

<https://doi.org/10.3176/chem.1982.1.04>

УДК 662.67

Линда ПОБУЛЬ, И. КЛЕСМЕНТ, Марет КУУЗИК

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА КЕНДЕРЛЫКСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

1. Состав битумоидов и общая характеристика сланцев

Кендерлыкское месторождение находится в Восточно-Казахстанской области, недалеко от г. Зайсана. Сланцы образовались на границе верхнего карбона и нижней перми. В это время появились многие крупные угольные бассейны, но накопление сапропелитового материала протекало вяло. Сланцы формировались в солоноватой среде, в лагунах или лиманах, в условиях довольно активной тектонической обстановки [1-3]. Геологическая характеристика сланцев представлена в работах [1, 2]. По стратиграфическому строению сланцы данного месторождения состоят из кендерлыкской, караунгурской и сайканской свит. Запасы сланцев в них — порядка 6 млрд. т. Сланцевые месторождения представляют собой многочисленные пласты, некоторые из них содержат довольно большое количество органического вещества (ОВ) и имеют промышленное значение. Проведены испытания по получению смолы полукоксования из ряда пластов [3]. Хотя ОВ сланцев не обладает постоянным составом, выход смолы остается все же довольно высоким.

Элементный состав ОВ сланца, вес. %: углерод 68—78; водород 7,0—9,8; азот 1,5—2,0; сера 0,9—1,7 [3]. Для элементного состава ОВ характерно высокое содержание азота. Минеральная часть сланцев состоит в основном из двуокиси кремния, окисей железа, алюминия и кальция [3].

Целью настоящей работы было исследование состава ОВ кендерлыкских сланцев и обсуждение путей их образования. Пробы для исследования были отобраны из следующих свит:

- 1) кендерлыкской — карьер копей Титова, пласт Калын-Кара;
- 2) караунгурской — правый берег реки Караунгур, на 1,5 км ниже поселка Караунгур, средние пласты сланцев;
- 3) сайканской — левый берег реки Анколки, 450 м от зимовки Сарышоки, второй горизонт, верхняя часть.

Характеристика сланцев приведена в табл. 1. Сланец кендерлыкской свиты отличается довольно высоким содержанием ОВ. В сланцах остальных свит ОВ в два раза меньше. Данные элементного состава ОВ отличаются от средних данных, свойственных сапропелитовым сланцам только лишь повышенным содержанием азота.

Методика работ

Битумоид А извлекался из сланца путем экстрагирования хлороформом, тогда как битумоид С — смесью бензола и метанола в соотношении 3:1 из остатка после удаления битумоида А, обработанного

Состав горючих сланцев свит кендерлыкского месторождения, вес. %

Показатели	Кендерлык	Караунгур	Сайкан
Влага аналитическая, W ^a	3,4	1,0	2,9
Зола прокаливания, A ^c	51,6	76,4	77,2
Минеральная углекислота, CO ₂	0	1,9	0,8
Условная органическая масса	48,4	21,7	22,0
Сера:			
общая	0,9	0,7	0,4
элементарная	0,3	0,3	0,1
пиритная	0,1	0,1	0,2
органическая	0,5	0,3	0,1
Элементный состав ОВ:			
С	71,9	75,6	70,6
Н	7,5	10,7	9,8
N	1,8	2,2	3,5
S	1,0	1,4	0,5
O	17,8	11,1	15,6
Н/С атом.	1,3	1,7	1,7

10%-ной хлористоводородной кислотой. Вследствие низкого содержания карбонатов, минералогический состав сланцев при кислотной обработке изменяется мало. Омылением спиртовой щелочью из битумоидов выделялись кислоты. Часть исходного битумоида и выделенных кислот оказалась нерастворимой в эфире (табл. 2). Составляющие битумоидов разделялись на группы с помощью препаративной тонкослойной хроматографии, индивидуальный состав групп определялся газохроматографически [4]. Поликарбоновые кислоты выделялись хроматографией на «Силохроме С 80». Для вымывания одно- и двухосновных кислот использовалась смесь эфира и *n*-гексана (3:7), а поликарбоновые кислоты вымывали эфиром и ацетоном.

Газохроматографический анализ проводили на «Хром-4». Пользовались колонками длиной 3,5—4,7 м, Ø 3 мм, содержащими 4% Е 301 на хроматоне N AW HMDS (0,12—0,16 мм), 5% полиэтиленгликоля М 20 на инертоне AW (0,20—0,25 мм) и 5% ХЕ 60 на хроматоне N AW DMCS (0,20—0,25 мм). Спектрограммы ¹H-ЯМР сняты на аппарате «Tesla BS-478».

Групповой состав

Характеристика битумоидов дана в табл. 2. Сланец кендерлыкской свиты отличается от сланца других свит высоким содержанием битумоида С (нерастворимая в эфире часть), в сланце сайканской свиты содержание битумоида А низкое и кроме того битумоид обогащен неароматическими углеводородами. Как обычно, кислоты и полярные соединения концентрируются в битумоиде С. В битумоиде А меньше кислорода, чем в нерастворимом ОВ (в керогене), но элементные составы последнего и битумоидов С близки. Интересно отметить, что азотистые соединения концентрируются также и в битумоиде С. Далее, из табл. 2 видно, что для битумоида А кендерлыкской свиты характерно присутствие жирных кислот, а для сайканского — поликарбоновых кислот. Выходы битумоидов и их групповые составы весьма сильно различаются между собой, но содержание неароматических углеводородов, в пересчете на ОВ, во всех трех свитах практически одинаково (0,3—0,4%).

Состав битумоидов исследованных свит, вес. %

Показатели	Кендерлык		Караунгур		Сайкан	
	А	С	А	С	А	С
Выход от ОБ	2,9	4,0	2,4	0,5	0,8	0,6
Элементный состав:						
С	81,7	71,4	82,1	73,0	82,4	72,0
Н	11,0	6,7	11,2	9,3	12,1	9,6
N	0	1,6	0,5	1,4	0	1,0
O+S	7,3	20,3	6,2	16,3	5,5	17,4
H/C атом.	1,6	1,1	1,6	1,5	1,8	1,6
Нейтральные соединения	33,8	5,4	60,2	9,7	81,2	10,6
Кислые соединения	66,2	34,2	39,8	79,3	8,7	74,8
Нерастворимая часть	0	60,4	0	11,0	10,1	14,6
Групповой состав:						
неароматические углеводороды	11,1	1,5	15,4	1,0	31,6	1,9
алкилбензолы	2,7	0,4	4,5	0,7	4,5	0,5
полициклические ароматические углеводороды	2,1	0,3	5,1	0,7	2,7	0,6
малополярные гетероатомные соединения	5,4	0,8	12,1	2,9	17,2	1,3
сильнополярные гетероатомные соединения	10,3	2,2	19,6	3,0	17,4	5,3
жирные кислоты	43,6	10,2	25,3	28,5	5,1	17,0
поликарбоновые кислоты	19,5	18,8	14,3	32,6	3,6	42,5
нерастворимые кислоты	5,3	5,4	3,7	19,6	7,8	16,3

Состав углеводов

Основная часть углеводов битумоида в сланцах кендерлыкского месторождения, как и во всех горючих сланцах, — *n*-парафины, состав которых представлен на рис. 1. Составы *n*-парафинов в битумоидах сланцев отдельных свит имеют ряд сходных черт. В кендерлыкских сланцах наблюдается повышенная концентрация *n*-парафина C₁₇, как бывает зачастую и в морских водорослях. Отсюда, наличие этого парафина в битумоиде считается признаком планктонного происхождения сланцев.

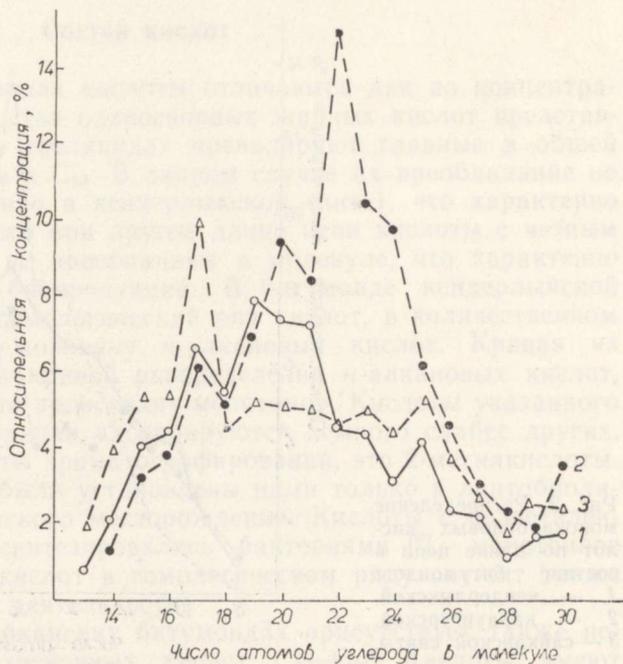


Рис. 1. Распределение по длине цепи *n*-алканов в составе битумоида А в свитах: 1 — кендерлыкской, 2 — караунгурской, 3 — сайканской.

Количество пристана C_{19} и фитана C_{20} в битумоидах

Название свиты	$iC_{19}+iC_{20}$	$iC_{19}:iC_{20}$
	$nC_{17}+nC_{18}$	
Кендерлык	1,25	3,6
Караунгур	0,37	1,0
Сайкан	1,42	0,8

В значительном количестве в битумоиде присутствуют *n*-парафины C_{19} — C_{25} , обладающие низким коэффициентом нечетности (КН — показатель преобладания парафинов с нечетным числом атомов углерода). Предполагается, что подобные парафины имеют бактериальное происхождение [5, 6]. На хроматограммах парафинов виден также «горб» неразделенных соединений сложного состава, по-видимому, синтезированных бактериями. В битумоиде кендерлыкской свиты в наивысшей концентрации представлен *n*-парафин C_{22} , содержание которого повышено также в битумоидах известных грин-риверских и многих других сланцев. Генезис этого парафина неизвестен.

В битумоидах кендерлыкского сланца отсутствуют типичные для битумоидов сланцев других месторождений восковые парафины C_{27} — C_{31} , имеющие высокий КН. Необходимо отметить, что указанная группа редко встречается и в составе других палеозойских сланцев, она нехарактерна для древних растений. В различных количествах битумоиды содержат и ациклические изопреновые углеводороды iC_{14} — iC_{20} , главные из них (как и в других каустобиолитах) — пристан и фитан (iC_{19} и iC_{20}). Их количество по отношению к близкочисленным *n*-парафинам и взаимные пропорции представлены в табл. 3. Соотношение и содержание указанных углеводородов, образующихся в ходе фоссилизации хлорофилла, считают важным геохимическим критерием, характеризующим фациальные условия данного седимента, — iC_{19} обра-

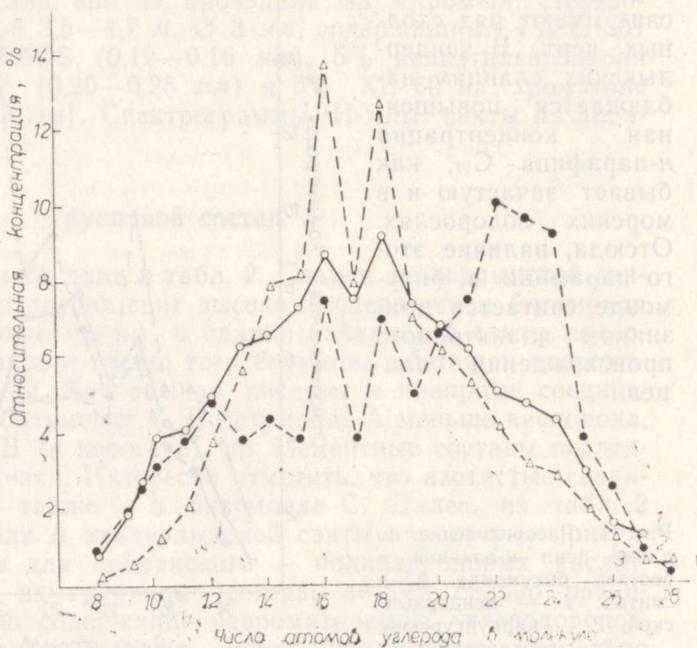


Рис. 2. Распределение монокарбоновых кислот по длине цепи в составе битумоидов: 1 — кендерлыкской, 2 — караунгурской, 3 — сайканской свиты.

зуется в окислительной, а iC_{20} в восстановительной и нейтральной среде [7].

На хроматограммах парафинов кендерлыкской и караунгурской свит видны пики, принадлежащие циклическим изопреновым углеводородам — стеранам и тритерпанам. Подробно их состав нами не исследовался. Состав углеводородов битумоидов по свитам сильно различается. Следовательно, образование кендерлыкского месторождения произошло в нестабильных условиях.

Соединений, по адсорбционной характеристике соответствующих ароматическим углеводородам, в битумоидах мало. Эти углеводороды частично летучи, но вследствие сложного состава они образуют на хроматограмме неразделенный «горб». В кендерлыкском и сайканском битумоидах установлены флуорен, антрацен, флуорантен и пирен, в караунгурском только антрацен и флуорантен.

Нейтральные кислородные соединения

В составе малополярных гетероатомных соединений, особенно выделенных из битумоида А, присутствует множество *n*-алкилкетонов C_{10} — C_{28} , в высокой концентрации представлены среди них *n*-алкилкетоны C_{14} — C_{25} . Как и свойственно геолипидам, кетоны представлены двумя гомологическими рядами — 2-алканонами и кетонами с карбонильной группой в середине цепи. Оба ряда присутствуют в приблизительно равных количествах, преобладания четных или нечетных гомологов в них не наблюдается. Кетоны в битумоидах горючих сланцев мало распространены, они установлены в кукурсите [8] и в новодмитровском сланце [9]. В исходном для образования керогенов биологическом веществе карбонильных структур было мало. Предполагается, что они возникают в ходе диагенетических процессов: при β -окислении жирных [10] (2-алканоны) и мононенасыщенных кислот [11, 12] (симметричные кетоны).

Состав кислот

Представленные в битумоидах кислоты отличаются как по концентрации, так и по составу. Состав одноосновных жирных кислот представлен на рис. 2. Обычно в геолипидах преобладают главные в общей биопродукции кислоты C_{16} и C_{18} . В данном случае их преобладание не столь значительно (особенно в кендерлыкской свите), что характерно для геолипидов. Кроме того при другой длине цепи кислоты с четным числом атомов углерода не преобладают в молекуле, что характерно для вещества первичной биопродукции. В битумоиде кендерлыкской свиты имеется еще один гомологический ряд кислот, в количественном отношении составляющий половину *n*-алкановых кислот. Кривая их распределения аналогична кривой распределения *n*-алкановых кислот, изменение их концентрации происходит монотонно. Кислоты указанного ряда при хроматографировании адсорбируются немного слабее других. Как показывают результаты хроматографирования, это 2-метилкислоты. Ранее подобные кислоты были установлены нами только в липтобиолитовом угле верхне-суйфунского месторождения. Кислоты с разветвленной углеродной цепью синтезировались бактериями [6], монотонное изменение концентрации кислот в гомологическом ряду служит также признаком бактериальной деятельности.

В кендерлыкских и сайканских битумоидах присутствует также небольшое количество двухосновных кислот C_8 — C_{24} . Кислоты имеют бимодальное распределение по длине цепи, максимумы концентрации

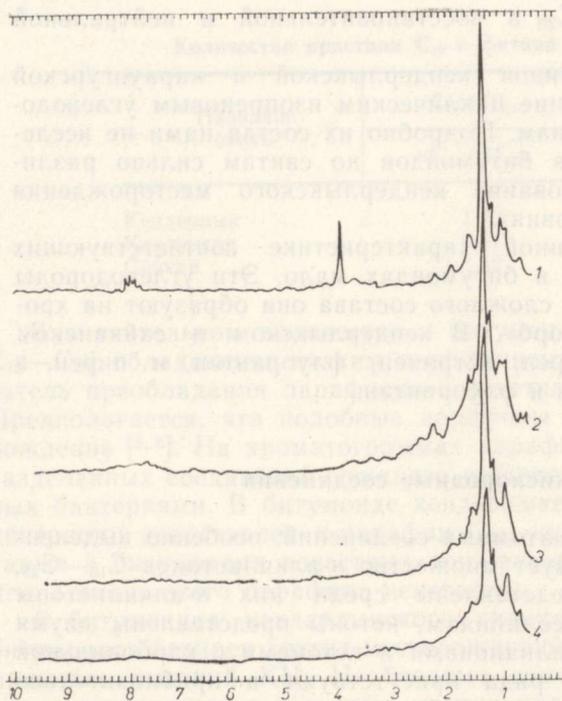


Рис. 3. ^1H -ЯМР-спектры. 1 — жирные кислоты в битумоиде А сайканской свиты. Сильнополярные гетероатомные соединения: 2 — кендерльская свита, 3 — сайканская свита, 4 — караунгурская свита.

приходятся на C_{10} — C_{13} и C_{18} — C_{21} , изменение концентрации кислот происходит монотонно. Считают, что подобные кислоты имеют также бактериальное происхождение [13].

Особым составом обладают кислоты битумоида А сайканской свиты (на рис. 2 изображен состав кислот битумоида С). Основное количество этих кислот представлено только одним соединением, имеющим различные времена выхода в различных газохроматографических фазах.

Принимая во внимание также данные ^1H -ЯМР (рис. 3), можно сделать вывод, что эта кислота имеет бензольное ядро и длинную *n*-алкановую боковую цепь.

Интересно отметить, что при высоком содержании изопреновых углеводородов в битумоидах кислоты с подобной структурой в них отсутствуют.

Состав высокомолекулярных групп

В настоящей работе группу асфальтенов (нерастворимая в *n*-гексане часть) специально не выделяли, так как в ходе хроматографического разделения они либо сильно адсорбируются (сильнополярные гетероатомные соединения, поликарбоновые кислоты), либо выпадают вследствие их нерастворимости в эфире. Суммарное количество указанных групп в исследуемых битумоидах довольно высокое (43—65%). Для их анализа были использованы данные пиролиза и ^1H -ЯМР-спектроскопии (рис. 3). Пиролиз проводился в стеклянной трубке при температуре 400—500 °С.

Главными продуктами деструкции высокомолекулярных групп, что считается нормальным при пиролизе асфальтенов сапропелитового происхождения, служат *n*-углеводороды, в случае короткой цепи преобладают олефины, длинной — парафины. Длина цепи составляет 6—29 атомов углерода, причем высокая концентрация приходится на соединения C_7 — C_{11} ; концентрация парафинов и олефинов C_{23} — C_{25} резко падает.

Состав караунгурских пиролизатов отличается тем, что в них присутствует много соединений C_{19} — C_{23} (рис. 4). Парафины имеют высокий КН, а олефины содержат большое количество четных гомологов. Такие соединения могут образоваться при термической деструкции сложных эфиров биологического происхождения или хорошо сохранившихся керогенов, которые содержат преимущественно нечетные углеводные цепи [10, 11]. Отметим, что при полукоксовании горючих сланцев

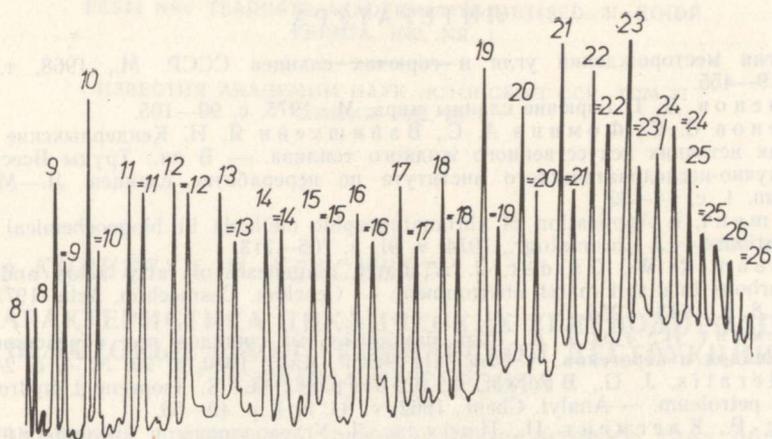


Рис. 4. Хроматограмма *n*-углеводородов, образующихся при пиролизе нерастворимой части битумоида караунгурской свиты.

усть-каменогорского месторождения, расположенных недалеко от месторождения Кендерлык, также образуются парафины и олефины [14], подобные присутствующим в караунгурских пиролизатах. Кислоты C_{20} — C_{24} встречаются в природе редко, идентифицированы они лишь в некоторых масличных растениях и рыбьем жире; они отличаются полиненасыщенностью. Генетическая связь между указанными кислотами и горючими сланцами кендерлыкского месторождения пока не установлена.

Пиролизаты сильнополярных гетероатомных соединений имеют более сложный состав, в них много неразделяемых соединений («горб»), в низкокипящей части их присутствуют ароматические соединения (тетралин, нафталин), концентрация которых превышает концентрацию близкокипящих к ним парафинов. Наличие ароматических структур в битумоидах подтверждают также их 1H -ЯМР-спектры (6—8 м. д.). В пиролизатах битумоидов сайканской свиты много парафина C_{17} , а также небольшое количество пристена-1.

Обсуждение результатов

Битумоиды исследованных свит кендерлыкского месторождения различаются по содержанию отдельных групп и по составу индивидуальных соединений в этих группах. Состав отдельных групп плохо коррелируется и трудно выяснить генетическую связь, существующую между ними. ОВ отдельных свит имеет тождественный биологический источник — жирные кислоты с величиной молекулы до C_{24} , но пути их фоссилизации различны. Парафины и жирные кислоты — главным образом продукты бактериальной деятельности. Это подтверждается следующими факторами: невысоким КН парафинов, низкой степенью преобладания четных кислот, наличием кислот с разветвленной структурой, двухосновных кислот, множества неразделяемых соединений и высокой концентрацией ациклических изопреновых углеводородов. Последнее обстоятельство обусловлено тем, что часть *n*-алкановых структур была израсходована бактериями, в результате чего концентрация изопреновых углеводородов повысилась.

ЛИТЕРАТУРА

1. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. М., 1968, т. 11, с. 419—455.
2. Кузнецов Д. Т. Горючие сланцы мира. М., 1975, с. 99—105.
3. Семенов С. С., Фомина А. С., Вайнштейн Я. И. Кендерлыкские сланцы как источник искусственного жидкого топлива. — В кн.: Труды Всесоюзного научно-исследовательского института по переработке сланцев. Л.—М., 1948, вып. 1, с. 14—32.
4. Klesment, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, v. 91, p. 705—713.
5. Johnson, R. W., Calder, J. A. Early diagenesis of fatty acids and hydrocarbons in a salt marsh environment. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, v. 37, N 8, p. 1943—1955.
6. Клесмент И., Уров К. Роль бактериальных липидов при образовании геолитов и керогенов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 4, с. 241—245.
7. Vendergatis, J. G., Brown, C. L., Herper, L. S. Isoprenoid hydrocarbons in petroleum. — Analyt. Chem., 1962, v. 34, N 1, p. 49—53.
8. Пайс Р., Клесмент И., Побуль Л. Углеводороды и кислородные соединения в битумоиде сланца-кукерита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 3, с. 182—189.
9. Уров К. Э., Листрем А. И. Сравнительная характеристика органического вещества горючего сланца и бурого угля новодмитровского месторождения УССР. — Хим. тверд. топл., 1980, № 1, с. 94—100.
10. Клесмент И. Алифатические углеводные цепи керогена горючих сланцев. — Изв. АН ЭССР. Хим. — Геол., 1975, т. 24, № 2, с. 123—129.
11. Клесмент И. Р. Роль жирных кислот при генезисе эстонского горючего сланца-кукерита. — Хим. тверд. топл., 1973, № 2, с. 33—38.
12. Клесмент И. Р., Риккен Ю. Т., Уров К. Э. Характеристика оленекского богхеда, по данным термической деструкции. — Хим. тверд. топл., 1977, № 2, с. 126—132.
13. Johns, R. B., Onder, O. M. Biological diagenesis: dicarboxylic acids in recent sediments. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1975, v. 39, p. 126—136.
14. Клесмент И. Р., Касберг А. Ф., Фомина А. С. Сравнительная характеристика смол полукюкования сланцев некоторых месторождений. — Хим. тверд. топл., 1969, № 2, с. 67—73.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
29/V 1981

Linda POBUL, I. KLESMENT, Maret KUUSIK

KENDERLÖKI PÕLEVKIVI ORGAANILINE AINE

1. Bitumoidi koostis ja põlevkivi üldisloomustus

Kenderlöki, Karaunguri ja Saikani kiht on moodustunud samal ajal, kuid erisugustes geoloogilistes tingimustes ning on erineva keemilise koostisega. Uuritud põlevkivi primaarset lähteainet on bakterid tugevasti töödeldud, geneetiline seos bitumoidide ühendigruppide vahel puudub. Bioloogilise lähteaine rasvhapped on sisaldanud kuni 24 süsinikuaatomit.

Linda POBUL, I. KLESMENT, Maret KUUSIK

INVESTIGATION OF THE ORGANIC MATTER OF KENDERLYK OIL SHALE

1. The composition of bitumens and characterization of oil shales

The subjects of study were the Kenderlyk, Karaungur and Saikan oil shales of the same age but of different chemical composition, due to different geological conditions during their formation. It was found that the original source material of the oil shale was bacteriologically transformed, no genetic relationship existing between individual compound groups of bitumens. The fatty acids of the biological source material contained up to 24 carbon atoms.