

УДК 622.337 : 543.54 : 543.51 : 621.039.8

*Е. Б. БОНДАРЬ, М. Г. КУУЗИК,  
М. М. БИТЮКОВ*

**ОСОБЕННОСТИ СЛАНЦЕОБРАЗОВАНИЯ В СИЛУРИЙСКОЕ  
ВРЕМЯ. 2. СОСТАВ НЕРАСТВОРИМОГО ОРГАНИЧЕСКОГО  
ВЕЩЕСТВА АНАБАРСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ (НИЖНИЙ  
ЛЛАНДОВЕРИ) ПО ДАННЫМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ**

*E. BONDAR, M. KUUSIK,  
M. BITYUKOV*

**PECULIARITIES OF OIL SHALES DEPOSITION  
IN THE SILURIAN. 2. THE COMPOSITION OF INSOLUBLE  
ORGANIC MATTER OF ANABAR OIL SHALES (LOW  
LLANDOWERY) BY THERMAL DESTRUCTION DATA**

В работе [1], где дана общая характеристика анабарских горючих сланцев и рассмотрен состав их битумоидов, показано, что органическое вещество (ОВ) сланцев планктоногенное, осаждалось автохтонно при наличии окислительных условий в диагенезе, явившихся результатом резкого повышения содержания кислорода в земной атмосфере, которое к концу силура достигло современного уровня. ОВ сланцев не претерпело заметной бактериальной деградации, термически слабо преобразовано. Углерод ОВ анабарских сланцев изотопно тяжелее, чем углерод более древнего планктоногенного осадочного ОВ. Высказано предположение, что это связано с изменением типа фотосинтеза у цианобактерий, которое было обусловлено снижением содержания углекислого газа в атмосфере Земли в конце раннего палеозоя. Цель настоящей работы — изучение нерастворимого ОВ (НОВ) анабарских сланцев.

**Методика эксперимента**

Полукоксование НОВ сланца проведено по ГОСТ 3168-66 в алюминиевой реторте. Газ полукоксования анализировали газохроматографически [2]. Из смолы полукоксования 10 %-ным водным раствором гидроксида натрия отделяли фенолы, а обесфеноленную смолу методом препаративной тонкослойной хроматографии (ТСХ) [3] разделяли на фракции. ТСХ-фракции и фенолы анализировали методами газожидкостной хроматографии на приборе «Хром-5» и хромато-масс-спектрометрии с компьютерным обеспечением в системе «Хьюлетт Паккард» [4]. Элементный состав определяли на автоматическом анализаторе «Хьюлетт Паккард 185 СNH», изотопный состав углерода — на масс-спектрометре «Финниган МАТ Дельта Е».

## Обсуждение результатов

До полукоксования сланец подвергали следующим воздействиям: экстрагировали хлороформом битумоид А, обрабатывали хлористоводородной кислотой и затем экстрагировали смесью бензол—метанол (3:1) битумоид С. В полученном дебитумоидированном сланце содержится 84,1% НОВ, элементный состав которого приведен в табл. 1. По выходу смолы полукоксования (табл. 2) анабарский сланец должен быть отнесен к высокосмоляному виду [5]; по этому показателю рассматриваемый сланец близок к эстонскому сланцу-кукерситу, при полукоксовании которого образуется до 65% смолы на ОВ [6].

Таблица 1. Элементный состав растворимого и нерастворимого ОВ и обесфеноленной смолы полукоксования, % (по массе)

Table 1. Elemental composition of soluble and insoluble organic matter and dephenolated semicoking oil, wt. %

Объект	С	Н	N	S + O	(H/C) <sub>ар</sub>
Битумоид А	84,3	11,9	Следы	3,8	1,69
Нерастворимое ОВ	80,6	9,9	0,6	8,9	1,47
Обесфеноленная смола полукоксования	86,1	11,3	Следы	2,6	1,57

Уже на основании данных о составе газообразных продуктов полукоксования (табл. 3) можно сделать первые выводы о природе НОВ анабарского сланца. Значение объемного соотношения углеводородных (УВ) газов  $C_1 : (C_2 + C_3 + C_4)$  составляет 0,94 и находится в пределах (0,2—1,5), характерных для ОВ липидно-липоидного генезиса [7]. Судя по пирогазовому показателю

$$P = C_n H_{2n+2} / C_n H_{2n} \times C_1 / (C_2 + C_3 + C_4) \times 100 / CO_2,$$

значение которого равно 5,63, НОВ анабарского сланца имеет преимущественно алифатическую природу ( $P = 55-30$  [7]), на что указывает и величина содержания  $CO_2$  в газах полукоксования (табл. 3).

Элементный состав дефенолированной смолы анабарского сланца на 97,7% представлен углеродом и водородом (табл. 1), атомное отношение Н/С равно 1,57. В групповом составе смолы (табл. 4) более трети приходится на алифатические УВ, полиметиленовые цепи входят в состав моноароматической фракции (алкилбензолы), нейтральных гетероатомных соединений (алифатические кетоны).

Таблица 2. Выход продуктов полукоксования, % (по массе)

Table 2. The yield of semicoking products, wt. %

Продукт	На ОВ	На дебитумоидированный сланец	На исходный сухой сланец
Смола	58,8	49,4	40,3
Вода разложения	5,2	4,4	3,6
Полукок	18,4	31,4	44,0
Газ + потери	17,6	14,8	12,1
Всего	100,0	100,0	100,0

Таблица 3. Состав газообразных продуктов полукоксования (в расчете на безвоздушный газ), % (по объему)  
 Table 3. Composition of semicoking gas (calculated on air free gas), %

Компонент	Содержание
H <sub>2</sub>	0,5
CO	7,7
CO <sub>2</sub>	16,4
H <sub>2</sub> S	9,2
CH <sub>4</sub>	26,6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	18,2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	7,1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7,7
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	3,7
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2,9
Всего	100,0

Таблица 4. Групповой состав смолы полукоксования, % (по массе)  
 Table 4. Chemical group composition of semicoking oil, wt. %

Группа соединений	Смола	
	суммарная	обесфеноленная
Углеводороды:		
неароматические	29,26	33,7
ароматические:		
моноядерные	7,7	8,9
полиядерные	12,7	14,6
Нейтральные гетеро- атомные соединения	13,2	15,2
Полярные гетеро- атомные соединения	24,0	27,6
Фенолы	13,2	Отс.
Всего	100,0	100,0

*n*-Алканы и *n*-алкены-1 смолы представлены в основном гомологами со средней молекулярной массой, концентрация гомологов, следующих после C<sub>17</sub>, резко падает (рис. 1). В относительном распределении *n*-алканов преобладают «нечетные» гомологи (коэффициент нечетности (КН) 1,36). Хорошая сохранность «нечетности» алифатических цепей характерна и для других групп соединений смолы полукоксования анабарского сланца. Так, КН метилалканов составляет 1,44, «симметричных» — 1,41. В составе *n*-алканов обоих рядов преобладают гомологи C<sub>15</sub> и C<sub>17</sub> (рис. 2); относительное содержание метилалканов выше (57%), чем «симметричных» (43%).

*n*-Алкилбензолы и *n*-алкилциклогексаны смолы имеют более низкий КН *n*-алкильных радикалов (1,13 и 1,06 соответственно). По сравнению с теми же группами УВ битумоида А анабарского сланца [1] их относительное распределение нивелировано (рис. 3) в результате неселективного отщепления алкильных радикалов от бензольного ядра в процессе термоллиза НОВ сланца.

В конденсированных ароматических УВ смолы, по сравнению с той же ТСХ-фракцией битумоида А [1], значительно меньше алкилза-

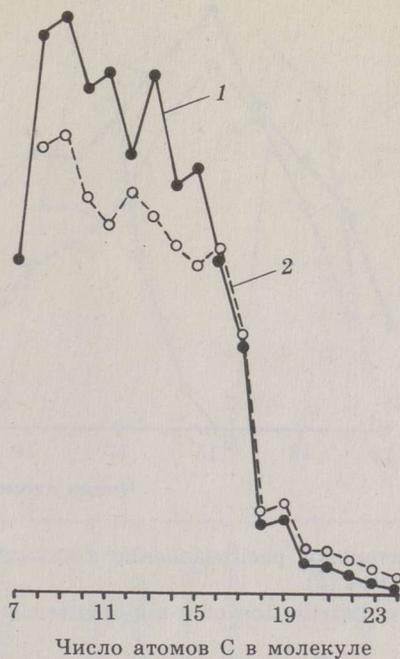


Рис. 1. Относительное распределение *n*-алканов (1) и *n*-алкенов-1 (2)

Fig. 1. Relative distribution of *n*-alkanes (1) and *n*-alkenes-1 (2)

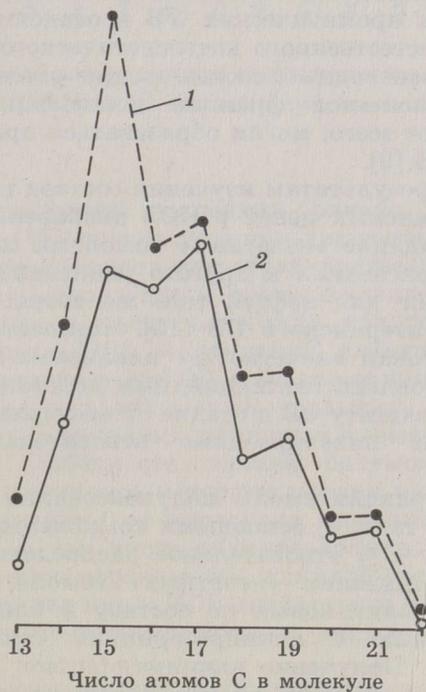


Рис. 2. Относительное распределение метилалканонов (1) и «симметричных» алканонов (2)

Fig. 2. Relative distribution of methyl alkanones (1) and "symmetric" alkanones (2)

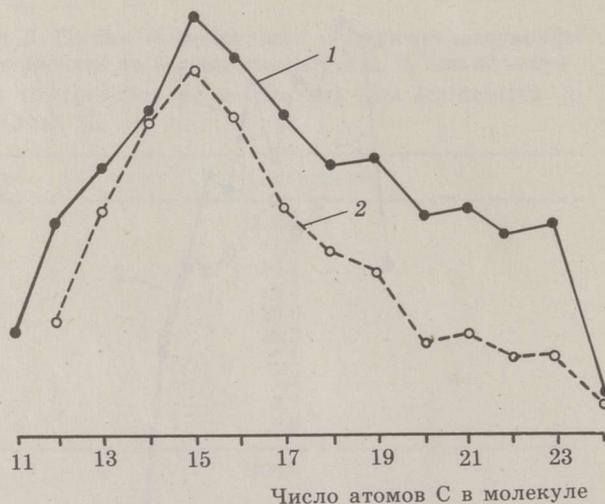


Рис. 3. Относительное распределение *n*-алкилбензолов (1) и *n*-алкилциклогексанов (2)

Fig. 3. Relative distribution of *n*-alkylbenzenes (1) and *n*-alkylcyclohexanes (2)

мещенных нафталинов и больше фенантрена, пирена и их монометилзамещенных производных, что характерно для продуктов термолитиза ископаемого ОВ. Тенденция к повышению содержания голоядерных конденсированных ароматических УВ в осадочном ОВ наблюдается и в процессе его естественного катагенетического преобразования [8]. Дифенил и его производные, составляющие около 10 % от идентифицированных компонентов фракции конденсированных ароматических УВ, вероятнее всего, могли образоваться при конденсации моноароматических УВ [9].

Возвращаясь к результатам изучения состава и относительного распределения *n*-алкановых цепей в НОВ анабарского сланца, отметим, что явное преобладание «нечетных» гомологов характерно для алканов смолы полукоксования и другого раннепалеозойского сланца — кукурсита, а также для нефтей того же возраста, а следовательно, и для их нефтематеринского ОВ [10]. Согласно высказанной ранее гипотезе [10], высокая «нечетность» алкановых цепей в раннепалеозойском ОВ обусловлена бактерицидным действием резорцинов, которое обеспечивало защиту ОВ в осадке от бактериальной деградации и, следовательно, от нивелирования относительного распределения *n*-алканов.

В фенольной фракции смолы полукоксования анабарского сланца (13,2 % на смолу, табл. 4) основными компонентами являются 5-*n*-алкилрезорцины  $C_7-C_{23}$ , относительное распределение которых характеризуется преобладанием «нечетных» гомологов (рис. 5), то есть алкилрезорцинов, одинаковых по составу и близких по относительному распределению к алкилрезорцинам смолы полукоксования кукурсита [6, 10]. Получение алкилрезорцинов при полукоксовании горючих сланцев — явление редкое, основная стадия в предполагаемом пути их образования из полиненасыщенных жирных кислот [10] — окислительная, приводящая к полиоксокарбонным кислотам. Далее эти кислоты могут быть связаны в структуре ОВ [11], в том числе в виде циклов [6], которые при термолитизе ОВ ароматизируются, давая

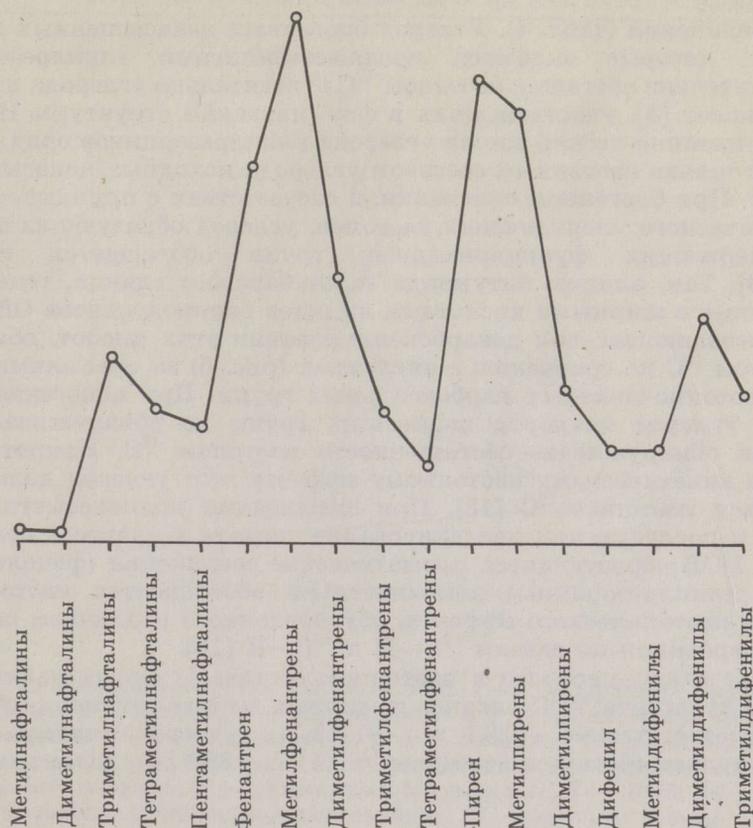


Рис. 4. Относительное распределение ароматических углеводородов  
Fig. 4. Relative distribution of aromatic hydrocarbons

алкилрезорцины. Образование последних, однако, возможно и при низких температурах [11], то есть уже при диагенезе ОВ. Присутствие в ОВ кукурсита алкилрезорцинов или структур-предшественников для них связывается с его аллохтонным происхождением — с транспортировкой протокерогена к месту залегания кукурсита при доступе атмосферного кислорода [10]. Анабарский сланец — образование автохтонное [1], и наличие в его ОВ алкилрезорцинов или структур-предшественников для них мы можем связывать только с резким возрастанием в силуре содержания кислорода в земной атмосфере [12], чем обусловлены и особенности состава битумоидов анабарского сланца [1]. В силуре появились и первые предки наземных растений, и как средство для защиты от кислорода они использовали синтез фенольных структур, в том числе алкилрезорцинов [10], однако нам представляется, что при образовании алкилрезорцинов или структур предшественников для них в НОВ анабарского сланца имело место абиогенное окисление полиненасыщенных кислот на стадии диагенеза ОВ сланца.

Если обратиться к результатам изучения изотопного состава углерода ОВ анабарского сланца (рис. 6), то видно, что углерод фенольной фракции смолы полукоксования почти на 5‰ изотопно-легче, чем углерод обесфеноленной смолы, и на 4‰ легче, чем углерод НОВ, из которого при термолитзе образуются преимущественно нефеноль-

ные соединения (табл. 4). Углерод биогенных ненасыщенных жирных кислот, которые являются предшественниками алкилрезорцинов, незначительно обогащен изотопом  $^{12}\text{C}$  относительно углерода насыщенных кислот [3], участвовавших в формировании структуры НОВ. Поэтому изотопно-легкий состав углерода алкилрезорцинов вряд ли обусловлен только изотопным составом углерода исходных ненасыщенных кислот. При биогенном окислении, в соответствии с принципом термодинамического упорядочения изотопов, углерод образующихся кислородсодержащих функциональных групп обогащается изотопом  $^{13}\text{C}$  [13]. Так, алканы битумоида А анабарского сланца, генетически связанные с жирными кислотами липидов биопродуцентов ОВ сланца и образовавшиеся при декарбонизации этих кислот, обогащены изотопом  $^{12}\text{C}$  по сравнению с кислотами (рис. 6) за счет элиминирования изотопно-тяжелых карбоксильных групп. При абиогенном окислении углерод кислородсодержащих групп не обнаруживает и не должен обнаруживать обогащенности изотопом  $^{13}\text{C}$ . Напротив, благодаря кинетическому изотопному эффекту этот углерод должен обогащаться изотопом  $^{12}\text{C}$  [13]. При циклизации полиоксометиленовых цепей и последующем дегидрировании циклов в процессе полукоксования НОВ образующиеся ароматические соединения (фенолы, в том числе алкилрезорцины) дополнительно обогащаются изотопом  $^{12}\text{C}$  за счет изотопического эффекта, обусловленного различием скоростей дегидрирования по связям  $^{12}\text{C}-\text{H}$  и  $^{13}\text{C}-\text{H}$  [13].

Те же закономерности в изотопном составе углерода наблюдаются и в ОВ кукурсита.  $\delta^{13}\text{C}$  алканов и жирных кислот битумоида А составляет соответственно  $-28,1$  и  $-31,2$  ‰, а углерод алкилрезорцинов относительно обогащен изотопом  $^{12}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C} -35,1$  ‰). Абиогенное обра-

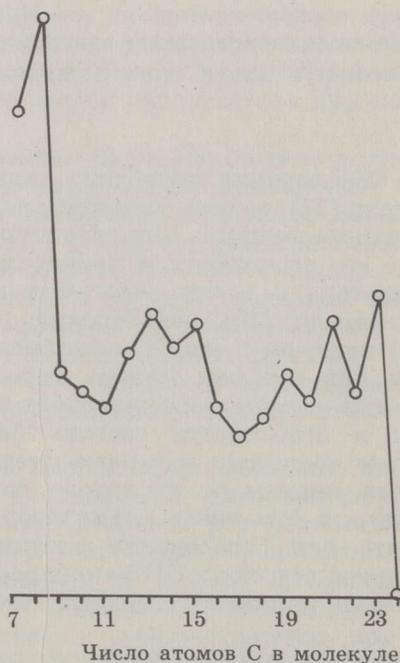


Рис. 5. Относительное распределение 5-*n*-алкилрезорцинов  
 Fig. 5. Relative distribution of 5-*n*-alkylresorcinols

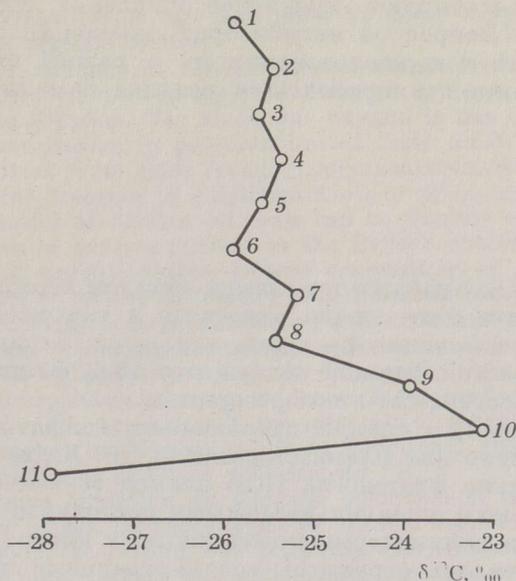


Рис. 6. Изотопный состав углерода ОВ: 1—5 — фракции битумоида А: 1 — алканы, 2 — мооядерные и 3 — полиядерные ароматические УВ, 4 — нейтральные и 5 — полярные гетероатомные соединения; 6 — нейтральная часть битумоида А; 7 — жирные кислоты битумоида А; 8 — суммарный битумоид А; 9 — НОВ; 10 — обесфеноленая смола полукюксования; 10 — фенолы смолы

Fig. 6. Isotopic composition of organic carbon. 1—5 — fractions of chloroform extract: 1 — alkanes, 2 — mononuclear aromatic hydrocarbons, 3 — polynuclear aromatic hydrocarbons, 4 — neutral heteroatomic compounds, 5 — polar heteroatomic compounds; 6 — neutral part of chloroform extract, 7 — fatty acids of chloroform extract, 8 — summary chloroform extract, 9 — insoluble organic matter, 10 — dephenolated shale oil, 11 — phenols of shale oil

зование полиоксометиленовых структур-предшественников алкилрезорцинов кукерсита легко объяснить, приняв гипотезу о его аллотонном происхождении.

Возвращаясь к низкотемпературному образованию фенолов уже при диагенезе осадочного ОВ, отметим, что при циклизации полиоксометиленовых цепей не исключено образование, наряду с резорцинами, 1,2- и 1,4-диоксибензолов, причем последние еще более токсичны (бактерицидны), чем резорцины [14]. В окислительных условиях резорциновые структуры стабильны, они не переходят в хиноны, так как при положениях 1,3 *окси*-групп исключена перестройка электронной структуры и системы связей ароматического кольца в хинонную. 1,2- и 1,4-диоксибензолы, напротив, легко окисляются до хинонов и далее — до алифатических дикарбоновых кислот, принимая на себя окислительную атаку кислорода и предохраняя этим другие соединения от окисления.

Таким образом, фенольные соединения при диагенезе ОВ анабарского сланца играли роль не только бактерицидов, но и антиоксидантов, способствуя предохранению липидного материала в осадке от окислительной дегградации и формированию осадочной породы с высоким нефтегенерационным потенциалом.

В ходе биологической эволюции в высших растениях функцию защиты от возросшей концентрации кислорода в земной атмосфере

стали выполнять уже целиком биогенные соединения фенольной природы, которые ингибируют перекисное окисление липидов в клеточных мембранах. Вопрос об ингибиторах окисления и других радикальных реакций и о наследовании их в разной степени структурой ОВ современных и ископаемых осадков и нефтей обсуждается в [15].

## Заключение

Исследование НОВ анабарского сланца методом термической деструкции показало, что этот сланец относится к высокосмоляному виду, смола его полукоксования на треть состоит из алкановых углеводов, малосернистая. В смоле содержится 13 % фенолов, около половины которых составляют алкилрезорцины.

В НОВ анабарского сланца преобладают алифатические цепи по  $C_{17}$ , что характерно для планктоногенного ОВ. Более длинноцепочечные алифатические фрагменты НОВ сланца генетически, возможно, связаны не только с первыми наземными растениями [1], но и с морской фауной. Из полиненасыщенных жирных кислот  $C_{20}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{24}$  последних образовались структуры-предшественники алкилрезорцинов в НОВ анабарского сланца.

Высокая «нечетность» алкановых цепей в НОВ сланца обусловлена слабой бактериальной деградацией ОВ в диагенезе благодаря бактерицидному действию фенольных соединений, в том числе алкилрезорцинов. Последние образовались в несколько стадий [10], основная из которых — абиогенное окисление полиненасыщенных жирных кислот, обусловленное резким повышением в силуре содержания кислорода в земной атмосфере.

## SUMMARY

The concentrate of insoluble organic matter of Anabar oil shale (elemental composition see in Table 1) obtained by extraction with chloroform, treatment with hydrochloric acid and the following extraction with benzene-methanol (1 : 3), was subjected to semicoking. The yield of semicoking oil was 58.8 % on organic matter or 40.3 % on dry oil shale (Table 2). Semicoking oil contains 29.2 % of aliphatic hydrocarbons (Table 4), represented mainly by *n*-alkanes and *n*-alkenes-1 of  $C_7$ — $C_{17}$  range (Fig. 1). Abundance of aliphatic chains up to  $C_{17}$  is typical for planktonogenous organic matter. In the distribution of the *n*-alkanes "odd" homologues predominate (Fig. 1), high "oddness" of aliphatic chains was revealed in the composition of the *n*-alkanones too (Fig. 2).

The remarkable peculiarity of Anabar oil shale semicoking oil is the presence of 5-*n*-alkylresorcinols  $C_7$ — $C_{23}$  (Fig. 6) that are forming 45 % of phenol fraction (yield 13.2 % on oil, Table 4).

High "oddness" of aliphatic chains in organic matter of Anabar oil shale, absence of 4-methyl- and 4,4-dimethylsteranes and other bacterial biomarkers in oil shale extracts can evidently be connected with the insignificant bacterial degradation of organic matter in diagenesis, conditioned by the bactericidal action of alkylresorcinols. Supposed biomolecules-precursors of the latter are polyunsaturated fatty acids  $C_{20}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{24}$  of water fauna.

Formation of alkylresorcinols proceeded in several stages. First the isomerization of double bonds up to the conjugation with carboxyl groups took place. The next stage was oxidation and formation of poly- $\beta$ -oxocarboxylic acids. The latter was incorporated in the structure of organic matter including also the

cyclic forms, that by thermal destruction gave alkylresorcinols. However partial formation of alkylresorcinols can take place at lower temperatures also, that is in diagenesis of organic matter.

Investigation of Anabar oil shale extracts composition has revealed some peculiarities conditioned by swift increase of oxygen concentration in the Earth's atmosphere in the Silurian. The molecular oxygen is one of the initiators of double bonds isomerization in polyunsaturated fatty acids. In sufficient concentration it oxidizes these acids forming polyoxocarboxylic acids at low temperatures. Thus, the presence of alkylresorcinols or precursors for their formation in organic matter of Anabar oil shale can be possibly explained by above-mentioned increase of oxygen content in the Earth's atmosphere.

A comparison of organic carbon isotope composition of dephenolated semi-coking oil with that of its phenol fraction (Fig. 6) shows considerable differences in  $\delta^{13}\text{C}$  values.  $\delta^{13}\text{C}$  value of dephenolated oil is near to that of insoluble organic matter while carbon of phenols, including alkylresorcinols is isotopically lighter about 5‰ (Fig. 6). It is supposed that the "lightness" of isotopic composition of carbon in alkylresorcinols gives an evidence of abiogenous oxidation of polyunsaturated fatty acids. According to the principle of thermodynamical regulation of isotopes, carbon of oxygen-containing functional groups formed by biogenous oxidation is being enriched with isotope  $^{13}\text{C}$ .

During abiogenous oxidation an opposite phenomenon is noticeable due to the kinetic isotope effect. By thermolysis of organic matter, during cyclization of polyoxocarboxylic acids and the following dehydrogenation of naphthene cycles, alkylresorcinols formed are additionally enriched with isotope  $^{12}\text{C}$  due to the isotopic effect conditioned by differences of the rates of dehydrogenation of the bonds  $^{12}\text{C}-\text{H}$  and  $^{13}\text{C}-\text{H}$ .

Alkyl-substituted phenols with another (1,2- and 1,4-) positions of hydroxy-groups, formed on diagenesis stage in addition to bactericidal action played a part of antioxidants promoting the preservation of lipid material in sediment and the formation of sedimentary rock with high oil-generation potential.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бондарь Е. Б., Битюков М. М., Куузик М. Г. Особенности сланцеобразования в силурийское время. 1. Общая характеристика и состав битумоидов анабарских горючих сланцев (нижний лландовери) // Горючие сланцы. 1990. Т. 7, № 3—4. С. 193—205.
2. Канашина Р. А., Кричко А. А., Никифоров Г. С. и др. Определение состава водородсодержащего газа методом газовой хроматографии // Химия тв. топлива. 1970. № 4. С. 135—138.
3. Klesment I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations // J. Chromatogr. 1974. V. 91, No. 2. P. 705—713.
4. Бондарь Е. Б., Куузик М. Г. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 2. Состав битумоидов // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 1. С. 13—22.
5. Зеленин Н. И., Озеров И. М. Справочник по горючим сланцам. — Л., 1983.
6. Klesment I., Napp L. Investigation of the structure of Estonian oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension // Fuel. 1980. V. 59, No. 2. P. 117—122.
7. Уров К. Э. О возможности определения генетического типа каустобиолита по составу газа полукоксования // Геохимия горючих сланцев: Тез. докл. 3-го Всесоюз. совещ. Таллинн, 1982. С. 177—179.
8. Шляхов А. Ф. Газовая хроматография в органической геохимии. — М., 1984.
9. Гиссо Б., Вельге Д. Образование и распространение нефти. — М., 1981.
10. Клесмент И. Р., Бондарь Е. Б. Биогеохимические аспекты эволюции сапропелитов по данным молекулярной палеонтологии // Горючие сланцы. 1988. Т. 5, № 2. С. 129—146.

11. Лилле Ю. Э. Исследования в области алкилрезорцинов : Дисс. ... докт. хим. наук. — Кохтла-Ярве, 1973.
12. Беркнер Л., Маршалл Л. Кислород и эволюция // Земля и Вселенная. 1966. № 1. С. 32—39.
13. Галимов Э. М. Природа биологического фракционирования изотопов. — М. 1981.
14. Барабой В. А. Растительные фенолы и здоровье человека. — М., 1984.
15. Буркова В. Н., Кураколова Е. А., Писарева С. И. Ингибиторы окисления в органическом веществе современных осадков // Горючие сланцы. 1988. Т. 5, № 1. С. 29—33.

*Институт химии  
Академии наук Эстонии  
г. Таллинн*

*Estonian Academy of Sciences,  
Institute of Chemistry  
Tallinn*

*Представил Ю. Тедер  
Поступила в редакцию  
19.10.90*

*Presented by J. Teder  
Received 19.10.90*