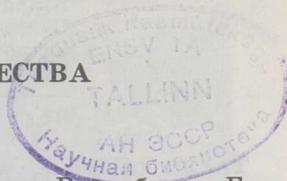


УДК 553.983: 543.42 : 543.51 : 543.54

Е. Б. БОНДАРЬ, М. Г. КУУЗИК

**О ПРОИСХОЖДЕНИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА  
ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА  
БОЛГАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КРАСАВА**

Горючие сланцы месторождения Красава (Народная Республика Болгария), расположенного в Граовской сланценосной провинции, приурочены к палеогеновым отложениям. По данным [1], в сланценосной свите этих отложений, состоящей из шести литостратиграфических пачек, практический интерес представляют вторая, третья и четвертая. Их общая мощность составляет 30—50 м. Самым высоким содержанием органического вещества (ОВ) и выходом смолы полукоксования отличается четвертая пачка (10—28 и 5—17 % соответственно). По результатам литофациальных исследований ОВ красавских горючих сланцев отнесено к гумусово-сапропелевому генетическому типу и сделан вывод о том, что их отложение происходило в пресноводном бассейне [1].

При исследовании растворимости сланца в органических растворителях наибольший выход экстракта получен при экстрагировании спиртобензолом (1 : 3) (3,2 % на ОВ сланца), а сумма спиртобензольного, гексанового и ацетонового экстрактов составила 5,5 % на ОВ [2]. Природа экстрактов, по данным ИК-спектроскопии, преимущественно алифатическая [2], *n*-алканы представлены гомологами  $C_{12}$ — $C_{36}$  с преобладанием «нечетных» [3]. Свободные и связанные в виде солей монокарбоновые кислоты имеют сходный состав ( $C_{12}$ — $C_{26}$ ), а кислоты, присутствующие в битумоидах в виде сложных эфиров, представлены гомологами  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  и  $C_{22}$  [4]. Идентифицированы и  $\alpha, \omega$ -дикарбоновые кислоты  $C_{12}$ — $C_{20}$  [4]. В составе всех групп кислот преобладают гомологи  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  и  $C_{22}$ .

**Методика эксперимента**

Анализ минеральной части сланца выполнен К. Утсалом рентгенодифрактометрическим методом [5]. Электронно-микроскопическое изучение проведено на растровом электронном микроскопе «ТЕСЛА БС 300» (условия описаны в [6]).

Битумоиды А и С выделяли из сланца по известной методике [7], омыление и разделение битумоидов на нейтральные и кислотные соединения проводили по методике [8]. Методика препаративной тонкослойной хроматографии (ТСХ), использованная для разделения нейтральных соединений на узкие фракции, описана в [9]. Жирные кислоты в виде метиловых эфиров и ТСХ-фракции нейтральных соединений анализировали газожидкостной хроматографией (газовый хроматограф «Хром-4») и хромато-масс-спектрометрией (система «Хьюлетт Паккард») с компьютерной обработкой спектров (условия анализов см. в [10]).

## Результаты эксперимента и их обсуждение

Объектом исследования была пластово-дифференциальная проба № 7703 горючих сланцев месторождения Красава Перникского округа НРБ. Она имеет следующую характеристику, %:  $W^a$  0,7,  $A^d$  64,4,  $(CO_2)_M^d$  5,4,  $S_i^d$  2,9; содержание ОВ 30,2.

Состав минеральной части, %:

Анальцим	57,2
Кальцит	19,6
Кварц	4,4
Полевые шпаты	7,4
Гидрослюда	6,8
Пирит	4,6
<hr/>	
Всего	100,0

Таким образом, минеральная часть в основном алюмосиликатная, а основной минерал — анальцим, богатый натрием и содержащий цеолитную воду. Аналогично другим цеолитам, анальцим — это продукт низкотемпературной гидротермальной деятельности. Образование пирита также часто связано с наложением гидротермальных проявлений, и он встречается в парагенезисе с самыми разными минера-

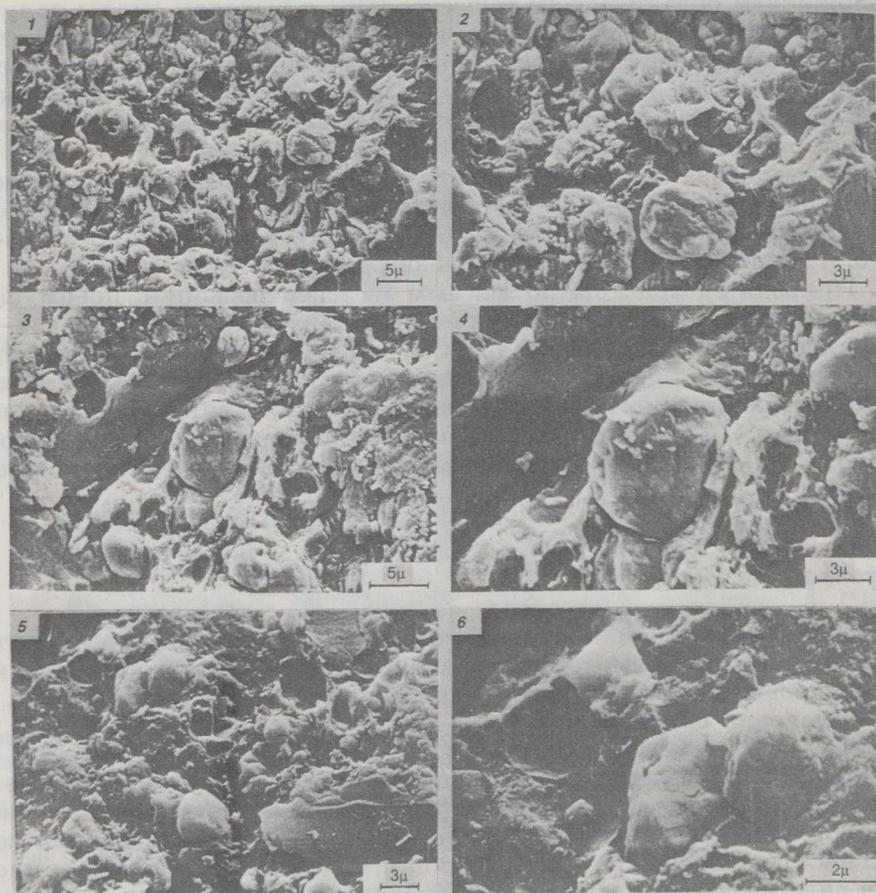


Рис. 1

Фоссилизированные водоросли *Xanthophycophyta* при разном увеличении: 1 — 3600 $\times$ , 2 — 6800 $\times$ , 3 — 4640 $\times$ , 4 — 8000 $\times$ , 5 — 5200 $\times$ , 6 — 13 600 $\times$

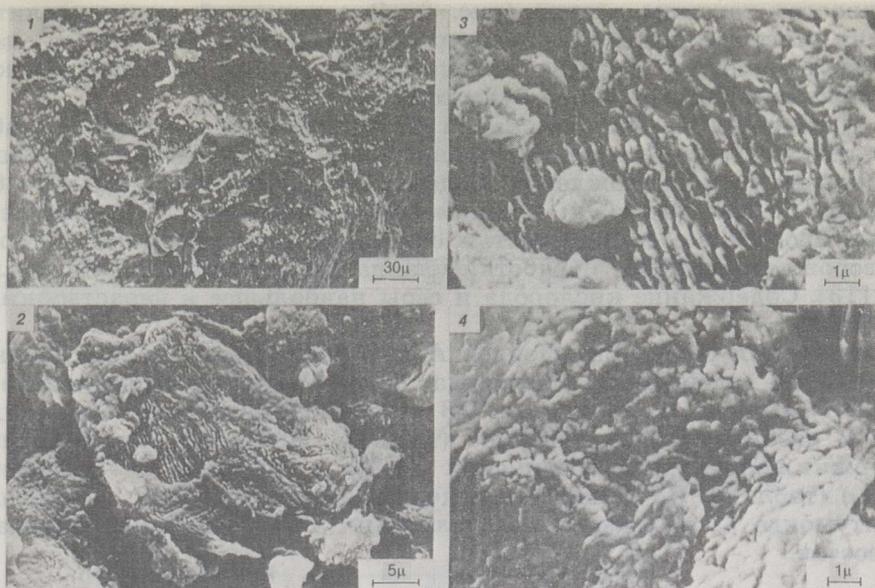


Рис. 2

Черные углистые включения: 1 (600×) и 2 (4000×) — витреное зерно; 3 (13 600×) — микроструктура витрена; 4 (11 440×) — участок с микроструктурой, характерной для сапрогумолитов стадии углефикации B<sub>2</sub>

лами. В сланцах месторождения Красава определяемая общая сера обычно почти поровну представлена пиритной и органической [11]. Можно полагать, что в сланце присутствует и диагенетический пирит.

Электронно-микроскопическое изучение сланца показало, что в массе бесструктурного ОВ имеются включения неправильно-сферической формы, которые могут быть отнесены к fossilized freshwater unicellular algae of the order *Xanthophycophyta* of the genus *Botrydium* of the species *Botryococcus*. Отверстия в талломе водорослей (рис. 1) служили для выхода зооспор в процессе размножения. При fossilization, очевидно, сохраняются не сами клетки водорослей, а кальциевая корка на их поверхности. В процессе старения пектиновая клеточная оболочка этих водорослей грубеет, и на ее поверхности образуются гранулы кальцита, сливающиеся впоследствии в сплошную корку, сохраняющую форму водоросли. Многие из fossilized водорослей подверглись вторичному растворению, оставив лишь отпечатки в бесструктурной массе ОВ (рис. 1).

Невооруженным глазом в сланце можно наблюдать редкие включения черного углистого вещества. При 600-кратном увеличении (рис. 2, 1) виден раковистый излом, характерный для витрена [12]. Зерна витрена размером ~50 м (рис. 2, 2) имеют микроструктуру витренизированной растительной ткани (рис. 2, 3).

Таблица 1

Сравнение элементного состава битумоидов и НОВ сланца

Объект сравнения	Содержание элементов, %					Н/С <sub>атом</sub>
	С	Н	N	S	O	
Битумоид А	84,7	11,2	1,5	1,9	0,7	1,59
Битумоид С	79,8	9,9	3,0	1,3	6,0	1,49
НОВ (сланец после выделения битумоида А, обработки HCl и выделения битумоида С)	68,8	9,1	2,0	3,9	16,2	1,59

Сходство картины сланца (рис. 2, 4) с картиной сапрогумолитов стадии углефикации Б<sub>2</sub> [12] подтверждает выводы о том, что ОВ сланца месторождения Красава находится на стадии катагенетической преобразованности не выше буроугольной [10].

В элементном составе ОВ сланца много углерода и водорода (табл. 1) и относительно высокое содержание азота, характерное для сланцев пресноводного происхождения. Содержание азота максимально в битумоиде С. Как показали наши исследования, азот в битумоиде С может входить в состав азотистых оснований ряда акридина, которые высвобождаются после обработки сланца хлористоводородной кислотой [13]. Содержание кислорода и серы наибольшее в нерастворимом ОВ (НОВ).

Элементный состав битумоидов А и С различается мало, главным образом по содержанию кислорода, более высокому в битумоиде С (табл. 1). Однако по выходу на ОВ и групповому составу битумоиды А и С различаются значительно (табл. 2). Битумоид А в основном содержит нейтральные соединения (85%), а битумоид С — кислоты (98%) (табл. 2). Из-за низкого содержания нейтральных соединений в битумоиде С, не удалось разделить их ТСХ и проанализировать их состав.

Таблица 2

Выход и групповой состав битумоидов, %

Группа соединений	Битумоид	
	А	С
Битумоид, выход на ОВ	5,5	1,3
Нейтральные соединения:	85,0	2,5
Алканы	22,2	Не опр.
Ароматические углеводороды:	16,4	"
моноядерные	7,1	"
полиядерные	9,3	"
Гетероатомные соединения:	46,4	"
слабополярные	12,5	"
сильнополярные	33,9	"
Низкомолекулярные кислоты:	7,9	39,2
Монокарбоновые	3,6	23,0
Остаток на фильтре	4,3	16,2
Высокомолекулярные кислоты	7,1	58,3

**Алифатические структуры** в битумоиде А представлены *n*-алканами С<sub>13</sub>—С<sub>31</sub>, жирными кислотами С<sub>9</sub>—С<sub>29</sub>, *n*-алканами С<sub>13</sub>—С<sub>30</sub> (рис. 3, а—в), а также *n*-алкильными заместителями С<sub>6</sub>—С<sub>20</sub> в *n*-алкилбензолах (рис. 3, г). Они входят и в состав сильнополярной ТСХ-фракции, остатка на фильтре после выделения жирных кислот, а также высокомолекулярных кислот. При пиролизе этих групп соединений, не поддающихся анализу методом ГЖХ без предварительной деструкции, образуются *n*-алканы и *n*-алкены-1 С<sub>6</sub>—С<sub>28</sub> (рис. 4, а—в).

В составе *n*-алканов битумоида А преобладают «нечетные» гомологи (коэффициент нечетности (КН) 1,40), максимум содержания приходится на С<sub>15</sub> (вклад низших водных организмов) и С<sub>27</sub> (вклад высшей наземной растительности). В составе жирных кислот вклад аквагенной биопродукции еще более заметен (максимум у С<sub>14</sub>, С<sub>16</sub>, С<sub>18</sub>), а в области длинноцепочечных кислот наблюдается монотонное возрастание содержания (до С<sub>22</sub>) и такое же монотонное падение концентрации с удлинением цепи, что характерно для бактериально переработанного ОВ. На бактериальный вклад в ОВ сланца указывает и присутствие в битумоидах изо- и антеизокислот С<sub>15</sub> и С<sub>17</sub> — биологических меток, предпочтительно синтезируемых многими видами как

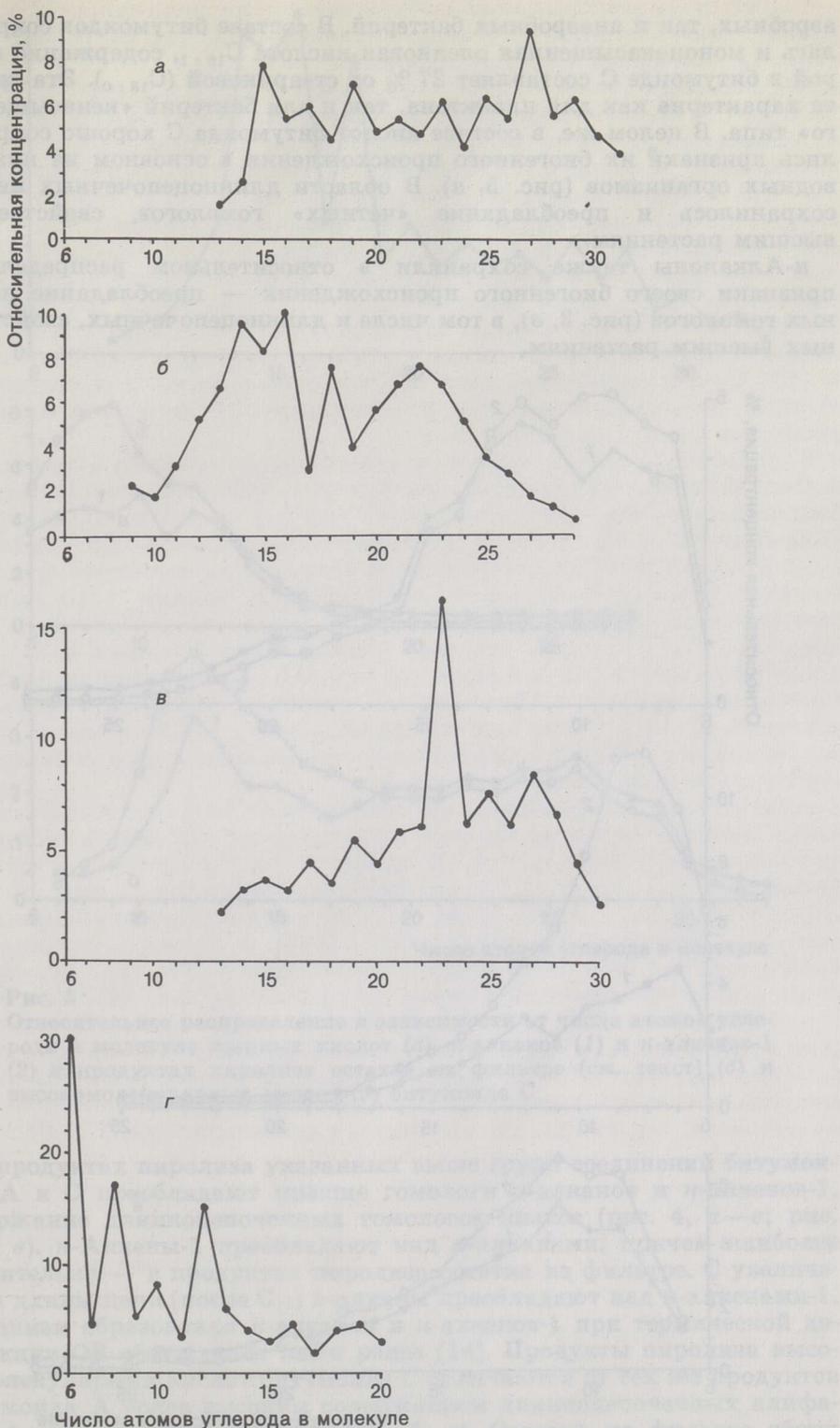


Рис. 3

Относительное распределение в зависимости от числа атомов углерода в молекуле *n*-алканов (а), жирных кислот (б), *n*-алканонов (в) и *n*-алкильных радикалов алкилбензолов (г) битумоида А

аэробных, так и анаэробных бактерий. В составе битумоидов сохранилась и мононенасыщенная олеиновая кислота  $C_{18:1}$ , содержание которой в битумоиде С составляет 27 % от стеариновой ( $C_{18:0}$ ). Эта кислота характерна как для планктона, так и для бактерий «ненасыщенного» типа. В целом же, в составе кислот битумоида С хорошо сохранились признаки их биогенного происхождения в основном из низших водных организмов (рис. 5, а). В области длинноцепочечных кислот сохранилось и преобладание «четных» гомологов, свойственное высшим растениям.

*n*-Алканоны также сохранили в относительном распределении признаки своего биогенного происхождения — преобладание нечетных гомологов (рис. 3, в), в том числе и длинноцепочечных, свойственных высшим растениям.

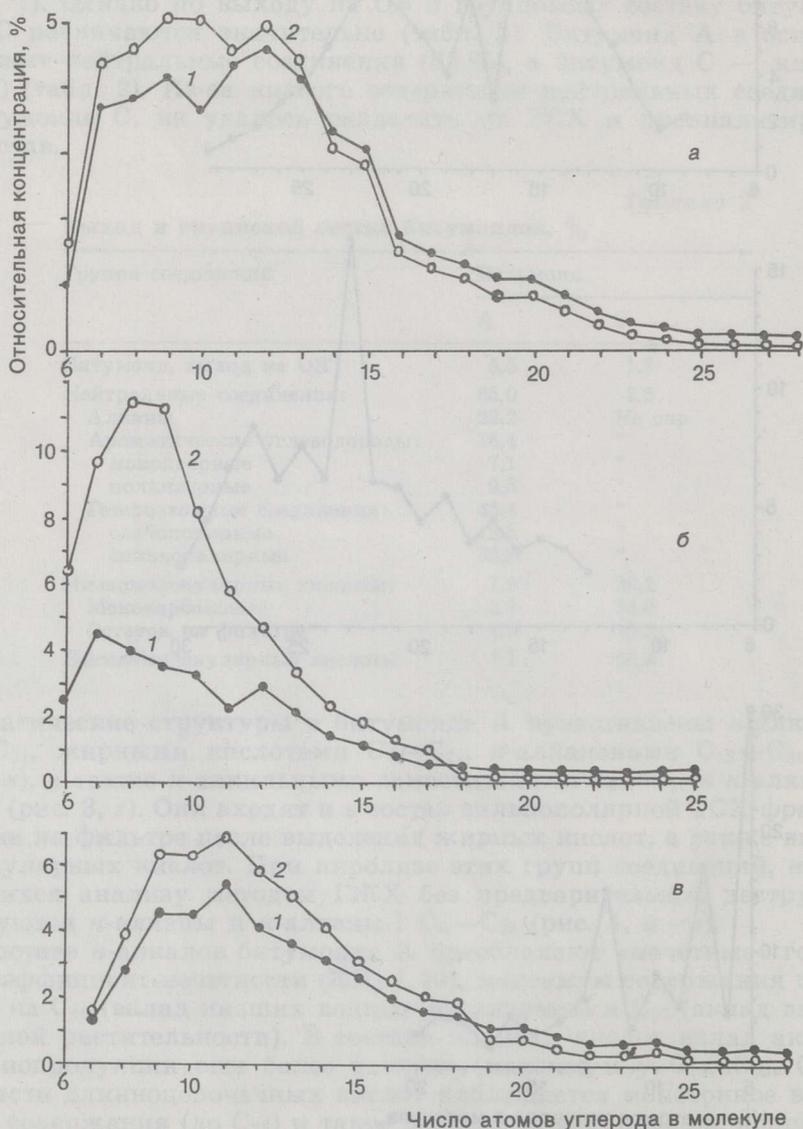


Рис. 4

Относительное распределение в зависимости от числа атомов углерода в молекуле *n*-алканов (1) и *n*-алкен-1 (2) в продуктах пиролиза сильнополярной фракции ТСХ (а), остатка на фильтре (см. текст) (б) и высокомолекулярных кислот (в) битумоида А

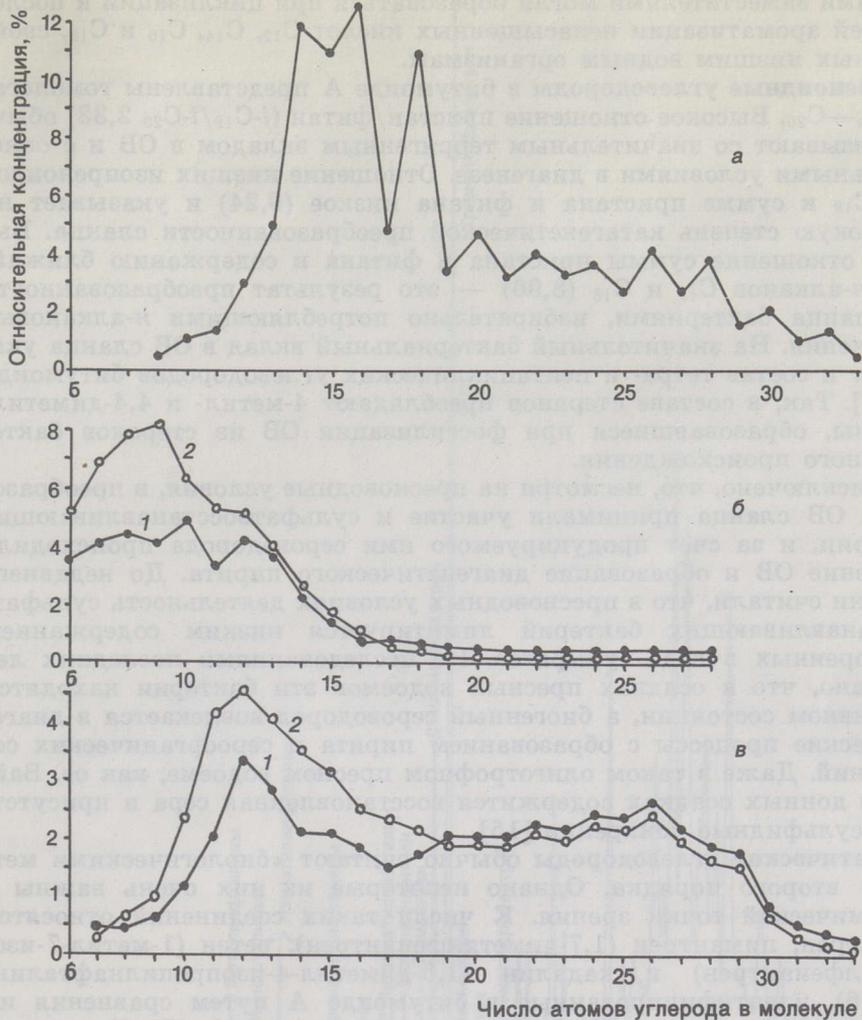


Рис. 5

Относительное распределение в зависимости от числа атомов углерода в молекуле жирных кислот (а), *n*-алканов (1) и *n*-алкенов-1 (2) в продуктах пиролиза остатка на фильтре (см. текст) (б) и высокомолекулярных кислот битумоида С

В продуктах пиролиза указанных выше групп соединений битумоидов А и С преобладают низшие гомологи *n*-алканов и *n*-алкенов-1, содержание длинноцепочечных гомологов низкое (рис. 4, а—в; рис. 5, б, в). *n*-Алкены-1 преобладают над *n*-алканами, причем наиболее значительно — в продуктах пиролиза остатка на фильтре. С увеличением длины цепи (после  $C_{17}$ ) *n*-алканы преобладают над *n*-алкенами-1. Механизм образования *n*-алканов и *n*-алкенов-1 при термической деградации ОВ обсуждался нами ранее [14]. Продукты пиролиза высокомолекулярных кислот битумоида С отличаются от тех же продуктов битумоида А более высоким содержанием длинноцепочечных алифатических структур (рис. 4, в; рис. 5, в). Остатки на фильтре обоих битумоидов по составу *n*-алканов и *n*-алкенов-1 пиролиза различаются мало (рис. 4, б; рис. 5, б).

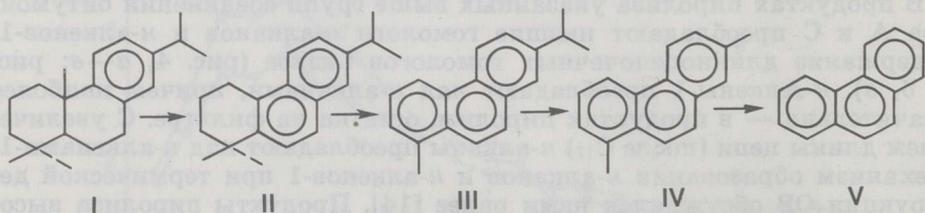
В относительном распределении *n*-алкильных заместителей в алкилбензолах преобладают  $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$  и  $C_{12}$  (рис. 3, г). *n*-Алкилбензолы

с такими заместителями могли образоваться при циклизации и последующей ароматизации ненасыщенных кислот C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> и C<sub>18</sub>, свойственных низшим водным организмам.

**Изопреноидные углеводороды** в битумоиде А представлены гомологами C<sub>14</sub>—C<sub>20</sub>. Высокое отношение пристан/фитан (*i*-C<sub>19</sub>/*i*-C<sub>20</sub> 2,33) обычно связывают со значительным терригенным вкладом в ОВ и с окислительными условиями в диагенезе. Отношение низших изопреноидов C<sub>14</sub>—C<sub>18</sub> к сумме пристана и фитана низкое (0,24) и указывает на невысокую степень катагенетической преобразованности сланца. Высокое отношение суммы пристана и фитана к содержанию ближайших *n*-алканов C<sub>17</sub> и C<sub>18</sub> (8,96) — это результат преобразованности ОВ сланца бактериями, избирательно потребляющими *n*-алкановые соединения. На значительный бактериальный вклад в ОВ сланца указывает и состав тетра- и пентациклических углеводородов битумоида А [10]. Так, в составе стеранов преобладают 4-метил- и 4,4-диметилстераны, образовавшиеся при фоссилизации ОВ из стеролов бактериального происхождения.

Не исключено, что, несмотря на пресноводные условия, в преобразовании ОВ сланца принимали участие и сульфатвосстанавливающие бактерии, и за счет продуцируемого ими сероводорода происходило осернение ОВ и образование диагенетического пирита. До недавнего времени считали, что в пресноводных условиях деятельность сульфатвосстанавливающих бактерий лимитируется низким содержанием растворенных в воде сульфатов. Но исследованиями последних лет показано, что в осадках пресных водоемов эти бактерии находятся в активном состоянии, а биогенный сероводород вовлекается в диагенетические процессы с образованием пирита и сероорганических соединений. Даже в таком олиготрофном пресном водоеме, как оз. Байкал, в донных осадках содержится восстановленная сера и присутствуют сульфидные конкреции [15].

**Ароматические углеводороды** обычно считают «биологическими метками» второго порядка. Однако некоторые из них очень важны с геохимической точки зрения. К числу таких соединений относятся фенантрен, пимантрен (1,7-диметилфенантрен), ретен (1-метил-7-изопропилфенантрен) и кадалин (1,6-диметил-4-изопропилнафталин) (рис. 6), идентифицированные в битумоиде А путем сравнения их масс-спектров с масс-спектрами, приведенными в [16, 17]. Происхождение этих ароматических углеводородов в осадчном ОВ связывают с высшими растениями [18]. Так, фенантрен рассматривается как продукт превращения абиетиновой кислоты, входящей в состав смолы хвойных деревьев [17]. При ароматизации этой кислоты образуется дегидроабиетан-дитерпеноид, дальнейшее превращение которого при термическом созревании ОВ протекает в несколько стадий [19]:



Дегидроабиетан (I) и симонеллит (II) в битумоиде А не идентифицированы, а соотношение ретен—пимантрен—фенантрен (III : IV : V) составляет 1 : 2 : 0,5 и показывает, что термически ОВ сланца месторождения Красава слабо преобразовано (рассмотренные выше и другие метилпроизводные фенантрена (рис. 6) преобладают над голоядерным фенантреном).

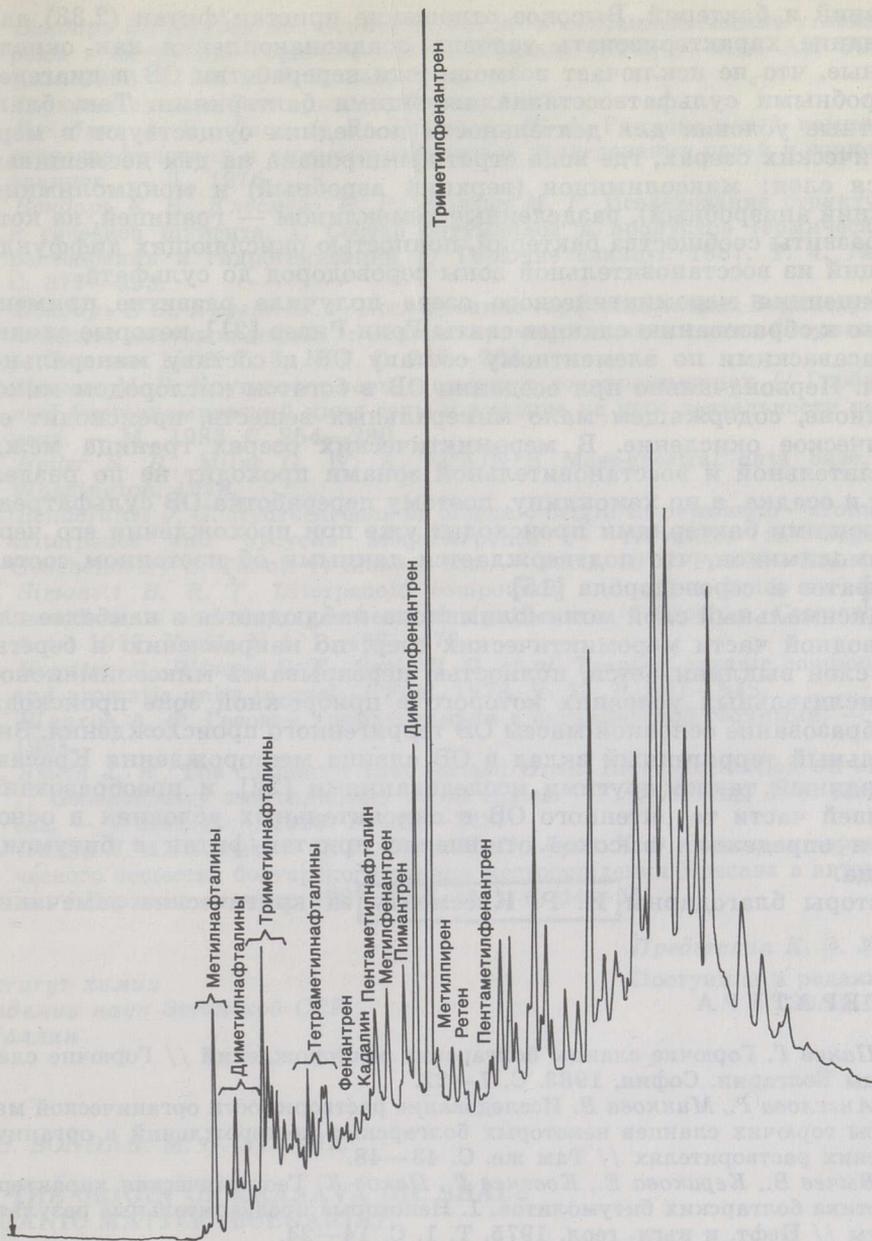


Рис. 6  
Хроматограмма фракции конденсированных ароматических углеводородов битумоида А

Происхождение кадалина, впервые идентифицированного в нефти [17], также связывают с трансформацией соединений, содержащихся в высших растениях, — с циклизацией сесквитерпеноида фарнезола или с дегидрогенизацией бициклического сесквитерпена кадинена. Кадалин образуется и при взаимодействии фарнезола с серой [20].

Таким образом, сочетанием физических, физико-химических и химических исследований на молекулярном и ультрамикроструктурном уровне показано участие в формировании ОВ горючего сланца месторождения Красава одноклеточных пресноводных водорослей, высших

растений и бактерий. Высокое отношение пристан/фитан (2,33) дает основание характеризовать условия осадконакопления как окислительные, что не исключает возможности переработки ОВ в диагенезе анаэробными сульфатвосстанавливающими бактериями. Так, благоприятные условия для деятельности последних существуют в меромиктических озерах, где вода стратифицирована на два несмешивающихся слоя: миксолимнион (верхний аэробный) и монимолимнион (нижний анаэробный), разделенные хемоклином — границей, на которой развиты сообщества бактерий, полностью окисляющих диффундирующий из восстановительной зоны сероводород до сульфата.

Концепция меромиктического озера получила развитие применительно к образованию сланцев свиты Грин-Ривер [21], которые сходны с красавскими по элементному составу ОВ и составу минеральной части. Первоначально при оседании ОВ в богатом кислородом миксолимнионе, содержащем мало минеральных веществ, происходит его химическое окисление. В меромиктических озерах граница между окислительной и восстановительной зонами проходит не по разделу воды и осадка, а по хемоклину, поэтому переработка ОВ сульфатредуцирующими бактериями происходит уже при прохождении его через монимолимнион, что подтверждается данными об изотопном составе сульфатов и сероводорода [15].

Максимальный слой монимолимниона наблюдается в наиболее глубоководной части меромиктических озер; по направлению к берегам этот слой выклинивается, полностью перекрываясь миксолимнионом, в окислительных условиях которого в прибрежной зоне происходит преобразование основной массы ОВ терригенного происхождения. Значительный терригенный вклад в ОВ сланца месторождения Красава, показанный также другими исследованиями [22], и преобразование большей части терригенного ОВ в окислительных условиях в основном и определили высокое отношение пристан/фитан в битумоиде сланца.

Авторы благодарны И. Р. Клесменту за критические замечания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Панов Г. Горючие сланцы болгарских месторождений // Горючие сланцы Болгарии. София, 1983. С. 7—22.
2. Ангелова Г., Минкова В. Исследование растворимости органической массы горючих сланцев некоторых болгарских месторождений в органических растворителях // Там же. С. 43—48.
3. Вычев В., Керакова Е., Ковачев Г., Цаков К. Геохимическая характеристика болгарских битумолитов. 1. Некоторые предварительные результаты // Нефт. и въгл. геол. 1975. Т. 1. С. 14—24.
4. Развигорова М. С. Исследование керогена горючих сланцев месторождения Красава: Автореф. дис... канд. хим. наук. — София, 1987.
5. Утсал К. Применение рентгендифрактометрического метода для комплексного исследования вещественного состава горючих сланцев // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 1. С. 69—80.
6. Бондарь Е. В. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 1. Общая характеристика сланцев // Там же. 1985. Т. 2, № 3. С. 246—253.
7. Побуль Л., Клесмент И., Куузик М. Исследование органического вещества кеендерльских горючих сланцев. Состав битумоидов и общая характеристика сланцев // Изв. АН ЭССР. Хим. 1982. Т. 31, № 1. С. 25—32.
8. Побуль Л., Клесмент И., Куузик М. Исследование состава и генезиса карпатских менилитовых сланцев. 1. Состав битумоида // Там же. 1981. Т. 30, № 4. С. 259—266.
9. Klesment I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations // J. Chromatogr. 1974. V. 91, N 2. P. 705—713.

10. Бондарь Е., Куузик М., Осипов Г. Тетра- и пентациклические углеводороды в битумоиде горючего сланца Красава (НРБ) // Изв. АН ЭССР. Хим. 1986. Т. 35, № 4. С. 245—254.
11. Горючие сланцы Болгарии. — София, 1983.
12. Гинзбург А. И., Лапо А. В., Летушова И. А. Рациональный комплекс петрографических и химических методов исследования углей и горючих сланцев. — Л., 1976.
13. Бондарь Е. Б., Клесмент И. Р., Куузик М. Г. Исследование структуры и генезиса шунгита. 1. Состав битумоидов и продуктов термического растворения и гидрогенизации // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 4. С. 377—393.
14. Бондарь Е. Б., Куузик М. Г. Исследование горючих сланцев Верхнетунчанского месторождения. 1. Общая характеристика и состав битумоидов // Там же. 1986. Т. 3, № 3. С. 256—268.
15. Иванов М. В. Круговорот серы в озерах и водохранилищах // Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека. — М., 1983. С. 254—280.
16. Heller S. R., Milne G. W. A. EPA/NIH Mass-spectral data base. — Washington, 1978.
17. Bendoraitis J. G. Hydrocarbons of biogenic origin in petroleum - aromatic triterpenes and bicyclic sesquiterpenes // Advances in Organic Geochemistry B. Tissot, F. Bienner eds. — Paris, 1973. P. 209—224.
18. Simoneit B. R. T. Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance // Geochim. Cosmochim. Acta. 1977. V. 41, N 4. P. 463—476.
19. Hayatsu R., Winans R. E., Scott R. G. et al. Trapped organic compounds and aromatic units in coal // Fuel. 1978. V. 57. P. 541—548.
20. Шляхов А. Ф. Газовая хроматография в органической геохимии. — М., 1984.
21. Smith J. W. The chemistry that formed Green River Formation oil shale // Geochemistry and chemistry of oil shales. / F. P. Miknis, J. F. McKay eds. — Washington, 1983. P. 225—248.
22. Наппа Л. А., Клесмент И. Р., Винк Н. П., Луйк Х. Э. Ожигение органического вещества болгарского сланца месторождения Красава в автоклаве // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 1. С. 44—55.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию  
30.12.1987

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин

E. B. BONDAR, M. G. KUUSIK

## ON THE ORIGIN OF KRASAVA OIL SHALE ORGANIC MATTER (BULGARIA)

By means of the combination of scanning electron microscopy, X-ray diffraction, chromatographic methods and mass-spectrometry fresh water prokaryotic algae, terrestrial plants and bacteria as precursors of the Krasava oil shale organic matter have been shown.

The stratified (meromictic) lake may be supposed as the basin of deposition of the Krasava oil shale, where extensive bacterial alteration of organic matter takes place not only in the sediment but also during the transition of organic matter particles through chemocline and monimolimnion zones.

The degree of thermal alteration of the Krasava oil shale organic matter is low.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,  
Institute of Chemistry  
Tallinn