

И. КЛЕСМЕНТ, К. УРОВ

Г. Л. СТАДНИКОВ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

В январе 1980 г. исполнилось 100 лет со дня рождения выдающегося углехимика и геохимика Георгия Леонтьевича Стадникова. Свою научную деятельность он начал в области изучения органической химии — в частности с исследований азотистых соединений, явлений диссоциации и ассоциации. С 20-х годов Г. Л. Стадников целиком посвятил себя изучению горючих ископаемых. Объектом его исследований были ископаемые угли, торф, горючие сланцы, асфальтовые породы и нефть. Немало он занимался и разработкой методов анализа горючих сланцев [1] и углей [2], критически подошел к результатам, полученным современными ему физико-химическими методами [3].

Главная цель Г. Л. Стадникова — исследование химии превращения органических веществ в течение геологических периодов [3]: исследование структуры захороненного органического вещества, процессов фоссилизации в концепте с геологическими условиями, исходного биологического вещества.

Особое место в работах Г. Л. Стадникова занимают сапропелиты, в том числе горючие сланцы [1, 3], он является одним из первых крупных ученых, систематически разрабатывавших проблему генезиса и состава каустобиолитов сапропелевого происхождения.

По мнению Г. Л. Стадникова, образование сапропелитов происходило в пресноводных и слабосоленоводных бассейнах за счет различных микроводорослей, богатых жирами. На дне водоема нестабильные составляющие разлагаются (метановое брожение), жиры гидролизуются, кислоты — главным образом непредельные — окисляются и полимеризуются, в результате чего образуются циклические структуры. Он предполагал, что полимеризовавшиеся кислоты, а также насыщенные кислоты могут образовывать ангидридные формы. Некоторые кислоты реагируют друг с другом, отщепляют углекислоту и образуют кетоны. Небольшая часть кислот отщепляет карбоксильную группу и превращается в углеводороды.

Таким образом, Г. Л. Стадников считал, что сапропелиты образуются в основном из липидного материала водорослей. Главные его положения впоследствии нашли подтверждение в работах многих исследователей, недоказанным оказался лишь вопрос об образовании ангидридных форм при фоссилизации.

Многие свои идеи Г. Л. Стадников формулировал на основе наблюдений за процессами фоссилизации в природе (образованием своеобраз-

ного горючего ископаемого балхашита) на оз. Балхаш [4-7]. Балхаш является одним из тех немногих мест, где еще в начале настоящего столетия можно было видеть последовательное превращение планктона в осадок на дне озера, который затем выбрасывался волнами на берег, и здесь уже из него образовалось твердое топливо. Большое значение в этих процессах Г. Л. Стадников придавал коллоидному старению полимеризатов и вторичным бактериальным процессам. Заметная роль последних в керогенообразовании все яснее выступает в свете современных исследований.

Важнейшие работы Г. Л. Стадникова по изучению горючих сланцев были проведены им в 30-х годах. Основной их результат — доказательство ведущей роли жиров при образовании топлив сапропелитового типа. Исследования по генезису горючих сланцев (главным образом кукерситных горючих сланцев) были возобновлены в 50-е годы. При этом рядом ученых был сделан вывод, что кукерситы образовались в основном из жировых составляющих планктона, и было доказано особое значение окислительных процессов в их генезисе [8-10]. Белковая гипотеза генезиса [11], выдвинутая в то же время, впоследствии подтверждения не нашла. Белки не являются и источником образования заметных количеств вторичных жиров: Г. Л. Стадников еще в 30-е годы показал, что накопление жирового материала в природе за счет жирового пережжения белков невозможно [2].

В 1950—1970 гг. в связи с развитием и усовершенствованием методики исследований настала возможность изучить керогены на молекулярном уровне. Р. Ф. Кейн [12, 13] высказал предположение, что при образовании керогена торбанита полимеризация (циклизация) ненасыщенных кислот протекает по механизму Дильса—Альдера, и привел другие доказательства жирнокислотного происхождения этого топлива. Основное внимание исследователей сосредоточилось на грин-риверском сланце США как наиболее перспективном для промышленного использования. В отличие от других сланцев, его органическое вещество содержит 10—20% растворимых соединений, преимущественно циклических и ациклических изопреноидов [14, 15].

Состав битумоида грин-риверского сланца хорошо изучен, большинство исследователей предполагает, что изопреновые структуры свойственны также нерастворимому керогену, хотя при помощи термической деструкции было показано [16], что основная часть алифатических структур в керогене — это *n*-алкановые. На основе окислительной деструкции и других методов анализа грин-риверского сланца установлено множество структур, в которых главными алифатическими заместителями при циклическом ядре являются разветвленные углеродные цепи [17-18].

Однако неправомерно было бы распространять опыт изучения грин-риверского сланца на другие сапропелиты. Результаты работ, проведенных в Институте химии АН Эстонской ССР, показали, что основными алифатическими структурами горючих сланцев являются декарбоксилированные остатки жирных кислот [19]. Это может служить подтверждением гипотезы Г. Л. Стадникова. Была высказана идея [20], что структуры кукерсита, из которых при термической деструкции образуются алкилрезорцины, образовались при окислении и циклизации полиненасыщенных кислот, и была установлена роль кетокислот при формировании циклических структур керогена. Основные циклические структуры, образующиеся при окислительной и термической деструкции горючих сланцев, имеют алифатических заместителей в положениях 1, 2 и 1, 2, 4. Первые возникают при мономолекулярной циклизации *n*-алкановой структуры [21], в случае вторых можно предполагать, что они

образуются при конденсации диена и β -ненасыщенной кислоты. После декарбоксилирования боковые цепи размещаются в положениях 1, 2, 4.

Универсальность жирных кислот в качестве материнского вещества керогенов хорошо прослеживается в случае как малопревращенных сланцев [22], так и сланцев, органическое вещество которых термически сильно преобразовано [23, 24].

Таким образом, исследования молекулярной структуры горючих сланцев полностью подтвердили основные положения Г. Л. Стадникова о ведущей роли жирных кислот и окислительных процессов при образовании топлив сапропелитового типа, в том числе горючих сланцев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стадников Г. Л. Анализ горючих сланцев. Л., 1933.
2. Стадников Г. Л. Происхождение углей и нефти. М., 1937.
3. Стадников Г. Л. Физические методы исследования углей. М., 1957.
4. Stadnikow, G., Wosschinskaja, Z. Über die Umwandlung der Fettsäuren im Laufe der geologischen Zeitperioden. — Brennstoff-Chemie, 1930, Bd. 11, N 20, S. 414—416.
5. Stadnikow, G. L. Balchaschit. — Brennstoff-Chemie, 1933, Bd. 14, N 14, S. 227—229.
6. Stadnikoff, G., Egorowa, O. Zur Frage über die Umwandlung der Fettsäuren im Laufe geologischer Zeitperioden. — Brennstoff-Chemie, 1936, Bd. 17, N 3, S. 48—49.
7. Zelinsky, N. D. Künstliche Naphtha aus Balchasch-Sapropeliten. Beitrag zur Hypothese über die organische Entstehung des Erdöls. — Brennstoff-Chemie, 1925, Bd. 6, N 23, S. 365—369.
8. Аарна А. Я. Об образовании горючих сланцев эстонского месторождения. — В кн.: Генезис твердых горючих ископаемых. М., 1959, с. 57—68.
9. Раудсепп Х. Т. О генезисе эстонского горючего сланца-кукерсита. — В кн.: Генезис твердых горючих ископаемых. М., 1959, с. 69—76.
10. Фомина А. С. К вопросу о происхождении прибалтийских кукерситных горючих сланцев. — В кн.: Генезис твердых горючих ископаемых. М., 1959, с. 77—91.
11. Когерман П. К. Кероген сланцев как высокомолекулярное вещество и происхождение сланцев. — В кн.: Химия и генезис твердых горючих ископаемых. М., 1953, с. 368—375.
12. Cane, R. F. Origin and formation of oil shale. — In: Oil shale. Amsterdam, 1976, p. 27—60.
13. Cane, R. F. The constitution and synthesis of oil shale. — In: Proceedings of the 7th World Petroleum Congress, v. 3. Amsterdam, 1967, p. 681—689.
14. Anders, D. E., Robinson, W. E. Cycloalkane constituents of the bitumen from Green River shale. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1971, v. 35, p. 661—678.
15. Cummins, J. J., Robinson, W. E. Normal and isoprenoid hydrocarbons isolated from oil-shale bitumen. — J. Chem. Eng. Data, 1964, v. 9, p. 304—307.
16. Maters, W. L., Meent, D. V. D., Schuyf, P. J. W., De Leeuw, J. W., Schenck, P. A., Meuzelaar, H. L. C. Curie-point pyrolysis in organic geochemistry. — In: Analytical pyrolysis. Amsterdam, 1977, p. 203—216.
17. Burlingame, A. L., Simoneit, B. R. High resolution mass spectrometry of Green River formation kerogen oxidations. — Nature, 1969, v. 222, p. 741—747.
18. Djuricič, M., Murphy, R. C., Vitorovič, D., Biemann, K. Organic acids obtained by alkaline permanganate oxidation of kerogen from the Green River shale. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1971, v. 35, p. 1201—1207.
19. Клесмент И. Р. Алифатические структуры в составе керогена горючих сланцев. — В кн.: Исследование органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1976, с. 187—197.
20. Клесмент И. Р. Роль жирных кислот при образовании эстонского горючего сланца-кукерсита. — Химия тв. топлива, 1973, № 2, с. 33—41.
21. Клесмент И. Р., Риккен Ю. Т., Уров К. Э. Характеристика оленекского богхеда по данным термической деструкции. — Химия тв. топлива, 1977, № 2, с. 126—132.
22. Ажгиревич Л. Ф., Уров К. Э. Состав керогена горючих сланцев Припятского бассейна. — Докл. АН БССР, 1978, т. 22, № 11, с. 1017—1019.

23. Уров К., Листрем А., Янус А. Сравнительная характеристика органического вещества докембрийских сланцев Эстонской ССР и Иркутской области. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 1, с. 71—79.
24. Клубов Б. А., Уров К. Э. Девонские горючие сланцы Селенняхского поднятия (северо-восточная Якутия). — Докл. АН СССР, 1979, т. 247, № 5, с. 1257—1260.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
11/X 1979

I. KLESMENT, K. UROV

G. STADNIKOV JA PÕLEVKIVI MOODUSTUMISE NÜÜDISKÄSITUS

Nimeka keemiku G. Stadnikovi 100. sünniaastapäevale pühendatud artiklis on esitatud järeldus, et tema põhitees — rasvhapped on põlevkivi ja teiste sapropeliitide peamine lähteaine — on leidnud kinnitust ja edasiarendamist paljude tänapäeva uurijate töödes.

I. KLESMENT, K. UROV

G. STADNIKOV AND MODERN PROBLEMS OF OIL SHALE FORMATION

On the occasion of the centenary of the birth of Stadnikov it is noted that his basic proposition about fatty acids as the main source material for the formation of oil shales and other sapropelites has been confirmed and developed in the works of numerous contemporary researchers.