества парамагнитных центров полностью симметрична кривой изменения битумоидного коэффициента. В более глубоко измененных катагенезом углях кар-

тина меняется на обратную: относительному увеличению битуминозности угля в начале тощей стадии отвечает минимум количества парамагнитных центров (см. рис. 16).

В ряде работ по исследованию углей методом э.п.р. описывается монотонно возрастающий ход изменения концентраций парамагнитных центров в зависимости от степени метаморфизма (4-8). Лишь в работе Ю. Б. Тютюнникова и др. (9) отмечается факт значительного уменьшения концентрации парамагнитных центров на жирной стадии углефикации. В углях юга Западной и Средней Сибири таких минимумов два. Два минимума при  $C^r = 83,74$  и при  $C^r = 90,27\%$  фиксируются и в американских углях (4), однако авторы публикации не обратили на это внимание.

В асфальтенах битумоидов углей парамагнитных центров значительно меньше ( $0,2-0,51 \cdot 10^{19}$  на 1 г асфальтенов), причем всем трем максимумам количества асфальтенов в углях отвечает увеличение парамагнитных центров в асфальтенах. Максимальное их количество ( $0,35 \cdot 10^{19}$ ) приходится на второй максимум в конце жирной стадии.

В рассеянном органическом веществе количество парамагнитных центров в 1 г асфальтенов варьирует от 0,03 до  $0,30 \cdot 10^{19}$ . Как и в углях, количество парамагнитных центров в асфальтенах достигает максимума в начале газовой ( $0,15 \cdot 10^{19}$  на 1 г), в конце жирной ( $0,28 \cdot 10^{19}$ ) и в начале тощей ( $0,10 \cdot 10^{19}$ ) стадии углефикации, причем более всего парамагнитных центров в асфальтенах на жирной стадии. Эти максимумы отвечают максимумам количества асфальтенов в битумоидах.

Изложенные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Динамика изменения количества и состава битумоидов в зоне катагенеза в общих чертах сходна как в рассеянном, так и в концентрированном гумусовом органическом веществе, однако количество битумоидов в органической массе углей, в первую очередь углеводородов и смол, при прочих равных условиях меньше, чем в рассеянном органическом веществе.

2. Минимумы битумоидного коэффициента, по крайней мере первые два, следует связывать с преобладанием в конце газовой и жирной стадий эмиграции битумоидов над их новообразованием (3). Из этого следует необоснованность бытующего в литературе мнения, что гумусовое органическое вещество не может генерировать нефть, а угленосные толщи являются исключительно газопроизводящими.

Снижение количества битумоидов в органическом веществе и увеличение в них доли высококонденсированных асфальтово-смолистых компонентов на тощей и более высоких стадиях углефикации более естественно объяснять «метаморфизмом» битумоидов и переходом их в перистроимые формы с частичным новообразованием легколетучих продуктов (10, 11).

3. Сходный характер изменения состава и количества битумоидов в гумусовом органическом веществе независимо от его концентрации позволяет считать, что эмиграция углеводородов происходит не только из рассеянного органического вещества, но и из углей. В углях этот процесс имеет, однако, ограниченные масштабы.

4. Наличие нескольких максимумов на кривых изменения количества битумоидов и углеводородов в зоне катагенеза позволяет считать, что в катагенезной истории органического вещества наряду с этапом резкого усиления масштабов нефтеобразования на газовой стадии («главная фаза» (1, 3, 12, 13)) существуют более поздние этапы (по крайней мере один в конце жирной — начале коксовой стадии) усиления масштабов нефтеобразования, хотя и менее значительные, т. е. нефтеобразование — процесс не одноцикловый, а по крайней мере двухцикловый. Следует продумать вопрос о названии этих, более поздних этапов усиления нефтеобразования.

5. Смена параллельного хода кривых битумоидного коэффициента и количества парамагнитных центров в углях в середине жирной стадии параллельный, а также возрастание, начиная с этого момента, количества асфальтенов в рассеянном органическом веществе по сравнению с органической массой углей позволяют считать, что характер процессов новообразования битумоидов после завершения главной фазы нефтеобразования меняется. Если до этого источником новообразования битумоидов были, скорее всего, в основном относительно малоконденсированные полимерлипидные, по терминологии В. А. Успенского (14), компоненты органического вещества, то начиная с середины, возможно с конца, жирной стадии в битумоидообразование вовлекаются все более сильно конденсированные компоненты гумусового органического вещества. В рассеянном органическом веществе эти процессы протекают более энергично.

6. Асфальтены как промежуточные продукты играют, по-видимому, существенную роль в новообразовании углеводородов органического вещества из нерастворимой в хлороформе его части. Во всяком случае, на этапах усиленного новообразования битумоидов количество парамагнитных центров в асфальтенах возрастает, что следует связывать с высокой конденсированностью новообразованных асфальтенов. В дальнейшем происходит упрощение, деконденсация их структуры.

7. Выявленные особенности изменения состава битумоидов гумусового органического вещества позволяют поставить вопрос о расширении нижней границы возможной нефтеносности недр в зону более высоких глубин и температур, в зону большего метаморфизма органического вещества, чем это принято до сих пор (1, 3, 10).

Сибирский научно-исследовательский институт  
геологии, геофизики и минерального сырья  
Новосибирск

Поступило  
19 X 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Нефтепроизводящие толщи и условия образования нефти в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности, Л., 1967. <sup>2</sup> Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Новосибирск, 1962. <sup>3</sup> А. Э. Конторович, Тр. Сиб. н.-и. инст. геол., геофиз. и мин. сырья, в. 95 (1970). <sup>4</sup> H. L. Retcofsky, J. M. Stark, R. A. Friedel, Anal. Chem., 40, № 11 (1968). <sup>5</sup> S. Toyoda, H. Honda, Carbon, 3, № 4 (1966). <sup>6</sup> Hideo Ohuchi, Masaru Shiotani, Junkichi Sohma, Fuel, 48, № 2 (1969). <sup>7</sup> D. W. Van Krevelen, Coal, Amsterdam, 1961. <sup>8</sup> Hans Nelling Oelert, Ernst A. Hettner, Erdöl und Kohle, № 3 (1970). <sup>9</sup> Ю. Б. Тютюников, И. С. Ромоданов и др., Химия тверд. топлива, № 4 (1968). <sup>10</sup> В. С. Вышемирский, Геологические условия метаморфизма углей и нефти, Саратов, 1963. <sup>11</sup> А. Ф. Добрянский, Геохимия нефти, 1963. <sup>12</sup> Н. Б. Вассоевич, Изв. АН СССР, сер. геол., № 11 (1967). <sup>13</sup> Н. Б. Вассоевич, Ю. И. Корчагина и др., Вестн. Московск. унив., № 6 (1969). <sup>14</sup> В. А. Успенский, Введение в геохимию нефти, Л., 1970.