

*Р. ВЕСКИ, Н. ФИЛИМОНОВА, Евгения БОНДАРЬ,  
Т. ЛУМНСТЕ, А. ФОМИНА*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА ОКИСЛЕНИЕМ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

*(Представлена О. Эйзенем)*

Диктионемовые сланцы представляют собой темно-коричневые сланцеватые аргиллиты с содержанием в среднем 15% органического вещества (ОВ), из которого при полукоксовании в алюминиевой реторте образуется около 20% смолы [1]. Смола полукоксования диктионемового сланца характеризуется низким содержанием алканов и алкенов, их суммарное содержание, по данным [2-4], составляет около 1% на ОВ. Сравнение длины *n*-алкановых цепей (C<sub>5</sub>—C<sub>20</sub>) дебитуминизированного сланца и его битумоида (C<sub>10</sub>—C<sub>36</sub>) показывает, что источники их происхождения различны [5]. Высказывалась возможность образования длинноцепочечных *n*-углеводородов за счет продуктов метаболизма сульфатвосстанавливающих бактерий [6].

Содержание ароматических соединений, идентифицированных в смоле полукоксования диктионемового сланца, значительно выше содержания *n*-алканов и алкенов [2-4], но они не несут равнозначной с последними информации об исходной структуре ОВ вследствие возможного их образования в результате вторичных реакций.

Выявлено также, что для диктионемового сланца характерно непостоянство выхода гуминовых кислот [7] и битумоида, а также выхода и состава смолы полукоксования [6].

При гидролизе диктионемового сланца были идентифицированы в незначительных количествах аминокислоты и углеводы [8]. Что касается образующихся при окислении диктионемового сланца органических кислот, то количественных данных об этом в литературе нет. Известно только, что при окислении перманганатом калия в щелочной среде образуются в основном алифатические дикарбоновые кислоты: щавелевая и высшие гомологи янтарной кислоты. Из алифатических монокрбоновых кислот были идентифицированы первые члены гомологического ряда, из бензолкарбоновых — бензойная (в следах) [9].

Об образовании бензолкарбоновых кислот при окислении диктионемового сланца азотной кислотой было сообщено нами ранее [10]. Ниже приводятся данные о выходе и составе бензолкарбоновых и алифатических кислот в зависимости от глубины окисления.

### Обработка азотной кислотой при комнатной температуре

Исследование проводилось на средней пробе диктионемового сланца, отобранной из северной части карьера Маарду Эстонской ССР в марте 1975 г. сектором обогатительных процессов Института химии АН ЭССР (Р. Кох, В. Ахелик). Характеристика пробы приводится в табл. 1.

Выход битумоида А (в виде эфирного и ацетонового экстрактов) составил 2,2% от ОВ. После обработки 10%-ной соляной кислотой было извлечено дополнительно 1,0% битумоида. Выход гуминовых кислот, по методике [12], составил 3,0% от ОВ.

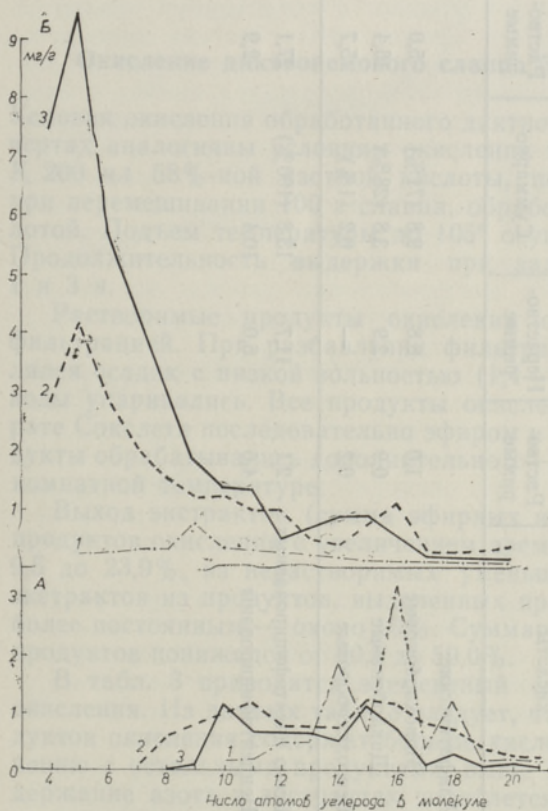
С целью удаления части растворимых в азотной кислоте минеральных веществ и облегчения разделения продуктов последующего окисления, исходный сланец, измельченный до 0,1 мм, обрабатывался в течение 24 ч 20%-ной азотной кислотой при комнатной температуре и соотношении 3,5 л кислоты на 1 кг сланца. После вышеуказанной обработки

Таблица 1

Характеристика пробы диктионемового сланца месторождения Маарду, % \*

Наименование	Ac	CO <sub>2</sub> <sup>c</sup> минер.	ОВ	S <sub>общ.</sub>	C <sup>r</sup>	H <sup>r</sup>	N <sup>r</sup>	S <sup>r</sup>	O <sup>r</sup>	H/C
Исходный сланец	81,0	0,2	15,3	3,2	74,7	7,6	1,9	2,5	13,3	1,2
Сланец, обработанный 20%-ной азотной кислотой	79,2	—	18,9	0,5	67,2	7,2	25,6			1,3

\* ОВ сланцев и элементный состав рассчитаны на основе [11], элементный состав обработанного сланца по ГОСТ 2408-49, S<sub>общ.</sub> по ГОСТ 8606-72. Формы серы на сланец: S<sub>пир.</sub> 1,7, S<sub>сульф.</sub> 1,1 и S<sub>орг.</sub> 0,4%.



суммарное содержание гетероатомов (N, S и O) в элементном составе ОВ увеличилось по сравнению с исходным от 17,7 до 25,6% (табл. 1), что объясняется легкостью окисления и нитрования ОВ сланца. Обработанный сланец и остаток упаривания фильтрата и промывных вод экстрагировались ацетоном в аппарате Сокслета. Выход экстрактов, соответственно, 10,9 (золы нет) и 7,7% (Ac 9,8%, за счет нитратов) от ОВ сланца. Экстракты дистиллировались, метилировались диазометаном и хроматографировались в усло-

Рис. 1. Выход моно- (А) и дикарбоновых (В) кислот от органического вещества диктионемового сланца при обработке его 20%-ной азотной кислотой при комнатной температуре (1); при окислении 58%-ной азотной кислотой только с подъемом температуры до 105 °С (2) и окислении при 105 °С в течение 3 ч (3).

Таблица 2

## Выход кислот при обработке и окислении от органического вещества диктионового сланца (мг/г) и состав (%)

Карбоновые кислоты	Продукты обработки 20%-ной HNO <sub>3</sub> , 24 ч				Продукты окисления							
	Растворимые		Нерастворимые		Суммарно		Только подъем температуры до 105 °С		Выдержка при 105 °С 3 ч		Суммарно	
	Растворимые	Нерастворимые	Суммарно	Суммарно	Растворимые	Нерастворимые	Растворимые	Нерастворимые	Растворимые	Нерастворимые		
Алифатические:												
Монокарбоновые	1,0	8,8	9,8 (71%)	5,0	6,3	11,3 (29%)	6,3	1,3	7,6 (14%)			
Дикарбоновые	0,9	2,9	3,8 (28%)	16,4	4,9	21,3 (55%)	37,3	1,5	38,8 (70%)			
Бензолкарбоновые	0,2	—	0,2 (1%)	5,7	0,7	6,4 (16%)	9,3	0,1	9,4 (16%)			
Всего идентифицированных	2,1	11,7	13,8 (100%)	27,1	11,9	39,0 (100%)	52,9	2,9	55,8 (100%)			
Неидентифицированы	4,6	6,0	10,4	2,9	3,0	5,9	11,4	0,9	12,3			

виях [10]. Выход и групповой состав кислот обработки приводятся вместе с продуктами окисления в табл. 2, а распределение моно- и дикарбоновых кислот — на рис. 1.

Необходимо сразу отметить, что в условиях обработки и выделения экстрактов низкомолекулярные кислоты битумоида извлекаются и определяются вместе с кислотами, полученными при мягкой окислительной деструкции сланца.

Состав кислот был следующий: алифатических монокарбоновых — 71, дикарбоновых — 28 и бензолкарбоновых — только 1%. Монокарбоновые представлены в основном кислотами  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ , с максимумом содержания  $C_{16}$ . Все идентифицированные четные жирные кислоты характерны для сине-зеленых водорослей [13] — основного источника органического вещества горючих сланцев, а также и для бактериальных липидов [14].

В отличие от аналогичных объектов [15–17], дикарбоновые кислоты из диктионемового сланца представлены практически одной азелаиновой ( $C_9$ ) кислотой, что можно объяснить разрывом при окислении двойной связи  $\Delta 9-10$  распространенных в природе ненасыщенных кислот, таких, как  $C_{14:1}$ ,  $C_{18:1}$ ,  $C_{18:2}$ ,  $C_{18:3}$ , или их производных. Произошел ли этот разрыв во время обработки азотной кислотой или раньше, можно установить при анализе кислот битумоида.

Отсутствие в продуктах обработки диктионемового сланца (мягкое окисление) алифатических моно- и дикарбоновых кислот с длиной цепи более 18 атомов углерода вполне закономерно, поскольку высшая растительность — носитель длинноцепочечных структур — во время отложения данного сланца отсутствовала.

### Окисление диктионемового сланца 58%-ной азотной кислотой

Условия окисления обработанного диктионемового сланца были в общих чертах аналогичны условиям окисления концентрата ОВ кукерсита [18]. К 200 мл 58%-ной азотной кислоты, подогретой до 60°, прибавляли при перемешивании 100 г сланца, обработанного 20%-ной азотной кислотой. Подъем температуры до 105° осуществлялся в течение 50 мин. Продолжительность выдержки при заданной температуре: нулевая, 1 и 3 ч.

Растворимые продукты окисления отделялись от нерастворимых фильтрацией. При разбавлении фильтрата промывными водами выделялся осадок с низкой зольностью (1,4–1,9%). Фильтрат и промывные воды упаривались. Все продукты окисления экстрагировались в аппарате Сокслета последовательно эфиром и ацетоном. Нерастворимые продукты обрабатывались дополнительно 1–2%-ным раствором щелочи при комнатной температуре.

Выход экстрактов (сумма эфирных и ацетоновых) из растворимых продуктов окисления с увеличением времени окисления увеличивался с 9,5 до 23,9%, из нерастворимых уменьшался с 49,6 до 3,8%. Выход экстрактов из продуктов, выделенных при разбавлении фильтрата, был более постоянным — около 10%. Суммарный выход всех перечисленных продуктов снижался от 80,1 до 59,0%.

В табл. 3 приводится элементный состав продуктов трехчасового окисления. Из данных табл. 3 следует, что экстракты растворимых продуктов окисления содержат больше кислорода и гетероатомов, по сравнению с остальными продуктами, выше для них и отношение Н/С. Содержание азота в экстрактах колеблется в пределах 4,2–5,7%. Повы-

Таблица 3

## Элементный состав экстрактов продуктов трехчасового окисления

Наименование	Ac, %	C	H	N	O и др. гетероатомы	H/C атомарное
Растворимые продукты:						
эфирный экстракт	0,5	46,4	5,0	4,2	44,4	1,3
ацетоновый экстракт	2,3	44,3	4,7	8,6	42,4	1,3
Нерастворимые продукты:						
эфирный экстракт	—	56,9	5,7	5,7	31,7	1,2
ацетоновый экстракт	0,6	55,2	5,0	5,4	34,4	1,1
Продукты, выделенные при разбавлении фильтрата:						
эфирный экстракт	—	53,8	5,0	5,4	35,8	1,1
ацетоновый экстракт	—	53,6	4,6	5,4	36,4	1,0

шенное содержание его в ацетоновом экстракте растворимых продуктов обусловлено растворенными в ацетоне нитратами.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что основное количество идентифицированных кислот концентрируется в растворимых продуктах окисления и прямо зависит от продолжительности последнего. Аналогичная зависимость наблюдается и для суммарного количества образовавшихся при окислении ди- и бензолкарбоновых кислот, в то время, как количество монокарбоновых кислот убывает с увеличением продолжительности окисления. Что касается компонентного состава монокарбоновых кислот окисления, то, в сравнении с кислотами обработки, он значительно изменяется в сторону увеличения содержания кислот с меньшим числом атомов углерода в молекуле (рис. 1, А). Укорочение углеродной цепи наблюдается и для дикарбоновых кислот (рис. 1, Б).

Полученный выход дикарбоновых кислот из диктионемового сланца (38,8 мг/г, или 3,9% от ОВ) значительно ниже, по сравнению с выходом в технологических (жестких) условиях их получения из керогена кукурсита (свыше 30% [19]). Это показывает, что доля алифатических и алициклических структур в ОВ диктионемового сланца значительно меньше, а доля лабильных к окислению структур, разлагающихся до  $\text{CO}_2$  и воды, больше, чем в ОВ кукурсита.

Жесткие условия окисления требовались для выяснения роли ароматических структур в ОВ диктионемового сланца. Согласно данным табл. 2, бензолкарбоновые кислоты составляют 16% от идентифицированных компонентов. Максимальный выход составил 9,4 мг/г, или 0,94% от ОВ сланца. Выход и состав кислот приводятся в табл. 4. Наибольшим было содержание бензойной кислоты. Поскольку она легко теряется в ходе подготовки проб к анализу, то можно предполагать, что ее действительный выход еще выше.

Трудно однозначно решить, из каких исходных структур образовались бензолкарбоновые кислоты. Однако, возможно, что бензойная кислота является продуктом деструкции моноалкилзамещенных ароматических структур. 1,3-, 1,4-, 1,3,5-Бензолкарбоновые кислоты не принадлежат к продуктам окисления конденсированных ароматических или смешанных арилоксиароматических структур, из которых могли образоваться (до половины по весу) 1,2-, 1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,3,4-, 1,2,4,5-, 1,2,3,4,5- и 1,2,3,4,5,6-бензолкарбоновые кислоты. Последние, однако, в равной

Таблица 4

Состав (%) и выход бензолкарбоновых кислот от органического вещества диктионемового сланца (мг/100 г)

Кислоты	Положение карбоксильной группы	Подъем температуры до 105 °С		Окисление 3 ч	
		Выход	Состав	Выход	Состав
Бензойная	1	160	26	330	35
Ортофталевая	1, 2	85	13	100	11
Изофталевая	1, 3	40	6	65	7
Терефталевая	1, 4	85	13	70	7
Геммеллитовая	1, 2, 3	85	13	115	12
Тримеллитовая	1, 2, 4	20	3	50	5
Тримезиновая	1, 3, 5	35	5	80	9
Меллофановая	1, 2, 3, 4	65	10	65	7
Пиромеллитовая	1, 2, 4, 5	30	5	50	5
Бензолпентакарбоновая	1, 2, 3, 4, 5	25	4	15	2
Меллитовая	1, 2, 3, 4, 5, 6	10	2	следы	следы
Всего:		640	100	940	100

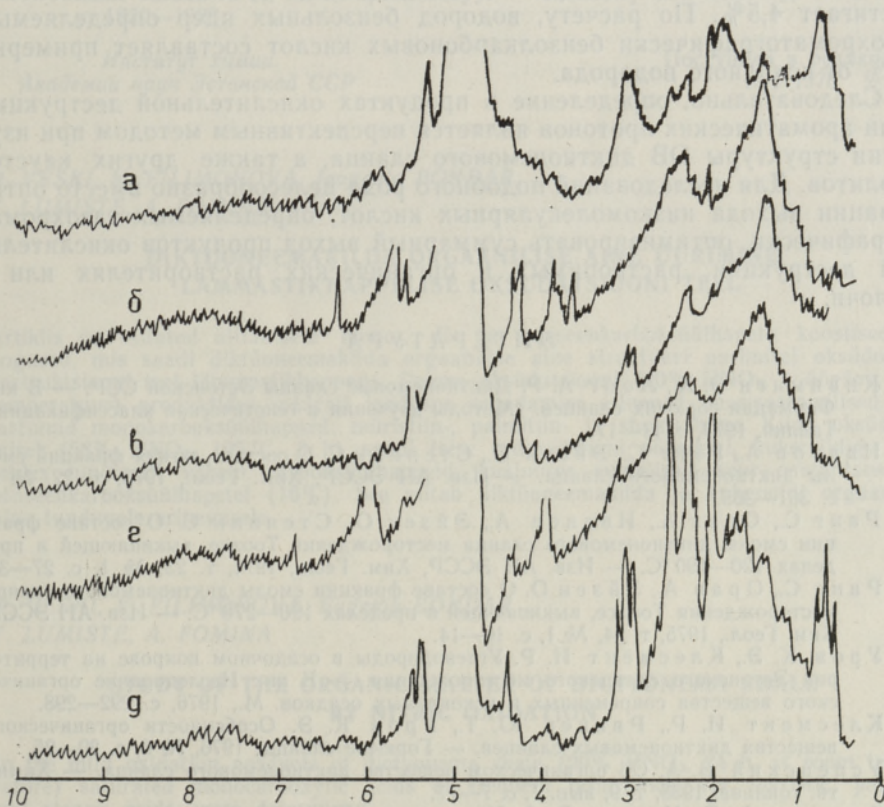


Рис. 2. Спектры протонного магнитного резонанса калиевых солей (обозначения см. в тексте): спектры сняты из 10%-ных растворов в  $D_2O$  при частоте 80 МГц с внутренним эталоном ДСС (сигналы в середине спектра принадлежат HDO).

степени вероятности могли образоваться и из алкилароматических, и из смешанных алициклоароматических структур.

Для установления наличия ароматических (оксинароматических) структур, помимо газохроматографического определения бензолкарбоновых кислот, продукты, полученные при окислении (трехчасовой опыт) и обработке, исследовались методом протонного магнитного резонанса (ПМР). Спектры были сняты на спектрометре TESLA BS 487 С при комнатной температуре и частоте 80 МГц из 10%-ных растворов калиевых солей органических кислот (сумма эфирных и ацетоновых экстрактов) в D<sub>2</sub>O.

Продукты обработки и окисления характеризуются спектрами ПМР, развитыми в основном в алифатической области (рис. 2). К алифатическим протонам были отнесены сигналы в области  $\delta$  0,4—3,5 м. д., а к ароматическим —  $\delta$  6,4—8,9 м. д. [20]. Из кривых интегральной записи спектров было рассчитано содержание ароматических протонов — около 10% для экстрактов нерастворимых продуктов обработки (а) и окисления (в), 4% — для растворимых продуктов окисления (д) от общего количества протонов. Содержание ароматических протонов в щелочном экстракте (е) и продуктах, осажденных при разбавлении фильтрата водой (б), выше и составляет, соответственно, 13 и 16%. Итак, в среднем продукты трехчасового окисления содержат 8,6% ароматических протонов, что, в свою очередь, составляет 3,3% от водорода исходного сланца. В самых мягких условиях окисления последний показатель достигает 4,5%. По расчету, водород бензольных ядер определяемых газохроматографически бензолкарбоновых кислот составляет примерно 0,6% от исходного водорода.

Следовательно, определение в продуктах окислительной деструкции доли ароматических протонов является перспективным методом при изучении структуры ОБ диктионемового сланца, а также других каоустобиолитов. Для исследований подобного рода целесообразно вместо оптимизации выхода низкомолекулярных кислот, определяемых газохроматографически, оптимизировать суммарный выход продуктов окислительной деструкции, растворимых в органических растворителях или в щелочи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кивимяги Э. К., Лоог А. Р. Диктионемовые сланцы Эстонской ССР. — В кн.: Формации горючих сланцев. (Методы изучения и генетическая классификация). Таллин, 1973, с. 11—17.
2. Иванов А., Ранг С., Эйзен О., Степни С. О составе легких фракций смолы диктионемового сланца. — Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1973, т. 22, № 4, с. 301—305.
3. Ранг С., Орав А., Иванов А., Эйзен О., Степни С. О составе фракции смолы диктионемового сланца месторождения Тоолсе, выкипающей в пределах 120—190 °С. — Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1974, т. 23, № 1, с. 27—30.
4. Ранг С., Орав А., Эйзен О. О составе фракции смолы диктионемового сланца месторождения Тоолсе, выкипающей в пределах 190—270 °С. — Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1975, т. 24, № 1, с. 10—14.
5. Уров К. Э., Клесмент И. Р. Углеводороды в осадочном покрове на территории Эстонского сланцевого месторождения. — В кн.: Исследование органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1976, с. 292—298.
6. Клесмент И. Р., Риккен Ю. Т., Уров К. Э. Особенности органического вещества диктионемовых сланцев. — Горючие сланцы, 1976, № 6, с. 20—25.
7. Успенский В. А. Об органическом веществе диктионемового сланца. — Химия тв. топлива, 1938, т. 9, вып. 1, с. 7—17.
8. Фомина А. С., Наппа Л. А. Углеводы и аминокислоты в керогенах древних горючих сланцев. — Химия тв. топлива, 1967, № 1, с. 8—16.
9. Ерусенко В., Фомина А. К вопросу об окислительной деструкции керогена диктионемового сланца щелочным перманганатом калия. Сообщ. третье. — Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., 1966, т. 15, № 1, с. 106—112.

10. Бондарь Е., Вески Р., Филимонова Н., Фомина А. Об ароматических структурах керогена диктионемового сланца. — Изв. АН ЭССР, Хим., 1978, т. 27, № 3, с. 176—178.
11. Kirret, O., Koch, R., Ründal, L. Maardu leiukoha diktüoneemakilda ja temas sisalduva kerogeeni keemilisest koostisest. — Изв. АН ЭССР, Сер. техн. и физ.-матем. н., 1959, т. VIII, № 4, с. 243—254.
12. Гинзбург А. И., Лапо А. В., Летушева И. А. Рациональный комплекс петрографических и химических методов исследования углей и горючих сланцев. Л., 1976.
13. Winters, K., Parker, P. L., Baalen, C. V. Hydrocarbons of blue-green algae: geochemical significance. — Science, 1969, v. 163, N 3866, p. 467—468.
14. Рубан Е. Л. Бактериальные липиды. — Изв. АН СССР, Сер. биол., 1974, № 2, с. 162—178.
15. Burlingame, A. L., Simoneit, B. R. Analysis of the mineral entrapped fatty acids isolated from the Green River formation. — Nature, 1968, v. 218, p. 252—256.
16. Simoneit, B. R., Burlingame, A. L. Carboxylic acids derived from Tasmanian tasmanite by extractions and kerogen oxidations. — Geochim. et cosmochim. acta, 1973, v. 37, N 3, p. 595—610.
17. Johns, R. B., Onder, O. M. Biological diagenesis: dicarboxylic acids in recent sediments. — Geochim. et cosmochim. acta, 1975, v. 39, N 2, p. 129—136.
18. Фомина А. С., Ильин А. И., Вески Р. Э. Окисление керогена кукуерита 58%-ной азотной кислотой при атмосферном давлении. — В кн.: Горючие сланцы. Химия и технология. Таллин, Ин-т химии АН ЭССР, 1961, вып. 4/5, с. 5—11.
19. Фомина А. С., Вески Р. Э., Мянник А. О. Технология химической переработки керогена горючих сланцев сапропелитового типа. — Химия тв. топлива, 1977, № 3, с. 170—174.
20. Knight, S. A. Analysis of aromatic petroleum fractions by means of absorption mode carbon-13 N. M. R. spectroscopy. — Chemistry and Industry, 1967, v. 45, p. 1920—1923.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
13/1 1978

R. VESKI, N. FILIMONOVA, Eugenia BONDAR,  
T. LUMISTE, A. FOMINA

#### DIKTÜONEEMAKILDA ORGAANILISE AINE UURIMINE LÄMMASTIKHAPPELISE OKSÜDATSIiooni TEEL

Artiklis on esitatud alifaatsete mono-, di- ja benseenkarboksüülhapete koostised ja kogused, mis saadi diktüoneemakilda orgaanilise aine struktuuri uurimisel oksüdeeriva destruktiooni teel lämmastikhappega. Pehme oksüdatsiooni (20% HNO<sub>3</sub>, 1 ööpäev, toatemperatuur) produktides määrati looduses sagedamini esinevad paarisatomilised külastunud monokarboksüülhapped: müristiin-, palmitiin- ja steariinhape. Kilda oksüdeerimisel (58% HNO<sub>3</sub>, 105 °C, 3 h) saadi teise ordoviitsiumi põlevkivi, kukersiidi orgaanilises aines tunduvalt vähem karboksüülhappeid, kusjuures suhteliselt suur osatähtsus oli benseenkarboksüülhappel (16%). See viitab diktüoneemakilda ja kukersiidi orgaanilise aine tunduval erinevusel.

R. VESKI, N. FILIMONOVA, Eugenia BONDAR,  
T. LUMISTE, A. FOMINA

#### STUDY OF THE ORGANIC MATTER OF DICTYONEMA SHALE BY NITRIC OXIDATION

In the mild oxidation products of dictyonema shale (20% HNO<sub>3</sub>, 24 h, at room temperature) saturated monocarboxylic acids of frequent occurrence, viz. myristic, palmitic and stearic acids, were determined.

At the oxidation of dictyonema shale (58% HNO<sub>3</sub>, 105 °C, 3 h) considerably fewer carboxylic acids were obtained in comparison with kukersite, the other Ordovician oil shale, but the former consisted of benzene carboxylic acids (16%). This is indicative of the differences between the organic matter of dictyonema shale and kukersite.