

М. РАЗВИГОРОВА, Г. АНГЕЛОВА

О СОСТАВЕ И СТРУКТУРЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ
СЛАНЦЕВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КРАСАВА»1. Исследование состава кислот, содержащихся в битумоидах,
и характера их связей

Исследование химического состава болгарских сланцев и идентификация структуры содержащихся в них органических веществ помогли бы выяснить их происхождение и возможности рационального использования. Соединения, которые рассматриваются в качестве биологических меток, присутствуют в растворимой части органического вещества (ОВ) сланцев — битумоидах. Это не значит, что можно пренебречь нерастворимой частью ОВ, обычно составляющей 90% и более от общего количества ОВ, однако исследование ее состава несравненно сложнее, чем исследование битумоидов.

Жирные кислоты, благодаря их исключительно широкой распространенности в живых организмах и относительно большой стабильности, — общепринятые биологические метки [1—3]. Предполагают, что они являются основным источником образования сапропелитов [4, 5]. Самая богатая информация о жирных кислотах битумоидов получена при изучении сланцев месторождения «Грин ривер» [6—10, 12]. Исследованы также составы кислот месторождений «Вайоминг» [3], «Чатануга», «Иигл форд» [11], «Серпиано» [12]; сделан полный кислотный анализ шотландского торбанита [1] и некоторых тасманитов [13]. В последнее время работы в этом направлении ведутся в Институте химии Академии наук Эстонской ССР [14—16].

В Болгарии исследованы сланцы месторождений «Ярославци» и «Николаево» [17, 18].

Объект данной работы — сланец болгарского месторождения «Красава». К настоящему времени исследованы углеводородный состав битумоидов этого сланца [19, 20] и продукты его термической [21] и окислительной деструкции [22]. Цель работы — выделение и исследование кислот, содержащихся в битумоидах, и установление их роли в связывании органической и минеральной частей.

Жирные кислоты присутствуют в сланцах как в свободном виде (простые липиды и связанные с минеральной частью соли), так и в виде эфиров, связанных с керогеном. Кроме того, кислоты, как и другие липидные вещества, могут быть включены в минеральную матрицу в несвязанном виде в процессе соосаждения. Кислоты, связанные эфирной связью с керогеном, будут изучены отдельно как часть его структуры.

Ступенчатая деминерализация горючего сланца позволяет постепенно и избирательно растворять минеральную часть, что дает возможность установить ее влияние на выход и состав битумоидов и кислот. Поэтому выделение битумоидов проводили до и после обработки 10%-ной HCl, концентрированной HF и смесью концентрированных HCl и HF (1 : 1). Использовали схему Вандегрифта и сотр. [23].

Экспериментальная часть

Проба сланца отобрана сотрудниками Геологического института Болгарской академии наук. Характеристика сланца, %: ОВ 26,62, зольность 63,29, выход смолы по Фишеру 14,9. Бензол, метиловый спирт и хлороформ были очищены и дистиллированы. Все остальные реактивы марки ч.д.а. Диазометан готовили в день метилирования кислот.

Форм были очищены и дистиллированы. Все остальные реактивы марки ЧДА. Диазометан готовили в день метилирования кислот.

Выделение битумоидов проводили в аппарате Сокслета. После месячного экстрагирования смесью метилового спирта и бензола (1 : 3) получены четыре фракции битумоида (рис. 1). Битумоид I содержит свободно экстрагирующиеся, т. е. не связанные с минеральной частью вещества. Битумоиды II, III и IV содержат вещества, которые высвобождаются в результате деминерализации, соответственно, соляной, фтористоводородной кислотой и их смесью. После экстракции остается не растворимая в органических растворителях часть ОВ сланца.

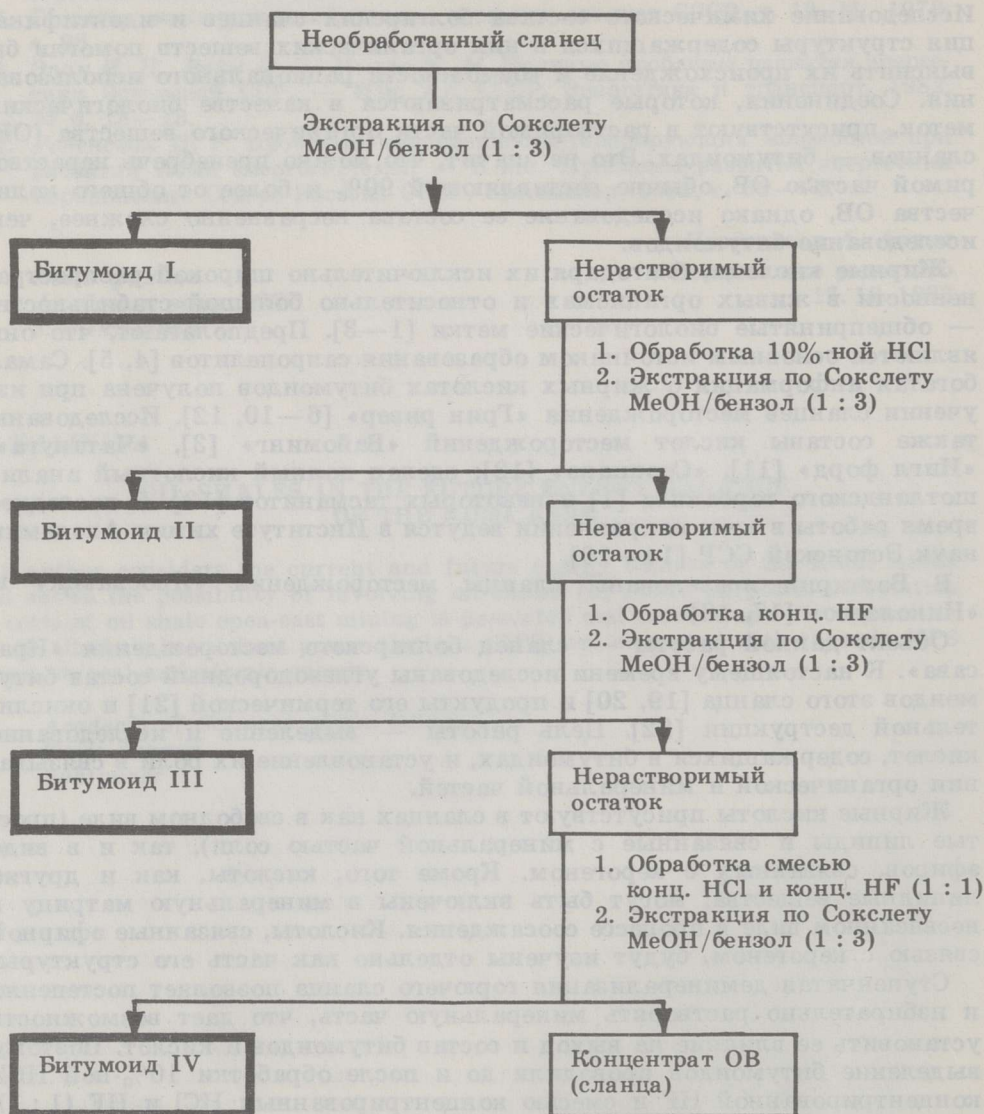


Рис. 1
Схема выделения битумоидов

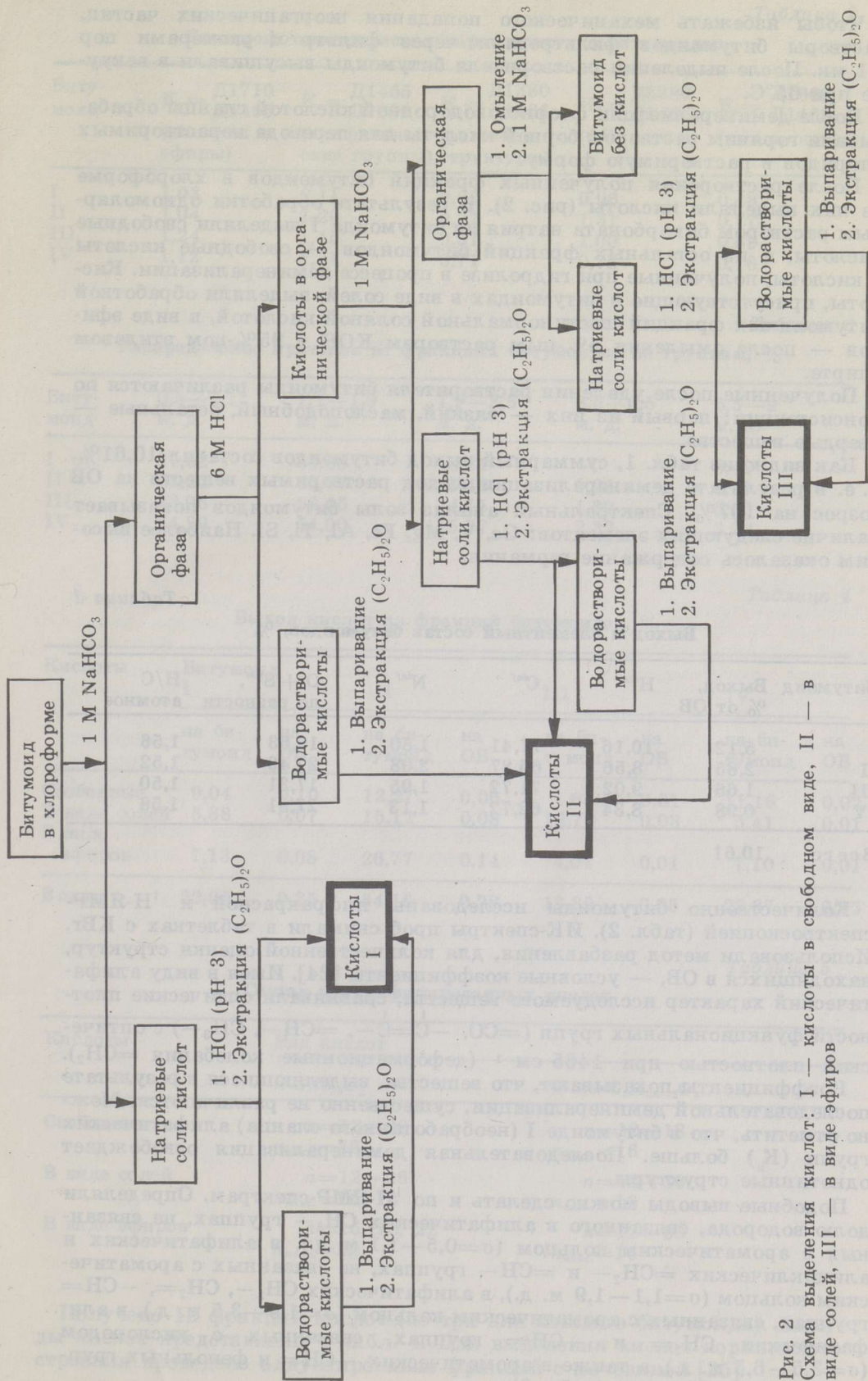


Рис. 2
 Схема выделения кислот: I — кислоты в свободном виде, II — в виде солей, III — в виде эфиров

Чтобы избежать механического попадания неорганических частиц, растворы битумоидов фильтровали через фильтр с размерами пор 0,1 мк. После выделения растворителя битумоиды высушивали в вакууме при 65°C.

После деминерализации фтористоводородной кислотой сланцы обрабатывали горячим раствором борной кислоты для перевода нерастворимых фторидов в растворимую форму.

После растворения полученных фракций битумоидов в хлороформе из них выделяли кислоты (рис. 2). В результате обработки одномолярным раствором бикарбоната натрия из битумоида I выделяли свободные кислоты, а из остальных фракций битумоидов — свободные кислоты и кислоты, полученные при гидролизе в процессе деминерализации. Кислоты, присутствующие в битумоидах в виде солей, выделяли обработкой битумоидных фракций шестинормальной соляной кислотой, в виде эфиров — после омыления 5%-ным раствором КОН в 95%-ном этиловом спирте.

Полученные после удаления растворителя битумоиды различаются по консистенции: первый из них — вязкий, маслоподобный, остальные — твердые вещества.

Как видно из табл. 1, суммарный выход битумоидов составил 10,61%, т. е. в результате деминерализации выход растворимых веществ на ОВ возрос на 107%. Спектральный анализ золы битумоидов показывает наличие следующих элементов: Ge, V, Mg, Fe, Al, Ti, Si. Наиболее высоким оказалось содержание германия.

Таблица 1

Выход и элементный состав битумоидов, %

Битумоид	Выход, % от ОВ	H ^{daf}	C ^{daf}	N ^{daf}	O + S ^{daf} , по разности	H/C атомное
I	5,12	10,16	77,41	1,80	10,63	1,56
II	2,85	8,56	66,87	2,08	22,49	1,52
III	1,66	9,02	71,72	1,95	17,31	1,50
IV	0,98	8,34	62,72	1,13	27,81	1,58

Всего 10,61

Количественно битумоиды исследованы инфракрасной и ¹H-ЯМР-спектроскопией (табл. 2). ИК-спектры проб снимали в таблетках с КВг. Использовали метод разбавления, для количественной оценки структур, находящихся в ОВ, — условные коэффициенты [24]. Имея в виду алифатический характер исследуемого вещества, сравнивали оптические плотности функциональных групп ($=CO$, $-C=C-$, $=CH-$, CH_3-) с оптической плотностью при 1465 см⁻¹ (деформационные колебания $=CH_2$).

Коэффициенты показывают, что вещества, выделяющиеся в результате последовательной деминерализации, существенно не различаются. Можно отметить, что в битумоиде I (необработанного сланца) алифатических групп (K_n) больше. Последовательная деминерализация освобождает однотипные структуры.

Подобные выводы можно сделать и по ¹H-ЯМР-спектрам. Определяли долю водорода, связанного в алифатических CH_3- группах, не связанных с ароматическим кольцом ($\sigma=0,5-1,1$ м. д.), в алифатических и алициклических $=CH_2-$ и $=CH-$ группах, не связанных с ароматическим кольцом ($\sigma=1,1-1,9$ м. д.), в алифатических CH_3- , $CH_2=$, $-CH=$ группах, связанных с ароматическим кольцом ($\sigma=1,9-3,5$ м. д.), в алифатических $CH_2=$ и $-CH=$ группах, связанных с кислородом ($\sigma=3,5-6,5$ м. д.), а также в ароматических $-CH=$ и фенольных группах ($\sigma=6,5-9,0$ м. д.) (табл. 3).

Спектрофотометрическая характеристика битумоидов

Битумоид	$K_k = \frac{D_{1710}}{D_{1465}}$ (кислоты и эфиры)	$K_n = \frac{D_{1465}}{D_{1600}}$ (алифатические группы)	$K_p = \frac{D_{1380}}{D_{1465}}$ (разветвл. структуры)	$K_\phi = \frac{D_{3380}}{D_{1465}}$ (ОН)	$K_a = \frac{D_{1600}}{D_{1465}}$ (цикличность)
I	1,03	2,11	0,80	0,96	0,48
II	1,04	1,29	0,77	1,31	0,77
III	1,24	1,45	0,81	1,00	0,69
IV	1,12	1,31	0,71	0,78	0,76

Таблица 3

Распределение протонов во фракциях битумоидов по группам, %

Битумоид	0,5—1,1 м. д.	1,1—1,9 м. д.	1,9—3,5 м. д.	3,5—6,5 м. д.	6,5—9 м. д.
I	27,62	50,08	18,81	—	3,49
II	21,22	56,87	15,48	1,98	4,45
III	22,06	56,65	14,15	1,89	5,25
IV	24,29	54,00	15,67	2,32	3,72

Таблица 4

Выход кислот из фракций битумоидов, %

Кислоты	Битумоид I		II		III		IV	
	на битумоид	на ОВ	на битумоид	на ОВ	на битумоид	на ОВ	на битумоид	на ОВ
Свободные	9,04	0,10	12,27	0,06	1,65	0,01	11,16	0,02
В виде солей	5,88	0,07	15,12	0,08	12,70	0,03	5,41	0,01
В виде эфиров	7,13	0,08	26,77	0,14	4,04	0,01	7,10	0,01
Всего	22,05	0,25	54,16	0,28	18,39	0,05	23,67	0,15

Таблица 5

Состав идентифицированных кислот

Кислоты	Ряд кислот	
	$n-C_nH_{2n}O_2$	$n-\alpha, \omega-C_nH_{2n-2}O_4$
Свободные	$n=12-26$	$n=12-18$
	$n_{\text{макс.}}=22$	$n_{\text{макс.}}=16$
В виде солей	$n=12-26$	$n=12-18$
	$n_{\text{макс.}}=16, 18$	$n_{\text{макс.}}=16$
В виде эфиров	$n=16, 18, 22$	$n=12-20$
	$n_{\text{макс.}}=22$	$n_{\text{макс.}}=16$

Получено 12 фракций кислот (по три для каждого битумоида). Выходы кислот представлены в табл. 4. Для выделения кислот нормального строения проведено аддуктирование фракций с мочевиной [25].

Индивидуальный состав кислот исследовали газовой хроматографией (ГХ) и ГХ-масс-спектрометрией (ГХ-МС) (табл. 5). Условия ГХ-анализа даны в [22]. ГХ-МС-анализ делали на аппарате IMS-D 300 с использованием набивной и капиллярной колонок с неподвижной фазой OV-17. Энергия ионизации 70 В, температура источника ионизации 185°, сепаратора — 280°. При помощи масс-спектрального анализа доказано, что во фракции кислот, связанных в виде солей, присутствуют также бензиловый спирт и 2,6-ди(1,1-диметилэтил)-4-метилфенол.

Обсуждение результатов

В ходе настоящей работы:

- последовательной обработкой образца соляной, фтористоводородной кислотой и их смесью (1 : 1) выделены битумоиды сланца болгарского месторождения «Красава»;
- собран весь кислотный материал, находящийся в битумоидах;
- по отдельности исследованы составы кислот, связанных в виде солей и в виде эфиров.

Результаты показывают, что лишь небольшой процент кислот битумоидов находится в свободном состоянии. Большая часть их связана с карбонатной минеральной составляющей сланца, а некоторые кислоты включены в минеральную матрицу и освобождаются только после полной деминерализации.

Установлено большое содержание алифатических кислот $n-C_{16}$ и $n-C_{18}$, которое соответствует составу кислот как водорослей, так и молодых осадков водорослевого происхождения [13]. Наличие высших членов этого гомологического ряда связано с участием в исходном материале высшей растительности, что подтверждается и петрографическими исследованиями [26]. Интересно, что отсутствуют кислоты разветвленной структуры. Это отвечает составу современных синезеленых водорослей, липидная часть которых предположительно является основным материалом, из которого образовалось ОБ сланцев. Это подтверждают и результаты исследований двух месторождений тасманитов, происхождение которых считается водорослевым [13].

Длинноцепочечные дикарбоновые кислоты в природе встречаются редко. Микробальное окисление некоторых углеводородов и монокарбоновых жирных кислот приводит к образованию дикарбоновых кислот. Имея это в виду можно предположить, что установленные дикарбоновые кислоты образовались в результате такой трансформации.

Преобладание четных членов гомологического ряда жирных кислот нормального строения дает основание допустить, что ОБ исследованных сланцев имеет мягкую диагенетическую историю, т. е. эти отложения не подвергались действию высоких давлений и температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Douglas A. G., Douraghi-Zadeh K., Eglinton G., Maxwell J. R., Ramsay J. N. Adv. Org. Geochem., 1966, 32, 315.
2. Eglinton G. Adv. Org. Geochem., 1968, 31, 1.
3. Kvenvolden R. A. Nature, 1966, 209, 573.
4. Стадников Г. Л. Физические методы исследования углей. М., 1957.
5. Уров К., Лустрем А., Янус А. Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 1, 75—79.
6. Burlingame A. L., Simoneit B. R. Nature, 1968, 218, 252.
7. Leo R. F., Parker P. L. Science, 1966, 152, 649.
8. Haug P., Schoes H. K., Burlingame A. L. Science, 1967, 158, 772.
9. Haug P., Schoes H. K., Burlingame A. L. Chem. Commun., 1967, 21, 113.
10. Haug P., Schoes H. K., Burlingame A. L. Geochim. Cosmochim. Acta, 1968, 32, 358.

11. Cooper J. E. *Nature*, 1962, **193**, 744.
12. Douglás A. G., Blumer M., Eglinton G., Douraghi-Zadeh K. *Tetrahedron*, 1971, **27**, 1071.
13. Burlingame A. L., Wszolek P. C., Simoneit B. R. *Adv. Org. Geochem.*, 1968, **31**, 131.
14. Palu V., Bondar J., Veski R., Fomina A. *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 1979, **32**, N 4, 505—508.
15. Вески Р., Бондарь Е. ХТТ, 1982, № 1, 24.
16. Бондарь Е., Вески Р. *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1980, **29**, № 4, 251.
17. Ivanov Ch., Rustchev D., Dodova-Angelova M., Simeonova P. 7th Intern. Congr. Strat. et Geol. Carb. Krefeld, 1974, 221.
18. Dodova-Angelova M. S., Rustchev D. *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 1981, **34**, N 1, 47.
19. Кърджиева Л. Автореферат, ВХТИ—София, 1976.
20. Минкова В., Ангелова Г., Развигорова М., Горанова М. *Изв. по химия при БАН*, 1980, **13**, кн. 3, 432.
21. Развигорова М., Ангелова Г. *Нефтена и въглищна геология*, 1979, **10**, 25.
22. Будинова Т. Автореферат, ИОХ—БАН, 1982.
23. Vandegrift G. F., Winans R. E., Scott R. G., Horwitz E. F. *Fuel*, 1980, **59**, 627.
24. Ангелова Г., Петрова Р., Минкова В., Тодорова М. *Нефтена и въглищна геология*, 1978, **9**, 55.
25. Burlingame A. L., Simoneit B. R. *Science*, 1968, **160**, 531.
26. Константинова В., Гноевая М., Нунева В., Йорданова А., Попова К. *Нефтена и въглищна геология*, 1976, **5**, 33.
27. Johns R. B., Onder O. M. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, **39**, 129.

Представил К. Уров

*Институт органической химии
Болгарской академии наук
г. София*

*Поступила в редакцию
30.01.1984*

M. RAZVIGOROVA, G. ANGELOVA

A STUDY ON THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF THE ORGANIC MATTER IN KRASSAVA OIL SHALE

1. Investigation of bitumen acid components and the character of their bonding

Bitumen fractions are obtained by extraction from Krassava oil shale before and after demineralization with 10% HCl, concentrated HF and HF/HCl. The four extracts are examined quantitatively by infrared and ¹H-NMR spectroscopy. Fatty acids may be present in shales as free acids, simple lipids, esters bound to the kerogen matrix or as salts bound to the inorganic matrix. The acids and other lipid materials may also be present interstitially or be loosely bound on the grain surfaces. All these types of acids except esters bound to the kerogen matrix are investigated in this paper. A treatment with 6N HCl and saponification of bitumen fractions are carried out in order to isolate the entire acid material. The subsequent separation of the normal acid from the branched one involves the use of urea adduction followed by gas chromatography and gas chromatography—mass spectrometry of methyl esters. Conclusions are drawn both about the origin of the studied acids and the character of their bonding.

*Bulgarian Academy of Sciences,
Institute of Organic Chemistry
Sofia*