

*Линда ПОБУЛЬ, И. КЛЕСМЕНТ, Марет КУУЗИК*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И ГЕНЕЗИСА КАРПАТСКИХ МЕНИЛИТОВЫХ СЛАНЦЕВ

### 1. Состав битумоида

Благодаря работам, проведенным в Институте геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР (Львов), менилитовые сланцы относительно хорошо изучены [1-8]. Они содержат 10—16% органического вещества (ОВ), которое отличается низким выходом смолы полукокса (20—25% от ОВ). Мощность пачки сланцев часто превышает 100 м, запасы их практически неограничены. Минеральное вещество сланцев состоит в основном (%) из  $\text{SiO}_2$  (40—75),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4—20) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2—18) [4]. Предполагается, что существует тесная связь между минеральным и органическим веществом [6].

ОВ сланцев принадлежит к микрокомпонентам микстинита с примесью витринита, оно относится к классу гумито-сапропелитов и сапропелитов-гумитов и находится в бурогольной стадии метаморфизма [2, 7]. Вследствие низкого содержания ОВ внимание исследователей направлено на комплексное использование сланцев. Минеральное вещество сланцев используется для производства разнообразных строительных материалов [3, 4].

По содержанию ОВ и умеренному количеству водорода, но высокому — серы, менилитовые сланцы близки к эстонским диктионемовым сланцам и отличаются от последних ничтожным содержанием карбонатов и других составляющих неорганического вещества. Возраст сланцев существенно различен, большинство менилитовых сланцев образовалось в палеогене, диктионемовые же — в нижнем ордовике. По опубликованным данным [7, 8], существенно отличаются также фациальные условия их образования.

Цель настоящей работы — комплексное исследование менилитовых сланцев с применением сочетания деструктивных и хроматографических методов [9]. Здесь представлены состав битумоида и общая характеристика исследованной пробы. Битумоиды в большинстве случаев сингенетичны с сопутствующим нерастворимым ОВ (керогеном), у них одно и то же исходное биологическое сырье и в них присутствуют похожие структурные элементы. Поэтому результаты анализа битумоида могут пролить свет также и на структуру нерастворимого ОВ.

Проба сланцев, исследуемая в настоящей работе, была взята из обнажения на месторождении Верхнее Синевидное. Слоистый, темно-серого цвета сланец по внешнему виду не отличается от типичных черных сланцев или углистых аргиллитов, встречаемых в прослойках угольных пластов. Общая характеристика исследуемой пробы сланцев представлена в табл. 1. Содержание ОВ равно 20%, оно превышает средние данные по месторождению; данные о количестве серы ниже

Таблица 1

## Характеристика исходных и дебитуминизированных карпатских менилитовых сланцев, вес. %

Показатели	Исходные	Дебитуминизированные
Влага аналитическая, W <sup>a</sup>	2,1	—
Зола прокаливания, A <sup>c</sup>	79,6	79,5
Минеральная углекислота, CO <sub>2</sub>	0,5	—
Условная органическая масса [100—(CO <sub>2</sub> <sup>c</sup> +A <sup>c</sup> )]	19,9	20,5
Сера:		
общая	2,1	
элементарная	0,6	
колчеданная	0,9	
органическая	0,5	
Элементный состав органического вещества:		
C	61,8	58,5
H	6,2	5,9
N	следы	следы
S	2,6	} 35,6
O	29,4	
Атомное отношение H/C	1,2	1,2

Таблица 2

## Выход и состав битумоидов менилитовых сланцев, вес. %

Показатели	A	C	A+C
Выход от органического вещества	1,9	3,2	5,1
Элементный состав:			
C	70,0	73,5	
H	8,5	7,7	
N	следы	1,0	
O+S	21,5	17,8	
Атомное отношение H/C	1,5	1,3	
Нейтральный битумоид	22,0	25,0	23,8
Кислый битумоид	77,5	46,0	57,7
Кислый нерастворимый битумоид	0,6	29,0	18,5
Групповой состав:			
неароматические углеводороды	5,1	2,8	3,7
одноядерные ароматические углеводороды	2,3	1,1	1,6
полициклические ароматические углеводороды	2,8	1,0	1,6
малополярные гетероатомные соединения	2,6	2,7	2,7
сильнополярные гетероатомные соединения	7,4	14,5	11,9
жирные кислоты	56,0	9,3	26,7
поликарбоновые кислоты	21,5	18,4	19,4
нерастворимые сильнополярные кислоты	2,3	50,2	32,4

приводимых в литературе [3, 4]. Менилитовые сланцы отличаются высоким процентом кислорода.

Битумоид А экстрагировали из сланцев хлороформом в аппарате Сокслета. Остаток обрабатывали 10%-ным водным раствором хлористоводородной кислоты, после чего его экстрагировали смесью бензола и метанола (3:1) для выделения битумоида С. Кислотную часть выделяли из битумоидов омылением 0,5 н. раствором КОН в

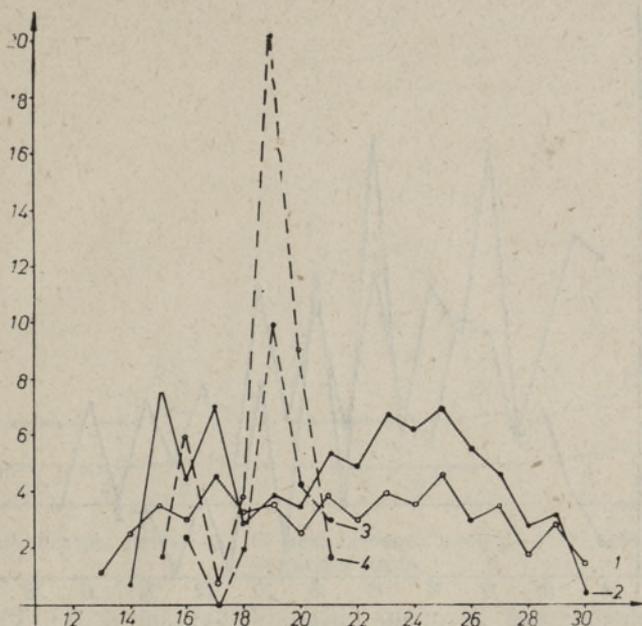


Рис. 1. Распределение по длине цепи *n*-алканов (1, 2) и изопреноидных углеводородов (3, 4) в битумоидах менилитового сланца. 1, 3 — битумоид А; 2, 4 — битумоид С.

этаноле. Часть выделенных кислот оказалась нерастворимой в эфире. Кислоты и нейтральный битумоид разделяли дальше на группы препаративной тонкослойной хроматографией [9]: кислоты — на «Силохроме С-80» и нейтральный битумоид — на силикагеле *L*. Остающиеся на стартовой линии соединения считали сильнополярными гетероатомными. Газохроматографический анализ групп проводили на аппарате «Хром-4», для чего кислоты переводили в метиловые эфиры. Исползованные колонки ( $\varnothing$  3 мм) имели следующую характеристику: 1) 4% Е 301 на хроматоне NAW HMDS (0,125—0,160 мм), 4 м; 2) 5% XE 60 на хроматоне NAW DMCS (0,20—0,25 мм), 3,7 м; 3) 5% полиэтиленгликоля 20М на инертоне AW (0,20—0,25 мм), 3,5 м; 4) 1,6% LAC на хезасорбе AW (0,20—0,25 мм), 1 м.

Элементный и групповой составы битумоидов представлены в табл. 2. Анализами обнаружено, во-первых, высокое содержание в сланцах битумоида С, что указывает на существование крепкой связи между органической и неорганической частями в топливе. Во-вторых, обнаружено также более высокое содержание кислот и гетероэлементов в битумоиде А, хотя обычно они более характерны для битумоида С. Приблизительно четвертую часть обоих битумоидов составляют нейтральные соединения, битумоид А отличается высоким содержанием в нем жирных кислот, битумоид С — полифункциональных кислот.

Углеводородов в битумоидах мало. Доля алифатических углеводородов в них невелика. На рис. 1 заметно присутствие *n*-алканов  $C_{13}$ — $C_{30}$  и изопреновых углеводородов  $C_{15}$ — $C_{21}$ ; последние экстрагируются легче и поэтому концентрируются в битумоиде А. Степень преобладания *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода по отношению к *n*-алканам с их четным числом невысокая, присутствуют два

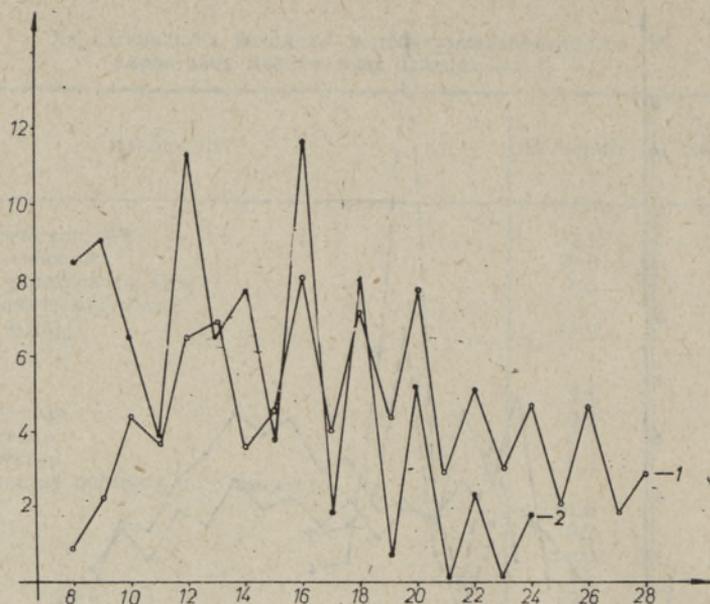


Рис. 2. Распределение монокарбоновых кислот по длине цепи в битумоидах менилитового сланца. 1 — битумоид А, 2 — битумоид С.

концентрационных максимума, при  $C_{15}$ — $C_{17}$  и  $C_{23}$ — $C_{25}$ . Первая группа углеводородов обязана своим происхождением водорослям, вторая группа, по-видимому, бактериям. *n*-Парафины  $C_{20}$ — $C_{27}$  с невысоким содержанием нечетных гомологов обнаружены во многих сланцах, каменных углях [10, 11] и почве [12]. *n*-Парафины наземных растений имеют более длинную углеродную цепь ( $C_{27}$ — $C_{31}$ ) и их коэффициент нечетности выше коэффициента нечетности парафинов менилитовых сланцев.

Интересно отметить высокое содержание пристана ( $C_{19}$ ) и фитана ( $C_{20}$ ) в битумоиде, при этом их отношение составляет 3,0. Высокое содержание пристана в битумоиде считают признаком наличия окислительных условий при образовании седимента. В битумоидах присутствуют соединения, которые выходят из газохроматографической колонки вместе с *n*-парафинами  $C_{30}$ — $C_{34}$ . Наверное, это циклические изопреноиды — стераны и тритерпаны. Подробнее их состав не исследовали. Их столько же, сколько и ациклических изопреноидов в соответствующих битумоидах. Стероидные структуры характерны для высших растений, встречаются они также и в некоторых бактериях, но в планктоне — редко.

Летучие углеводороды присутствуют также в группах, соответствующих ароматическим углеводородам — флуорену, фенантрону, флуорантену и пирену. Присутствие в значительных количествах ароматических углеводородов в сапропелитах представляет собой редкое явление. Это указывает на высокую степень превращенности исходного биологического сырья или же на значительную роль высших растений в процессе образования сланцев (это, однако, менее правдоподобно).

Большую часть битумоида составляют кислые компоненты, которые путем адсорбционной хроматографии на силикагеле *L* были разделены на две группы: жирные кислоты, элюировавшиеся смесью эфира

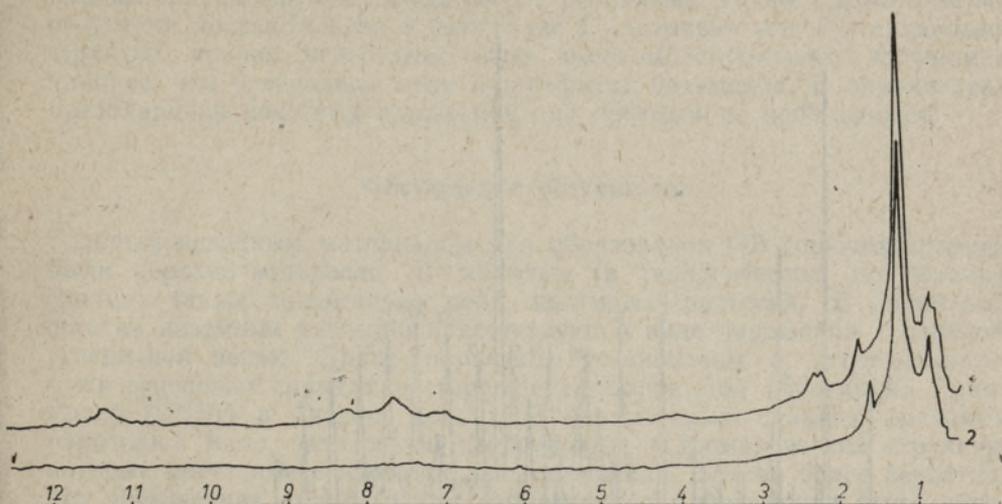


Рис. 3.  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектры битумоида С менилитового сланца. 1 — нейтральная часть, 2 — кислая часть.

и гексана (3:7), и поликарбоновые кислоты, элюировавшиеся эфиром. Газохроматографически анализировать удалось только жирные кислоты. В составе жирных (одноосновных *n*-алкановых) кислот (рис. 2) присутствуют кислоты  $\text{C}_8$ — $\text{C}_{28}$ . В кислотах преобладают четные гомологи, но их четность не так высока, как в случае большинства сланцев и молодых седиментов, где особенно высокую концентрацию имеют кислоты  $\text{C}_{16}$  и  $\text{C}_{18}$  (как и в непосредственной биологической продукции). Состав кислот в битумоиде весьма близок к составу почвенных кислот [12]. Углеродные цепи кислот короче цепей *n*-парафинов, молекулярный вес кислот битумоида С ниже молекулярного веса кислот битумоида А.

Присутствуют также кислоты с изопреновой структурой  $i\text{C}_{18}$  и  $i\text{C}_{20}$  в концентрациях, сравнимых с концентрациями близкипящих жирных кислот  $\text{C}_{16}$  и  $\text{C}_{18}$ . Особенность кислот состоит в том, что в битумоиде С в большом количестве присутствуют ароматические кислоты: бензойная, фенилуксусная и фталевая. Суммарное количество этих кислот превышает суммарное количество жирных кислот. Так много ароматических кислот в битумоиде горючего сланца наблюдается нами впервые.

Газовая хроматография позволяет характеризовать только небольшую долю битумоида, т. к. основная его часть нелетуча. Некоторые данные о структуре нелетучей части можно получить спектральными и деструктивными методами.

По данным  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектра (рис. 3, аппарат TESLA BC 478), битумоид С отличается высоким содержанием длинных неразветвленных углеродных цепей (1,1 м. д.) и низким содержанием концевых метильных групп (0,9 м. д.). Небольшое количество водорода находится на месте разветвления углеродных цепей (1,9 м. д.). Кислоты битумоида А отличаются содержанием в них кислых (11—12 м. д.) и ароматических (7—8,5 м. д.) протонов, а также протонами метильных групп, связанных с ароматическим ядром (2,4 м. д.). Кислоты битумоида С (связанные кислоты) по сравнению с кислотами битумоида А более кислые — они имеют более низкий молекулярный вес и содержат ароматические кислоты.

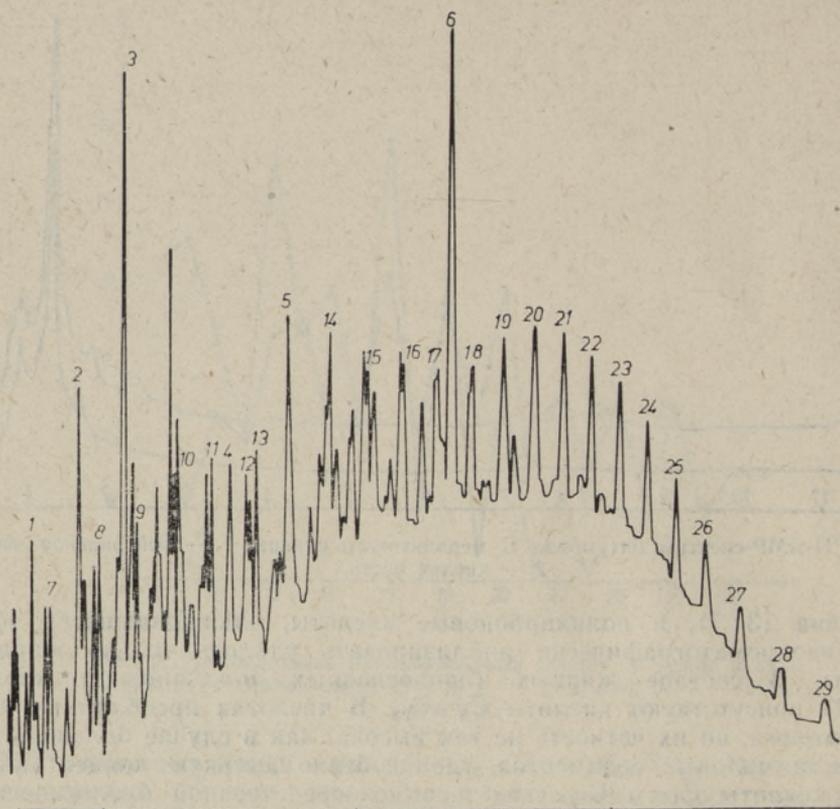


Рис. 4. Хроматограмма пиролизата поликарбоновых кислот битумоида А менилитового сланца. 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — *m*- и *p*-ксилол, 4 — нафталин, 5 — метилнафталин, 7—29 — *n*-углеводороды  $C_7$ — $C_{29}$ .

Для исследования высокомолекулярных соединений битумоида был проведен их пиролиз в стеклянной трубке. Суммарный пиролизат был проанализирован газохроматографическим методом. Пиролизат нейтральных сильнополярных гетероатомных соединений битумоида А состоял почти исключительно из двух соединений, температура кипения которых близка к температурам кипения *n*-парафинов  $C_{13}$  и  $C_{15}$ . Судя по сильной задержке в полярной колонке и отсутствию ароматических протонов в них, эти соединения в своем составе содержат кислород.

При пиролизе поликарбоновых кислот образовалось много низкокипящих ароматических углеводородов — бензола, толуола, *m*- и *p*-ксилола, меньше — нафталина и метилнафталинов. *n*-Парафины и *n*-олефины  $C_7$ — $C_{28}$  имели при этом подчиненное значение.

Пиролизаты поликарбоновых кислот битумоида А (рис. 4) и нерастворимых кислот битумоида С имели смешанный состав: наряду со значительным количеством *n*-углеводородов  $C_7$ — $C_{29}$  присутствовали также низкокипящие ароматические углеводороды, нафталин и метилнафталины. Пиролизаты содержат меньше олефинов, чем парафинов с такой же длиной углеродной цепью. Это явление характерно для битумоидов, содержащих малое количество водорода и соответственно богатых ароматическими структурами. В пиролизатах много ненасыщенных изопреноидов  $iC_{19}$ , их происхождение обсуждается в работе [13]. Данные пиролиза показывают, что разделенные группы высокомолеку-

лярных соединений битумоида имеют различный состав: ароматические структуры сосредоточены в битумоиде С, довольно много *n*-алкановых структур, причем углеродные цепи высокомолекулярного битумоида длиннее, чем углеродные цепи *n*-парафинов битумоида. В пиролизатах преобладания нечетных парафинов над четными не наблюдается.

### Обсуждение результатов

Главным исходным материалом для образования ОВ горючих сланцев были морские водоросли. В молодых (в геологическом понимании) сланцах также значительна доля наземных растений. В битумоиде остатки наземных растений присутствуют в виде парафинов с длинной углеродной цепью. Такие парафины установлены в исследованных нами эоценовых сланцах месторождений Боров Дол (Болгария), Грин-Ривер (США) и многих других. В менилитовых сланцах восковых парафинов мало, зато много изопреновых и ароматических структур, которые могут иметь наземное происхождение. Все же более вероятно, что повышенная концентрация изопреноидов в битумоиде была обусловлена деятельностью бактерий, которые расходовали преимущественно *n*-алкановые структуры, поэтому относительная концентрация изопреноидов повышалась.

На деятельность бактерий указывают также невысокая степень нечетности *n*-парафинов и четности жирных кислот, высокое содержание серы и кислорода. Бактерии синтезируют *n*-парафины неселективно и поэтому нечетность в них проявляется слабо. Сера вступила в структуру ОВ сланцев в результате деятельности сульфатовосстанавливающих бактерий, окисливших часть ОВ. Временно созданная бактериями окислительная обстановка могла обуславливать также и высокое соотношение пристана и фитана, часто наблюдаемое в сернистых сланцах. Часть кислорода битумоида происходит из исходного биологического сырья, но кислород мог войти в структуру ОВ как в ходе седиментации в результате окислительных фаціальных условий, так и во время постседиментационных процессов в результате восстановления сульфатов.

Для менилитовых сланцев характерны ароматические структуры. Последние, однако, не могли образоваться под влиянием повышенной температуры, так как согласно известным данным, стадию катагенеза (нефтеобразования) исследуемые сланцы не проходили [7, 8]. Мы предполагаем, что ароматические структуры были синтезированы бактериями или же они могли образоваться под действием присутствующего в среде активного минерального вещества.

На основании результатов анализа битумоидов менилитовых сланцев можно сделать общие выводы: фоссилизационные процессы проходили в окислительных условиях и исходное биологическое сырье было глубоко переработано бактериями. ОВ менилитовых и диктионемовых сланцев имеют близкий состав, но в первом изопреновых и ароматических структур больше.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гринберг И. В., Петриковская М. Е., Саламин А. А. Исследование изотопного состава водорода и углерода каустобиолитов в процессе их превращения. — Хим. тверд. топл., 1967, № 3, с. 23—39.
2. Гинзбург А. И., Богданов В. В. К вопросу о природе керогена менилитовых сланцев Карпат. — Хим. тверд. топл., 1968, № 3, с. 77—84.
3. Гринберг И. В. Исследование химической природы и путей комплексной пере-

- работки карпатских менилитовых сланцев. — Хим. тверд. топл., 1968, № 6, с. 83—95.
4. Гринберг И. В., Панькова Т. В. Пиролиз карпатских менилитовых сланцев и получение из них ячеистых материалов. — Хим. тверд. топл., 1976, № 5, с. 17—32.
  5. Шаке И. А., Гинзбург А. И. Особенности химической структуры битумоидов в различных типах органического вещества горючих сланцев (по инфракрасным спектрам поглощения). — Хим. тверд. топл., 1967, № 5, с. 110—117.
  6. Габинет М. П., Сидорович Я. И., Лубенцова В. Н. О связи органического и минерального вещества в битуминозных аргиллитах менилитовой свиты Украинских Карпат. — В кн.: Минералогия осадочных образований. Киев, 1977, вып. 4, с. 101—104.
  7. Салтанов Е. Л. Менилитовые сланцы Карпат. — В кн.: Формации горючих сланцев. Таллин, 1973, с. 78—88.
  8. Сахарова А. А. Менилитовые сланцы Карпат. — В кн.: Прогноз горючих сланцев Европейской части СССР. Таллин, 1974, с. 47—55.
  9. Klesment, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, v. 91, N 2, p. 705—713.
  10. Клесмент И., Уров К., Куузик М., Высоцкая В. Характеристика битумоида и смолы полукоксования витринитового каменного угля Кузбасса. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 2, с. 77—83.
  11. Гуляева Н. Д., Арефьев О. А., Емец Т. П., Соколов В. Л., Петров А. А. Закономерности распределения нормальных и изопrenoидных алканов в гумусовых углях. — Хим. тверд. топл., 1978, № 1, с. 45—51.
  12. Клесмент И., Лиллеп Н., Урмет Э. Геохимия почвенных липоидов, с точки зрения химиков. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, т. 27, № 4, с. 260—267.
  13. Klesment, I. Investigation of aliphatic structures of oil shales by pyrolysis and chromatographic methods. — J. Anal. Appl. Pyrolysis, 1980, v. 2, N 1, p. 67—77.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
17/11 1981

Linda POBUL, I. KLESMENT, Maret KUUSIK

## KARPAATIDE MENILITSE PÖLEVKIVI KOOSTIS JA MOODUSTUMINE

### 1. Bitumoidi koostis

Uuritud põlevkivis on 20% orgaanilist ainet ja viimases 5,1% bitumoi-de. Bitumoi-dides on rohkesti hapniku- ja väävliühendeid ning isoprenoideid süsivesinikke. Põlev-kivi on moodustunud oksüdatsioonitingimustes, bakterite mõju on olnud tugev.

Linda POBUL, I. KLESMENT, Maret KUUSIK

## INVESTIGATION OF THE COMPOSITION AND GENESIS OF THE CARPATHE MENILITIC OIL SHALES

### 1. The composition of bitumen

The content of organic matter in oil shales is 20%, the latter contains 5.1% of bitumen. Bitumen C has a high concentration (3.2%) which contains 75% of acid compounds. The bitumens are rich in oxygen and sulphur compounds and isoprene hydrocarbons. The amount of aliphatic hydrocarbons is low, they have two concentration peaks, viz. C<sub>15</sub>—C<sub>17</sub> and C<sub>23</sub>—C<sub>25</sub>. The isoprene hydrocarbons are represented by acyclic compounds, steranes and triterpanes. The isoprene acids are also present.

*n*-Paraffins as well as fatty acids have a low carbon preference index, referring to their bacterial origin. The content of aromatic hydrocarbons and acids is extraordinarily high. Using pyrolysis and spectral methods, it was established that aromatic structures are also present in high-molecular compounds of bitumen.

The composition of bitumen shows that menilitic oil shales were formed under the oxidizing conditions under the strong influence of bacteria.