

А. Н. ЕГОРЬКОВ, М. В. КРЕЙНИН

ОЗОНИРОВАНИЕ МАРОККАНСКОГО СЛАНЦА  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТИМАХДИ

Поздне меловые горючие сланцы месторождения Тимахди (Timahdit) в Марокко рассматриваются как важный энергетический источник страны [1]. Потенциальные запасы смолы, литологические условия, петрографические особенности и состав минеральной части подробно описаны в литературе [1, 2]. Однако в приводимых там данных о составе керогена указаны различные содержания водорода и особенно серы, что может быть связано как с неточностями пересчета состава на *daf*, так и с различием использованных образцов. В литературе нет также сведений об окислительной деструкции керогена тимахдита, которые способствовали бы более детальному выяснению его химической природы. Настоящее исследование, проводимое в рамках сравнительного изучения сланцев различных месторождений по общей методике [3], предпринято для изучения керогена тимахдита методом ступенчатого озонирования в уксусной кислоте.

В работе использован концентрат, приготовленный из размолотого сланца\* обработкой соляной и плавиковой кислотами с последующим отделением битумоидов последовательной экстракцией смесью бензола с ацетоном (1 : 1 по объему) и хлороформом. Характеристика полученного концентрата, % на *d*: А 24,1, С 43,5, Н 4,9, N 1,6, S<sub>1</sub> 9,2; Н/С 1,34. Относительно высокое остаточное содержание неудаленных глинистых компонентов и пирита не дает возможности достаточно корректного пересчета состава на кероген. Вычисленное отношение Н/С, однако, близко к приведенному в работе [2] — 1,31 — и заметно отличается от приведенного в работе [1] — 1,13. Несмотря на наблюдаемые отличия, кероген тимахдита, согласно классификации Тиссо и Вельте [4], явно представляет собой кероген второго типа. Можно ожидать, что по выходу и составу продуктов он окажется подобным керогену уртабулакского сланца (Н/С 1,29) [5], состав продуктов озонирования которого нам представляется типичным для ряда керогенов второго типа.

Озонирование по описанной методике [3] включало 10 ступеней. Кероген тимахдита был деструктирован до летучих и растворимых в реакционной среде продуктов практически полностью, причем в последние перешло 55,7% углерода керогена. Преобладание в составе растворимых продуктов озонирования водорастворимых рассматривается, наряду с преобладанием в составе последних щавелевой кислоты, как признак ароматичности керогена [6]. При полной деструкции кероген тимахдита не дает, однако, высокого выхода углерода в растворимые продукты, что скорее всего обусловлено его индивидуальными особенностями.

Изучение компонентного состава водорастворимых продуктов методами газо-жидкостной хроматографии (рис. 1) и масс-спектрометрии подтверждает преобладание в составе хроматографируемых (в виде метиловых эфиров) кислот щавелевой кислоты (пик 3). В остальном

\* Проба получена из НИИсланцев, г. Кохтла-Ярве.

## Выход и состав продуктов озонирования и распределение углерода керогена по продуктам

Продукты	Выход		Состав, %		Распреде- ление уг- лерода, %
	г	% на УОМ*	С <sup>d</sup>	H <sup>d</sup>	
Нерастворимый в уксусной кислоте остаток	0,51	—	7,9	1,6	3,7
Растворимые в уксусной кислоте**	1,59	83,8	Не опр.	Не опр.	55,7
Растворимые в воде	1,28	67,5	35,5	4,1	41,8
Нерастворимые в воде	0,31	16,3	48,6	5,7	13,9
Гексановый экстракт	0,024	1,26	Не опр.	Не опр.	—

\* Условная органическая масса.

\*\* Данные вычислены сложением соответствующих величин растворимых и нераствори-  
мых в воде продуктов.

состав хроматографируемых кислот также не имеет заметных индивиду-  
альных отличий от состава водорастворимых кислот близких по  
отношению Н/С сланцев, в частности уртабулакского [5]. Общее  
преобладание *n*-дикарбоновых кислот (*n*-ДКК) C<sub>2</sub>—C<sub>12</sub> (3, 8, 9, 11,  
13, 14, 16, 18, 21, 23) — следствие циклического характера керогена.  
В виде метиловых эфиров идентифицированы также кислоты:  
1 — метоксиуксусная + пировиноградная + гликолевая, 2 —  $\alpha$ -меток-  
сипропеновая, 4 — ацетоксиуксусная, 5 и 7 — не идентифициро-  
ваны, 6 — серная (диметилсульфат), 10 —  $\alpha$ -метилглутаровая,  
12 —  $\beta$ -метоксиглутаровая, 15 — пропан-1,2,3-трикарбоновая,

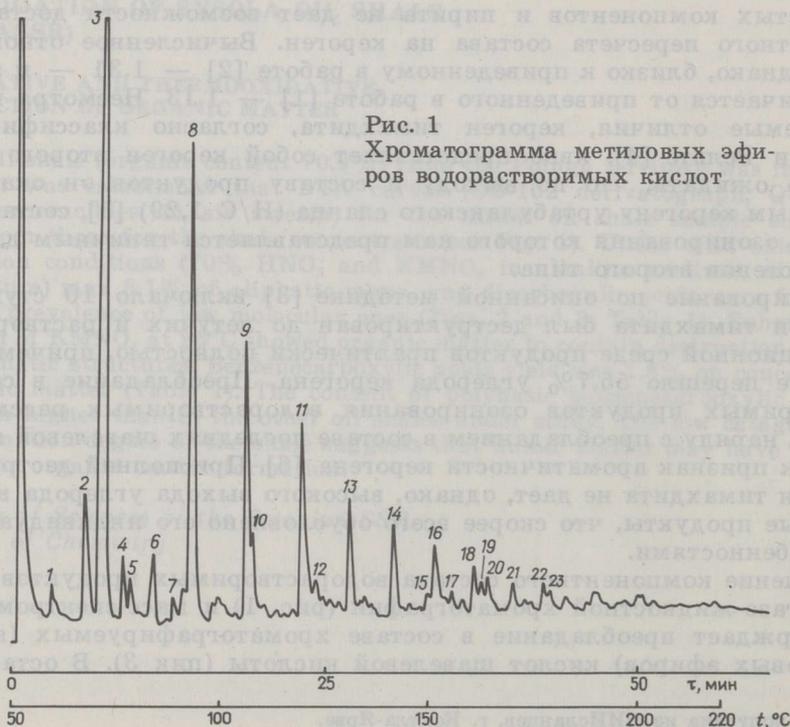


Рис. 1  
Хроматограмма метиловых эфи-  
ров водорастворимых кислот

16 (примесь) — терефталевая, 17 — фталевая, 19 —  $\gamma$ -кетопимелиновая + бутан-1,2,4-трикарбоновая, 20 —  $\gamma$ -лактон  $\beta$ -оксиадипиновой, 22 — то же  $\gamma$ -оксипимелиновой.

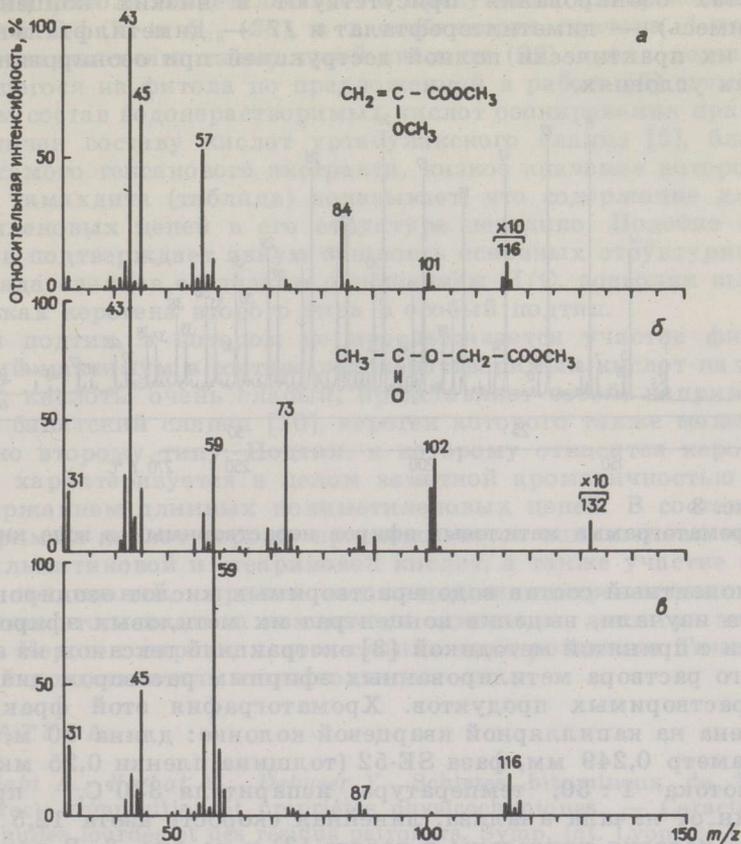


Рис. 2  
Масс-спектры компонентов 2, 4 и 5 хроматограммы метиловых эфиров водорастворимых кислот на рис. 1 (ЛКВ 2091, 70 эВ): а — компонент 2 — метил- $\alpha$ -метоксипропеноат, б — компонент 4 — метилацетоксиацетат, в — неидентифицировано

Масс-спектры соединений 2, 4 и 5 приведены на рис. 2. Идентификация компонентов 2 и 4 подтверждена проверкой времени удерживания и снятием масс-спектров аутентичных соединений, причем метил- $\alpha$ -метоксипропеноат (2) представляет собой метилированную по карбоксилу и гидроксилу енольную форму пировиноградной кислоты и образуется (вместе с метилпируватом) при метилировании пировиноградной кислоты эфирным раствором диазометана. Наиболее вероятный путь образования пировиноградной кислоты при озонировании керогена — деструкция ароматических колец с метильным заместителем. Ацетоксиуксусная кислота (4) получается, видимо, при ацилировании уксусной кислотой, используемой в качестве реакционной среды, гликолевой кислоты, образующейся при деструкции керогена. Вещество 5, судя по масс-спектру, имеет молекулярную массу 116 и, предположительно, может быть одной из пространственных форм метил- $\beta$ -метоксипропеноата. Структура вещества 7 осталась неизвестной, так как удовлетворительного масс-спектра этого вещества, часто присутствующего в продуктах озонирования сланцев, получить не удалось.

Ряд соединений в составе идентифицированных компонентов, и прежде всего диметилксалат (3), свидетельствуют об ароматическом характере керогена тимахдита, но сами ароматические структуры в продуктах озонирования присутствуют в низких концентрациях: 16 (примесь) — диметилтерефталат и 17 — диметилфталат, что связано с их практически полной деструкцией при озонировании в выбранных условиях.

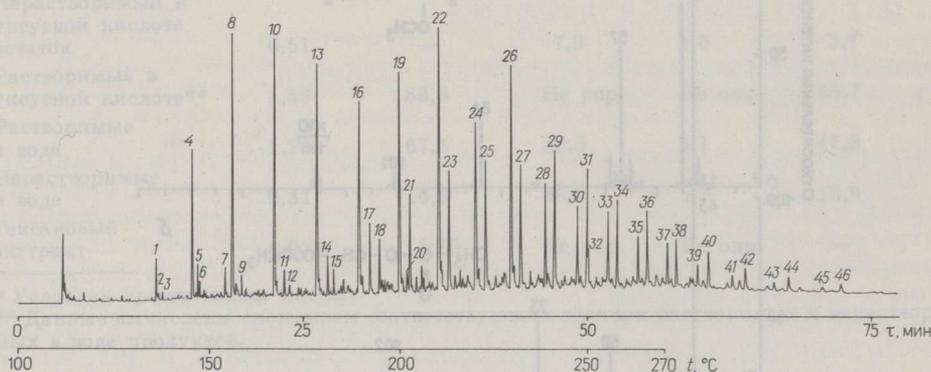


Рис. 3  
Хроматограмма метиловых эфиров нерастворимых в воде кислот

Компонентный состав водонерастворимых кислот озонирования тимахдита изучали, выделив концентрат их метиловых эфиров в соответствии с принятой методикой [3] экстракцией гексаном из ацетонитрильного раствора метилированных эфирным раствором диазометана водонерастворимых продуктов. Хроматография этой фракции осуществлена на капиллярной кварцевой колонке: длина 30 м, внутренний диаметр 0,249 мм, фаза SE-52 (толщина пленки 0,25 мкм), делитель потока 1 : 50, температура испарителя 330°C, программа 3 К/мин от начала анализа, линейная скорость азота 12,5 см/с, остальные условия приведены в работе [3] и на рис. 3. В приведенной на рис. 3 хроматограмме в целом преобладают *n*-монокарбоновые кислоты (*n*-МКК)  $C_9$ — $C_{27}$  (1, 4, 8, 10, 13, 16, 19, 22, 24, 26, 28, 30, 33 и далее нечетные до 45) и *n*-ДКК  $C_6$ — $C_{24}$  (3, 6, 9, 11, 14, 17, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 34 и далее четные до 46). Основные примеси к ним — изопреноидные монокарбоновые кислоты  $C_{10}$  (2),  $C_{11}$  (5),  $C_{14}$  (12),  $C_{15}$  (15) и  $C_{16}$  (18), изопреноидные метилкетоны  $C_{13}$  (7) и  $C_{18}$  (20), а также лактон 4-гидрокси-4,8,12,16-тетраметилгептадекановой кислоты (32).

В составе *n*-МКК доминирует пальмитиновая  $C_{16}$  (22), из соседних *n*-МКК максимум принадлежит стеариновой  $C_{18}$  (26) и ундециловой  $C_{11}$  (8). Преобладание в составе водонерастворимых кислот озонирования наиболее распространенных в биосфере *n*-МКК  $C_{16}$  и  $C_{18}$  типично для продуктов озонирования [5] и окисления [7] керогена второго типа и может быть объяснено, в частности, включением этих кислот в структуру керогена при его генезисе без образования химической связей [8]. Кислота  $C_{11}$  (8), по-видимому, не имеет специфического биологического предшественника, а локальный максимум ее концентрации образуется вследствие убывания содержания в продуктах *n*-МКК с ростом длины цепи и лучшей растворимости в воде *n*-МКК с более короткой цепью. Низшие *n*-МКК, таким образом, в значительной мере входят в состав водорастворимых кислот, однако на хроматограмме (рис. 1) не обнаруживаются из-за своего общего низкого выхода.

Наличие изопреноидных кислот, а также ход изменения их кон-

центрации с ростом длины цепи, в целом отражает участие в образовании керогена тимахдита фитола и, видимо, также является типичным для ряда керогенов второго типа, достигая максимума у  $C_{16}$  (18). Об участии фитола свидетельствует и присутствие изопреноидных метилкетонов  $C_{13}$  (7) и  $C_{18}$  (20), а в особенности лактона 4-гидрокси-4,8,12,16-тетраметилгептадекановой кислоты (32), предположительно, образующегося из фитола по предложенной в работе [9] схеме.

В целом состав водонерастворимых кислот озонирования практически идентичен составу кислот уртабулакского сланца [5], близки и выходы самого гексанового экстракта, низкое значение которого для керогена тимахдита (таблица) показывает, что содержание длинных полиметиленовых цепей в его структуре невелико. Подобие состава продуктов подтверждает явную общность основных структурных элементов ряда сланцев с близким отношением Н/С, позволяя выделить их в рамках керогена второго типа в особый подтип.

Другой подтип, в котором не прослеживается участие фитола и локальный максимум в составе водонерастворимых кислот пальмитиновой  $C_{16}$  кислоты очень слабый, представляет собой, например, румынский банатский сланец [10], кероген которого также может быть отнесен ко второму типу. Подтип, к которому относится кероген тимахдита, характеризуется в целом заметной ароматичностью и низким содержанием длинных полиметиленовых цепей. В составе водонерастворимых кислот хорошо прослеживается повышенная концентрация пальмитиновой и стеариновой кислот, а также участие изопреноидных соединений, причем концентрация изопреноидных кислот для сланцев этого подтипа изменяется одинаково, достигая максимума у  $C_{16}$ . Кероген марокканского сланца месторождения Тимахди — типичный представитель этого подтипа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Saouiabi A., Ferhat M., Debysier Y. Schistes bitumineux de Timahdit (Maroc): composition et propriétés physicochimiques. — Caractérisation des huiles lourdes et des résidus pétroliers. Symp. int. Lyon, 25—27 juin, 1984, p. 113—116.
2. Гинзбург А. И., Филатов Е. Ф., Летушова И. А. Химико-петрографическая характеристика горючих сланцев Марокко (месторождение Тимахди). — Горючие сланцы, 1984, 1, № 3, с. 229—237.
3. Егорьков А. Н., Соловейчик И. П. Озонирование керогена параибского сланца. — Химия тв. топлива, 1983, № 5, с. 48—52.
4. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. — М., 1981.
5. Егорьков А. Н., Новак Я., Чапек А. Озонирование сланца месторождения Уртабулак. — Химия тв. топлива, 1985, № 1, с. 108—111.
6. Егорьков А. Н., Соловейчик И. П. Особенности состава водорастворимых кислот озонирования сланцев. — В кн.: III Всесоюз. совещ. «Геохимия горючих сланцев»: Тез. докл. Таллин, 1982, с. 70—71.
7. Vitorović D., Djordjević M., Amblès A., Jacquesy J. C. Multistage alkaline permanganate degradation of a type II kerogen. — Org. Geochem., 1984, 5, N 4, p. 259—265.
8. Бондарь Е., Вески Р. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукурсита. 3. Моно- и дикарбоновые кислоты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 31, № 3, с. 172—179.
9. Егорьков А. Н., Соловейчик И. П., Тимофеев В. Ф. Нейтральные продукты озонирования керогена пульского сланца. — Горючие сланцы, 1986, 3, № 1, с. 52—58.
10. Егорьков А. Н., Соловейчик И. П. Озонирование керогена банатского сланца. — Горючие сланцы, 1985, 2, № 4, с. 351—355.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию  
20. 12. 1985

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

### OZONIZATION OF TIMAHDIT SHALE OF MOROCCO

Stepwise ozonization of the Timahdit shale concentrate in acetic acid leads to full degradation of kerogen affording above 55% of kerogen carbon as soluble products in which aliphatic mono- and dicarboxylic acids as well as keto, methoxy, lactonic acids and other compounds were identified by the GLC-MS methods. The nature of the identified compounds suggests a predominantly cyclic and aromatic character of the Timahdit kerogen a visible participation of phytol in its formation and the presence of long aliphatic chains. The composition of the identified compounds is typical for many other oil shales with a similar H/C ratio in kerogen.

*Lensoviet Leningrad Institute of Technology*