

*Р. ВЕСКИ, Е. БОНДАРЬ, Р. КУТУЕВ, Х. ТААЛ*

### СРАВНЕНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ СТУПЕНЧАТОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ И ОЗОНОМ

Для исследования сложной структуры органического вещества (ОВ) твердых топлив широко используют метод окислительной деструкции, позволяющий получать поддающиеся идентификации низкомолекулярные продукты, сохраняющие структурную связь с ОВ. В качестве окислителя обычно используют щелочной перманганат калия, кислород (воздуха), азотную кислоту, озон, а иногда и другие агенты. Несмотря на признанные выгоды и информативность окислительной деструкции как метода исследования структуры ОВ горючих сланцев [1], получаемые при изучении одного и того же объекта результаты иногда трудно сопоставить из-за использования разных окислительных агентов, различий в характеристиках исходных проб и условиях эксперимента, а также из-за неодинаковой разрешающей способности выбранных методов анализа продуктов деструкции.

Для выявления возможных расхождений в получаемых результатах в данной совместной работе Института химии (ИХ) АН ЭССР и Ленинградского технологического института (ЛТИ) им. Ленсовета сравниваются составы продуктов окислительной деструкции сланца-кукерсита азотной кислотой и озоном. С этой целью продукты озонирования, проведенного в ЛТИ им. Ленсовета, были исследованы в ИХ АН ЭССР методами, уже применявшимися ранее для анализа продуктов азотнокислотного окисления сланца-кукерсита.

#### Окисление керогена кукерсита и общая характеристика полученных продуктов

Флотоконцентрат керогена сланца-кукерсита из керовой пробы пласта В шахты «Сомпа» (Эстонская ССР) (характеристику ОВ сланца см. в табл. 1) окисляли ступенчато озоном и азотной кислотой. Условия окисления озоном приведены в [2], азотной кислотой — в [3], схемы разделения продуктов — на рис. 1. Элементный анализ продуктов деструкции керогена кукерсита обоими окислителями проводили на автоматическом анализаторе 185 CNH фирмы «Hewlett Packard» (США), дериватограммы снимали на дериватографе OD-102 (Венгрия) в атмосфере воздуха, согласно [3]. Состав продуктов окисления анализировали методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе ЛХМ-8МД, модель 5, и хромато-масс-спектрометрии (ГЖХ-МС) на приборе ЛКВ 2091 и в системе «Hewlett Packard» (хроматограф 5840 А, масс-спектрометр 5985 А, компьютер HP 1000) в условиях, приведенных в [4—6]. Результаты ступенчатого азотнокислотного окисления концентрата керогена кукерсита были опубликованы ранее [3, 5, 7, 8].

При озонировании идентификации методом ГЖХ поддавались только растворимые в реакционной среде (уксусной кислоте) продукты деструкции. Нерастворимый «озонид» керогена хроматографируемых продуктов

**Характеристика продуктов озонирования  
концентрата керогена кукуерсита**

Степень озонирования	Зола, %	Выход ОВ от ОВ сланца, %	Элементный состав ОВ, %			Н/С атомн.	Выход С от С ОВ сланца, %
			С	Н	О+N+S		
<b>Нерастворимые продукты</b>							
ОВ сланца	8,7	79,9	79,9	9,7	11,3	1,46	100
I	8,5	107,7	69,5	8,6	21,9	1,48	95,7
II	8,2	108,1	66,2	8,6	25,2	1,56	91,5
III	9,3	100,4	62,4	8,1	29,5	1,55	80,1
IV	10,0	83,4	61,1	8,2	30,7	1,61	70,8
V	10,8	71,8	59,6	7,9	32,5	1,59	59,4
VI	12,8	50,8	59,7	7,8	32,5	1,57	48,4
VII	14,7	40,9	58,5	8,0	33,5	1,64	38,2
<b>Растворимые продукты</b>							
I	1,1	4,4	57,1	8,1	34,8	1,70	3,2
II	0,3	8,8	55,8	7,6	36,6	1,63	6,3
III	0,2	17,5	53,6	7,9	38,5	1,77	11,8
IV	0,2	10,9	53,9	7,4	38,7	1,65	7,5
V	0,2	10,8	53,7	7,3	39,0	1,63	8,0
VI	0,3	14,9	52,6	7,2	40,2	1,64	10,9
VII	1,0	10,8	51,8	7,2	41,0	1,67	8,3
Всего		78,1					56,0

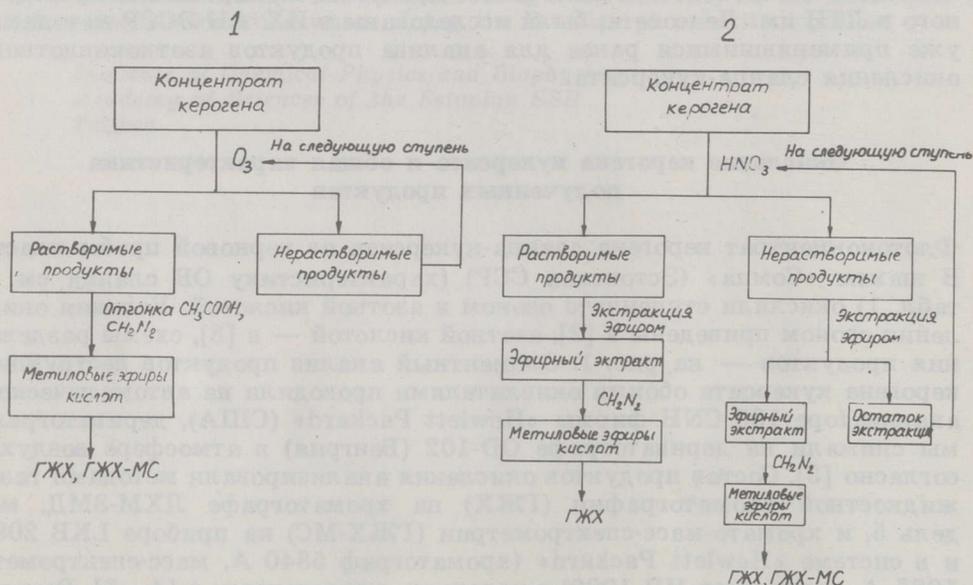


Рис. 1

Схемы ступенчатого озонирования (а) и окисления азотной кислотой (б) концентрата керогена кукуерсита

**Характеристика продуктов азотнокислотного окисления концентрата керогена кукурсита**

Степень окисления	Зола, %	Выход ОВ от ОВ сланца, %	Элементный состав ОВ, %				Н/С атомн.	Выход С от С ОВ сланца, %
			С	Н	Н	О		
<b>Нерастворимые продукты</b>								
I	6,7	113,0	67,2	7,8	3,5	21,5	1,39	95,0
II	5,9	116,0	62,3	7,0	4,6	26,1	1,35	90,4
III	5,6	109,0	59,1	6,6	4,9	29,4	1,34	80,6
IV	5,9	101,5	56,8	6,5	3,0	33,7	1,37	72,2
V	6,1	92,5	55,6	6,4	4,3	33,7	1,38	64,4
VI	7,0	78,5	54,2	6,5	4,3	35,0	1,44	53,3 <sup>a</sup>
VII	8,1	65,5	55,6	6,7	4,2	33,5	1,45	45,6
<b>Растворимые продукты</b>								
II	6,0	0,1	47,1	6,7	2,5	43,7	1,71	0,1
III	7,9	1,7	55,0	7,4	1,8	35,8	1,61	1,2
IV	0,1	0,5	50,1	6,8	1,9	41,2	1,63	0,3
V	нет	сл.	59,1	8,3	не опр.	не опр.	1,68	сл.
VI	0,1	1,7	52,9	7,5	2,2	37,4	1,70	1,1
VII	0,2	0,9	52,9	7,0	2,4	37,7	1,59	0,6
Всего		4,9						3,3

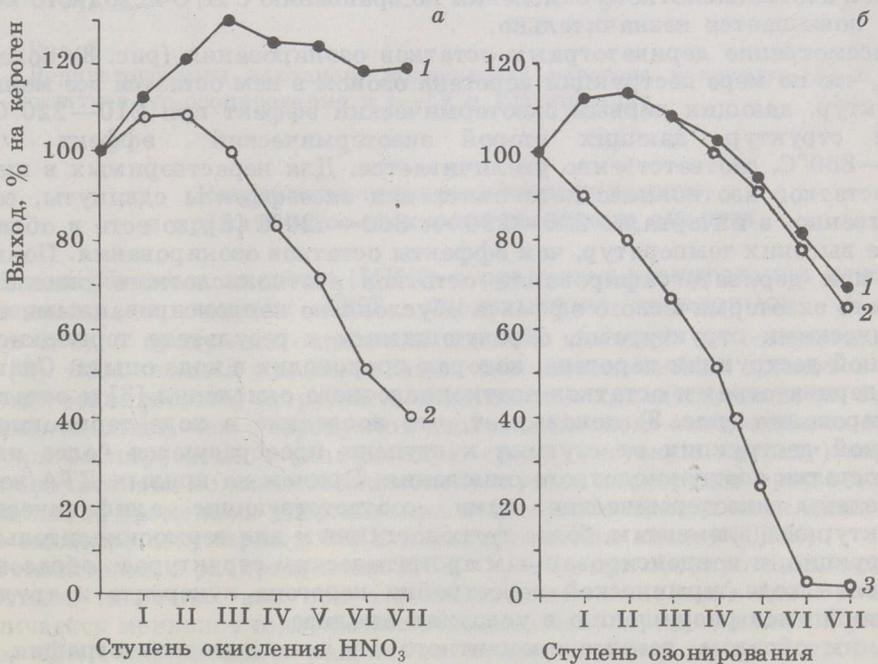


Рис. 2

Выход суммы нерастворимых и растворимых в органических растворителях продуктов (1) и остатков (2) озонирования (а) и окисления азотной кислотой (б) керогена кукурсита и выход остаточного керогена после щелочной обработки остатка окисления азотной кислотой (3).

почти не содержал, и поэтому направлялся на следующую ступень озонирования. Азотная кислота в значительно меньшей степени растворяет образующиеся при деструкции керогена кукурсита полифункциональные кислоты, чем уксусная. Поэтому в реакционный раствор при окислении азотной кислотой переходят преимущественно низкомолекулярные кислоты, идентифицируемые ГЖХ, а нехроматографируемые (полифункциональные кислоты, количество которых практически равно количеству щелочерастворимых веществ — см. рис. 2, б) остаются в составе нерастворимых в азотной кислоте продуктов деструкции. Эти нерастворимые продукты содержали и некоторое количество хроматографируемых кислот, которые выделяли экстракцией эфиром, а остаток экстрагирования направляли на следующую ступень окисления. Разной растворимостью полифункциональных кислот в азотной и уксусной кислотах объясняются большие расхождения в выходах растворимых продуктов деструкции: при озонировании 78,1% (табл. 1), при азотнокислотном окислении 4,9% (табл. 2). Если же судить по способности продуктов окисления растворяться в водном растворе щелочи, которой, по данным [9], обладает и нерастворимый в уксусной кислоте «озонид» керогена, то глубина деструкции керогена кукурсита озоном и азотной кислотой практически одинакова.

Для продуктов озонирования наблюдается постепенное снижение содержания углерода и увеличение содержания кислорода. Атомное отношение Н/С заметно выше, чем в исходном керогене. Специфической чертой азотнокислотного окисления является внедрение азотсодержащих функциональных групп, особенно в состав нерастворимых продуктов деструкции. Из-за варьирования температуры, концентрации азотной кислоты и времени окисления от ступени к ступени [3] при азотнокислотном окислении не было получено такого плавного изменения состава продуктов, как при озонировании. Отношение Н/С нерастворимых продуктов азотнокислотного окисления по сравнению с Н/С исходного керогена повышается незначительно.

Рассмотрение дериватограмм остатков озонирования (рис. 3) показывает, что по мере деструкции керогена озоном в нем остается все меньше структур, дающих первый экзотермический эффект при 210—220°C, а доля структур, дающих второй экзотермический эффект при 340—360°C, соответственно увеличивается. Для нерастворимых в щелочи остатков азотнокислотного окисления экзоэффекты сдвинуты, соответственно, в интервалы 220—290° и 360—420°C [3], то есть в область более высоких температур, чем эффекты остатков озонирования. Появление при дериватографировании остатков азотнокислотного окисления второго экзотермического эффекта обусловлено конденсированными ароматическими структурами, образующимися в результате термоокислительной деструкции керогена, которая происходит в ходе опыта. Сравнение дериватограмм остатков азотнокислотного окисления [3] и остатков озонирования (рис. 3) показывает, что последние в ходе термоокислительной деструкции от ступени к ступени преобразуются более явно, чем остатки азотнокислотного окисления. Причем на кривых ДТА четко разделены экзотермические пики, соответствующие алифатическим структурным элементам, более легкодоступным для термоокислительной деструкции, и конденсированным ароматическим структурам, образовавшимся в ходе термической перестройки керогена кукурсита и труднее поддающимся разрушению в условиях анализа.

Таким образом, данные элементного анализа и дериватографии нерастворимых продуктов ступенчатого озонирования показывают, что кероген кукурсита в ходе ступенчатого озонирования претерпевает определенные изменения, связанные, по всей вероятности, с накоплением в них от ступени к ступени насыщенных циклических структур, легко преобразующихся в ходе дериватографического анализа в конденсированные ароматические. Таких изменений керогена не наблюдалось при окислении азотной кислотой.

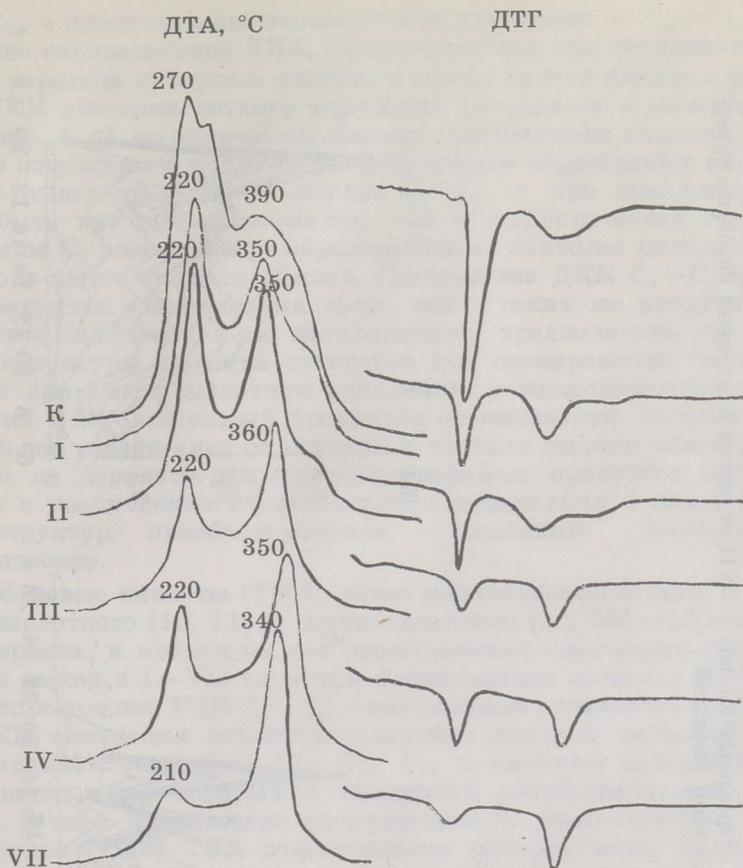


Рис. 3  
 Дериwатограммы исходного концентрата керогена кукерсита (К) и остатков его озонирования в I—IV и VII ступенях

### Результаты газохроматографического и хромато-масс-спектрометрического анализа

***n*-Монокарбоновые кислоты (МКК)** в продуктах озонирования керогена кукерсита, по данным ГЖХ, представлены гомологами  $C_9—C_{21}$  (рис. 4, б), в продуктах окисления азотной кислотой — гомологами до  $C_{27}$  [3]. Однозначная идентификация длинноцепочечных кислот в продуктах озонирования затруднительна, так как хроматограммы их значительно сложнее, чем у продуктов азотнокислотного окисления, поскольку при озонировании в реакционную среду (уксусную кислоту) переходит значительно больше высокомолекулярных кислородсодержащих соединений со временами удерживания в интервале выхода метиловых эфиров высокомолекулярных МКК и дикарбоновых кислот (ДКК).

Относительное распределение МКК  $C_{12}—C_{20}$  при озонировании приблизительно такое же, как при азотнокислотном окислении (рис. 4, б), но отличается меньшим содержанием низкомолекулярных кислот. При анализе ГЖХ-МС методом поиска по молекулярному иону в продуктах озонирования керогена кукерсита были идентифицированы МКК до  $C_{25}$ . Так как МКК  $C_{22}—C_{25}$  идентифицированы лишь в следовых количествах, на рис. 4, б они не показаны.

**$\alpha$ ,  $\omega$ -Дикарбоновые кислоты** в продуктах озонирования керогена кукерсита представлены, по данным ГЖХ, гомологами  $C_4—C_{16}$  (рис. 4, а); методом ГЖХ-МС идентифицированы и более длинноцепочечные гомологи

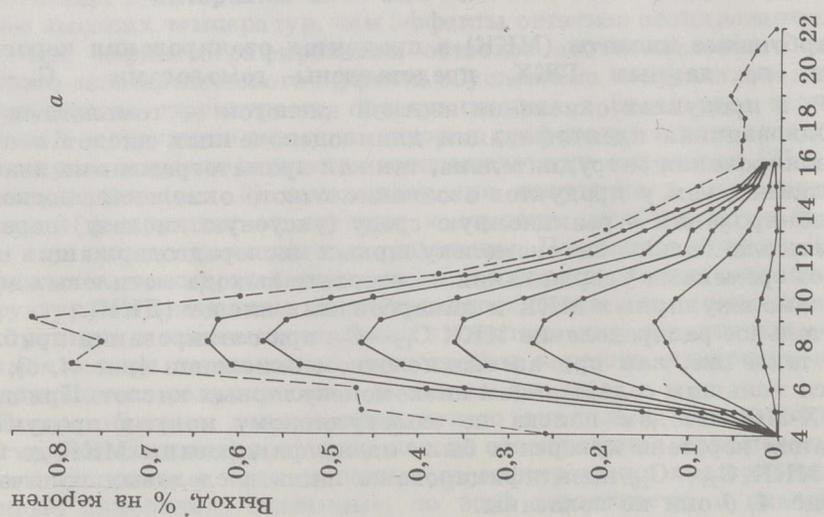
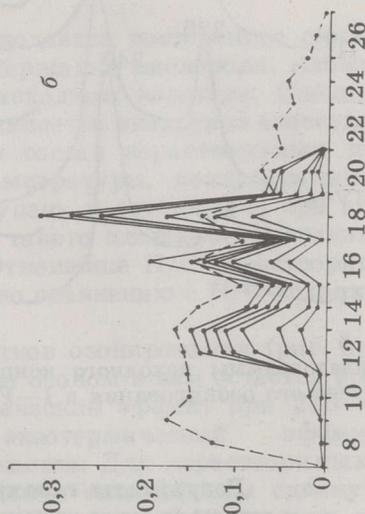
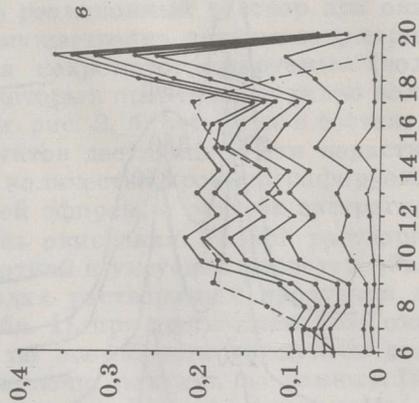


Рис. 4  
Относительное распределение по выходу на кероген (%) ДЖК (а), МКЖ (б) и ТКЖ (в), по мере накопления их в I—VII ступенях озонирования керогена кукурсита. Штриховой линией показано распределение суммарных кислот I—VII ступеней окисления керогена кукурсита азотной кислотой

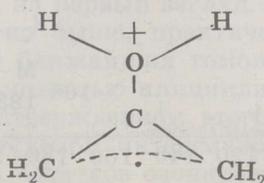


Число атомов углерода в молекуле

— до  $C_{19}$ , в продуктах азотнокислотного окисления —  $C_4—C_{22}$  [3]. Относительное распределение ДКК, образовавшихся при окислительной деструкции керогена кукурсита озонем, в общих чертах сходно с распределением ДКК азотнокислотного окисления (максимум в интервале  $C_7—C_9$  — см. рис. 4, а), но отличается низким содержанием кислоты  $C_5$  и почти полным отсутствием кислоты  $C_4$ . Источником образования низкомолекулярных гомологов ДКК — кислот  $C_4—C_6$  — при окислении керогена могут быть как его циклические, так и алифатические структуры, а ДКК выше  $C_6$  уже не могут образоваться из наиболее распространенных в природе шестичленных циклов. Содержание ДКК  $C_4—C_6$  в растворимых продуктах озонирования ниже, чем в таких же продуктах азотнокислотного окисления, и это дает основание предполагать, что алициклические структуры керогена кукурсита при озонировании более стабильны, чем при азотнокислотном окислении, и накапливаются от ступени к ступени в нерастворимых продуктах озонирования. Возможно, что относительное возрастание от ступени к ступени второго экзотермического эффекта на дериватограммах нерастворимых продуктов озонирования связано с увеличением относительного содержания в них алициклических структур, преобразующихся с подъемом температуры в ароматические.

**Трикарбоновые кислоты (ТКК)**, ранее идентифицированные в продуктах азотнокислотного [10, 11] и перманганатного [12, 13] окисления керогена кукурсита, в продуктах его озонирования идентифицированы впервые. Их выход в I—VII ступенях озонирования составил 2,6% на кероген. Распределение ТКК  $C_6—C_{20}$  озонирования отличается от распределения ТКК окисления керогена кукурсита азотной кислотой (рис. 4, в) преобладанием гомологов  $C_{11}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{15}$  и высоким содержанием  $C_{18}$  и  $C_{19}$ , концентрация которых в продуктах азотнокислотного окисления низкая. В табл. 3 приведено рассчитанное по масс-спектрам триметилвых эфиров (ТМЭ) ТКК относительное распределение изомеров ТКК, образовавшихся при озонировании керогена кукурсита, и его сравнение с распределением изомеров ТКК азотнокислотного окисления. Наблюдаемые расхождения не носят принципиального характера, и в обоих случаях в образовавшихся ТКК с четным числом атомов углерода в основной цепи преобладают гомологи с третьей карбоксильной группой у одного из двух средних атомов углерода, а с нечетным числом — у атома углерода, соседнего с центральным.

**$\beta$ -Кетокарбоновые кислоты  $C_8—C_{17}$**  в продуктах озонирования керогена кукурсита идентифицированы методом ГЖХ-МС. Их выход в III ступени озонирования составляет 8,1% от суммы хроматографируемых кислот (преобладают кислоты  $C_{11}$  и  $C_{16}$ ) и сравним с выходом *n*-МКК (10,8%). Приведенный в качестве примера для этого гомологического ряда масс-спектр хроматографического пика (рис. 5), идентифицированного как метиловый эфир  $\beta$ -кетокарбоновой кислоты  $C_{16}$  ( $M=284$ ), характеризуется отсутствием молекулярного иона и наличием в области тяжелых масс пиков ионов с  $m/z$  211 и 183, образующихся при простых 2,3- и 3,4-разрывах цепи (относительно карбонильной группы). Перегруппировочный ион с  $m/z$  58



образуется за счет переноса двух атомов водорода из углеводородного радикала с последующим присоединением к этому радикалу метоксикарбонильной группы [14].

**Сравнение относительного распределения изомеров  
трикарбоновых кислот, образовавшихся при озонировании  
и окислении азотной кислотой керогена кукуерита**

C <sub>n</sub> в молекуле ТКК	Молекулярная масса ТМЭ ТКК	Положение групп COOH в молекуле ТКК	Распределение изомеров, %		
			Озонирование	Окисление	HNO <sub>3</sub>
C <sub>11</sub>	288	1,1,8	15,2	8,8	
		1,2,8	16,6	21,9	
		1,3,8	31,5	25,8	
		1,4,8	36,7	43,5	
C <sub>12</sub>	302	1,1,9	15,9	10,7	
		1,2,9	18,3	22,0	
		1,3,9	17,5	18,0	
		1,4,9	22,1	26,7	
		1,5,9	26,2	22,6	
C <sub>16</sub>	358	1,1,13	4,5	6,1	
		1,2,13	11,1	8,8	
		1,3,13	9,2	11,6	
		1,4,13	19,6	16,3	
		1,5,13	21,6	21,8	
		1,6,13	17,0	24,5	
		1,7,13	17,0	10,9	
C <sub>17</sub>	372	1,1,14	4,0	2,4	
		1,2,14	5,7	5,1	
		1,3,14	17,8	7,9	
		1,4,14	13,3	16,7	
		1,5,14	13,3	17,1	
		1,6,14	31,0	31,0	
		1,7,14	14,9	19,8	
C <sub>18</sub>	386	1,1,15	4,5	3,3	
		1,2,15	5,0	6,3	
		1,3,15	4,5	6,3	
		1,4,15	19,0	13,0	
		1,5,15	18,5	10,4	
		1,6,15	20,0	20,8	
		1,7,15	23,0	22,7	
		1,8,15	5,5	12,3	

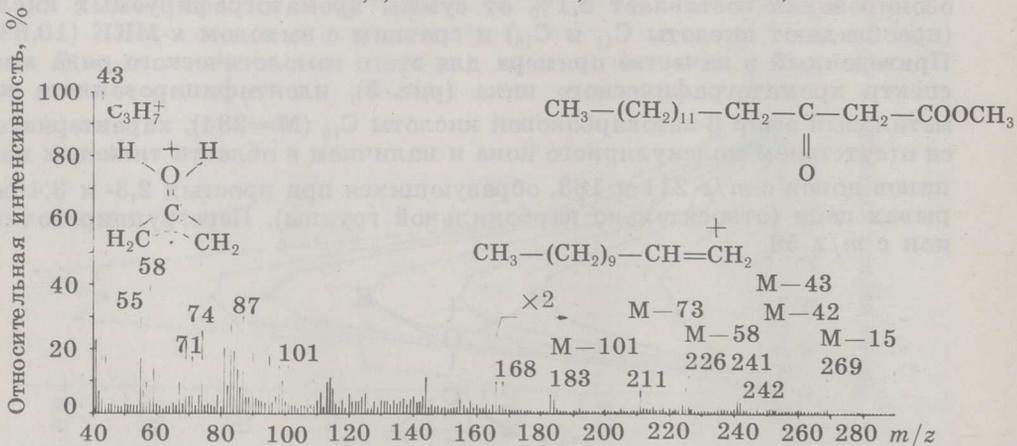


Рис. 5

Масс-спектр хроматографического пика, идентифицированного как метиловый эфир β-кетокрбоновой кислоты C<sub>16</sub>, M=284

При сравнительном анализе растворимых продуктов мягкой ступенчатой окислительной деструкции керогена кукурсита разными окислителями — азотной кислотой и озоном — выявлено, что азотная кислота в выбранных условиях окисления действует более жестко, в результате чего суммарный выход продуктов азотнокислотного окисления ниже выхода продуктов озонирования при примерно равном, однако, (около 10% на кероген) выходе хроматографируемых карбоновых кислот. Основываясь на экспериментальном материале, можно заключить, что выходы и составы алифатических моно-, ди- и трикарбоновых кислот, образовавшихся при ступенчатом окислении керогена кукурсита азотной кислотой и озоном, не имеют принципиальных различий, в то время как, например, при ступенчатом окислении керогена кукурсита щелочным перманганатом калия высокомолекулярные МКК не были идентифицированы [12, 13]. Возможно, это связано с выбранной схемой анализа продуктов окисления, так как при перманганатном окислении других сланцев, например бразильских [15], эти МКК были определены.

Однако при значительном сходстве продуктов азотнокислотного окисления и озонирования керогена кукурсита между ними можно отметить и некоторые различия. Так, по сравнению с продуктами озонирования, продукты азотнокислотного окисления содержат меньше МКК  $C_{16}$  и  $C_{18}$  и значительно больше МКК  $C_7$ — $C_{14}$ , а также длинноцепочечных гомологов МКК. Высокое содержание МКК  $C_9$  можно объяснить сравнительной легкостью окисления по двойной связи биогенных ненасыщенных МКК  $\Delta_{9,10}$  и продуктов их превращения, а также окислением содержащихся в керогене кукурсита структур, подобных миколовым кислотам [6]. Остается неясным, почему при действии на кероген озона, считающегося специфичным окислителем по двойным связям, в данном эксперименте почти совсем не образовалось МКК  $C_9$ . В то же время при озонировании гдовского горючего сланца, также относимого к кукурситам, распределение МКК было практически идентично распределению МКК в продуктах азотнокислотного окисления и с даже еще более явным преобладанием МКК  $C_9$  [16]. Однако, по данным другой работы по озонированию того же сланца, содержание  $C_9$  в продуктах озонирования значительно меньше [17].

Следует особо отметить, что в настоящей работе при озонировании удалось достигнуть более селективного, по сравнению с ранними попытками мягкого окисления керогена кукурсита, образования МКК  $C_{16}$  и  $C_{18}$ , характерных для исходных биопродуцентов керогена горючих сланцев — низших растений и фотосинтезирующих цианобактерий. Их идентификация в заметных количествах и явное преобладание над ближайшими «нечетными» гомологами еще раз подтверждают мнение об их консервации в матрице керогена и последующем высвобождении при разрыхлении структуры керогена окислителями [5]. Наряду с большей селективностью ступенчатого озонирования, позволяющей получать МКК  $C_{16}$  и  $C_{18}$ , окисление азотной кислотой позволило получить и более длинноцепочечные их гомологи — важные структурные фрагменты керогена кукурсита.

Различия в составе ДКК, на первый взгляд, менее заметны (рис. 4, а). Но, как уже было отмечено выше, практическое отсутствие кислоты  $C_4$  и низкое содержание ее ближайших гомологов может быть связано с несколько большей устойчивостью алициклических структур к действию озона. Косвенным подтверждением этого является увеличение от ступени к ступени относительной интенсивности второго экзотермического пика на кривых ДТА остатков озонирования, обусловленного термоокислительной деструкцией образующихся в ходе опыта из алициклов конденсированных ароматических структур.

Что касается ТКК, то, в противоположность МКК, содержание их более высокомолекулярных гомологов в продуктах озонирования выше, чем в продуктах азотнокислотного окисления.

Из всего приведенного следует, что рассматриваемые окислители при мягких ступенчатых условиях окисления, проводимого с целью исследования алифатических структур в керогене кукерсита, дают принципиально одинаковые результаты, однако могут значительно дополнить друг друга в нюансах и позволить, таким образом, более мотивированно формулировать выводы о структуре исходного керогена: во-первых, о предполагаемой многими исследователями [1, 18, 19], в том числе и нами [9], возможной консервации некоторых биомолекул в матрице керогена кукерсита и их высвобождении при мягком, разрыхляющем действии окислителя, во-вторых, об образовании низкомолекулярных продуктов деструкции преимущественно из алифатических структурных единиц керогена, а не из шестичленных циклических структур, и, в-третьих, об участии бактериального материала в формировании керогена кукерсита, на что указывает идентификация МКК выше  $C_{18}$  в продуктах как азотнокислотного окисления, так и озонирования керогена кукерсита.

Такой сравнительный анализ продуктов деструкции керогена одного и того же горючего сланца разными окислителями открывает перспективы дальнейшего развития и повышения селективности каждого из этих методов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Vitorović D. Structure elucidation of kerogen by chemical methods. — In: Kerogen. Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Paris, 1980, p. 301—338.
2. Кутуев Р. Х., Яковлев В. И., Проскуряков В. А. Исследование низкомолекулярных продуктов озонирования керогена прибалтийского горючего сланца. — Химия тв. топлива, 1976, № 4, 3—7.
3. Вески Р., Таал Х., Лахе Л., Бондарь Е., Фомина А. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукерсита. 1. Нерастворимые в азотной кислоте продукты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 4, 235—240.
4. Бондарь Е. Количественный анализ многокомпонентных смесей органических кислот. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 4, 241—245.
5. Бондарь Е., Вески Р. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукерсита. 3. Моно- и дикарбоновые кислоты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 3, 172—179.
6. Бондарь Е., Палу В., Вески Р. Об изменении состава органических кислот битумоидов А и С сапропеля озера Лахепера в зависимости от глубины. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 3, 181—192.
7. Вески Р., Коэль М., Бондарь Е. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукерсита. 2. Природа экстрактов по данным элементного анализа и ПМР. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 1, 5—11.
8. Бондарь Е., Вески Р. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукерсита. 4. Алифатических трикарбоновых кислоты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 1, 1—9.
9. Кутуев Р. Х., Егудина О. Г., Яковлев В. И., Проскуряков В. А. Исследование процесса озонирования керогена горючего сланца-кукерсита. — Химия тв. топлива, 1976, № 2, 108—113.
10. Мянник Э. И., Фомина А. С., Мянник А. О., Иконописцева О. А., Эрм Э. Ю. Новые структурные элементы керогена кукерсита. — Химия тв. топлива, 1972, № 6, 23—26.
11. Пехк Т. И., Мянник Э. И., Фомина А. С., Лахт А. Х., Мянник А. О. Определение структуры насыщенных трикарбоновых кислот методом ЯМР- $C^{13}$ . — Химия тв. топлива, 1974, № 1, 102—107.
12. Побуль Л. Я., Мянник А. О., Фомина А. С., Иконописцева О. А., Бондарь Е. В. О принадлежности ди- и трикарбоновых кислот к исходной структуре керогена кукерсита. — Химия тв. топлива, 1974, № 3, 115—122.
13. Побуль Л., Мянник А., Фомина А., Салусте С. О влиянии фаціальных изменений при накоплении слоев промышленной пачки кукерсита на химическую структуру керогена. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, 27, № 2, 96—102.

14. *Ryhage R., Stenhagen E.* Mass spectrometric studies. VI. Methyl esters of normal chain oxo-, hydroxy-, methoxy- and epoxy-acids. — *Arkiv Kemi*, 1960, häfte 6, band 15, N 50, p. 545—574.
15. *Vitorović D., Djordjević M.* Nature of kerogen from the Brazilian Irati Formation oil shale. — *Bull. Acad. Serb. sci. et arts*, 1982, 80, N 22, 15—25.
16. *Егорьков А. Н., Кутуев Р. Х., Яковлев В. И.* Высшие моно- и дикарбоновые кислоты в продуктах озонирования некоторых керогенов. — *Химия тв. топлива*, 1979, № 4, 122—126.
17. *Егорьков А. Н., Мостецкий И., Яковлев В. И., Проскуряков В. А.* Исследование продуктов ступенчатого озонирования керогена. — *Химия тв. топлива*, 1977, № 2, 57—64.
18. *Burlingame A. L., Haug P. A., Schnoes H. K., Simoneit B. R.* Fatty acids derived from the Green River Formation oil shale by extration and oxidation. — In: *Adv. Org. Geochem.* 1968. Oxford, 1969, p. 68—71.
19. *Иен Т. Ф.* Структурные аспекты органических компонентов горючих сланцев. — В кн.: *Горючие сланцы*. Л., 1980, с. 124—141.

Представил О. Эйзен

Поступила в редакцию  
21. 11. 1983

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

COMPARATIVE ANALYSIS OF PRODUCTS OF KUKERSITE  
KEROGEN STEPWISE NITRIC ACID AND OZONE OXIDATIVE  
BREAK-DOWN

In spite of «oxidative break-down being believed one of the most useful chemical methods for the investigation of the structure of different kerogens» [1] the comparison of results obtained with different oxidants is often difficult due to differences in the oil shale samples of just the same formation, in the experimental conditions and in the resolution of analytical methods used.

The present work compares the results of kukersite kerogen stepwise nitric acid oxidation [3, 5, 7, 8] with those of ozonization (for ozonization conditions see [2]). Kukersite kerogen break-down products (Fig. 1) were isolated and analysed by gas chromatography (GC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). GC was carried out on a LXM-8 MD (model 5) gas-liquid chromatograph equipped with a flame-ionization detector. Mass spectra were recorded with an LKB 2091 gas-liquid chromatograph-mass spectrometer and with a computerized GC-MS system Hewlett Packard (gas-liquid chromatograph 5840 A, mass spectrometer 5985 A, computer HP 1000).

The investigated kukersite kerogen nitric acid oxidation and ozonization products contain aliphatic mono-, di- and tricarboxylic acids identified as methyl esters. These acids are identified in the ozonization products for the first time as well as  $\beta$ -oxocarboxylic acids. No substantial differences in the yields and compositions of aliphatic acids obtained with two different oxidants are found out (Fig. 4). But some differences in effects of nitric acid and ozone on kukersite kerogen may be observed.

Thus, under experimental conditions the used *n*-mono- and  $\alpha,\omega$ -dicarboxylic acids of low molecular weight are more abundant in nitric acid oxidation products than in ozonization ones. At the same time the latter contain more polyfunctional acids and unidentified components of high molecular weight. With the ozonization the formation of  $C_{16}$  and  $C_{18}$  *n*-monocarboxylic acids (the major lipid constituents of kukersite kerogen precursors) is more selective (Fig. 4). Part of these acids is apparently entrapped into the kerogen matrix without chemical bond formations as well as long chain *n*-monocarboxylic acids ( $>C_{20}$ ) identified in more considerable quantities in stepwise nitric acid oxidation products. At the same time in stepwise ozonization products  $C_9$  *n*-monocarboxylic acids structurally related to unsaturated  $\Delta 9,10$  fatty acids of kerogen precursors is absent although under other ozonization conditions [16, 17] and with stepwise nitric acid oxidation (Fig. 4) it was found.

The data obtained show the stepwise nitric acid and ozone oxidation to be useful with structural investigation of kerogen, for «loosening» of kerogen matrix and removal of entrapped compounds which still retain relationship to kerogen precursor organisms.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,  
Institute of Chemistry  
Tallinn  
The Lensoviet Institute of Technology  
Leningrad*