

Сайма САЛУСТЕ, И. КЛЕСМЕНТ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И ГЕНЕЗИСА КАРПАТСКИХ МЕНИЛИТОВЫХ СЛАНЦЕВ

2. Состав смолы полукоксования

Характеристика месторождения и исследуемой пробы менилитовых сланцев представлена в сообщении [1], там же представлен анализ битумоидов. Изучен также состав продуктов термической деструкции менилитовых сланцев в автоклаве [2]. Целью настоящей работы было исследование структуры органического вещества (ОВ) методом низкотемпературной термической деструкции, с помощью полукоксования, при котором фрагменты исходного ОВ сохраняются в смоле, а состав смолы характеризует структуру исходного керогена.

Полукоксование сланца проводилось в стандартных условиях (ГОСТ 3168-66) в лабораторной алюминиевой реторте. Фенолы из смолы выделялись обработкой двукратным избытком 10%-ного водного раствора гидроокиси натрия. С помощью метода препаративной тонкослойной хроматографии смола разделялась на пять групп соединений, индивидуальный состав которых определяли газохроматографически [3]. При препаративном разделении применяли пластинки размером 24×24 см. Толщина незакрепленного слоя силикагеля L 40—100 мкм (Чехословакия) составляла 2 мм, количество пробы — 500 мг, элюентом был *n*-гексан. Газохроматографирование проводили на «Хром-41» в условиях программирования температуры, анализ газа полукоксования — на аппарате «УХ-2» с катарометром. Газом носителем служил гелий.

В менилитовом сланце содержание ОВ невысокое (табл. 1), низок и выход смолы полукоксования сланца в пересчете на его ОВ (табл. 2), что может быть объяснено низким содержанием водорода в ОВ сланца. Газ полукоксования (табл. 3) характеризуется повышенным содержанием сероводорода и углекислого газа. По этим характеристикам, а также по элементному составу менилитовый сланец близок эстонскому диктионемовому сланцу и в связи с этим интересно сравнить смолу менилитового со смолой диктионемового сланца (табл. 1—4) [4]. Повышенная концентрация углекислого газа в газе полукоксования указывает на наличие в исходном веществе карбоксильных групп, характерных для гуминовых веществ. По-видимому, в более древних сланцах содержание карбоксильных групп ниже. Поэтому из более древнего диктионемового сланца, образовавшегося в нижнем ордовике, выделяется меньше углекислого газа, чем из более молодого менилитового сланца, образовавшегося в палеогене. Особенно высокая концентрация сероводорода и довольно низкая — водорода позволяет предположить, что часть водорода была израсходована на гидrogenизацию серы.

Характеристика смолы и ее групповой состав (табл. 4) показывают, что в смоле содержится весьма много алифатических углеводородов; на хроматограмме суммарной смолы наряду с пиками аромати-

Таблица 1

Характеристика исходного горючего сланца, %

| Показатель | Вид горючего сланца | |
|---|---------------------|-------------------|
| | менилитовый [1] | диктионемовый [4] |
| W ^a | 2,1 | 1,4 |
| A ^c | 79,6 | 79,2 |
| (CO ₂) ^c карбонатная | 0,5 | 0,2 |
| Сера: | | |
| общая | 2,1 | 2,9 |
| элементарная | 0,6 | 0,5 |
| колчеданная | 0,9 | 1,6 |
| органическая | 0,5 | 0,4 |
| сульфатная | — | 0,4 |
| Органическое вещество (ОВ) | 19,9 | 20,6 |
| Элементный состав ОВ: | | |
| С | 61,8 | 70,5 |
| Н | 6,2 | 8,3 |
| N | следы | 2,5 |
| O | 29,4 | 14,5 |
| S | 2,6 | 4,2 |
| Атомное отношение (Н/С) | 1,20 | 1,41 |

Таблица 2

Материальный баланс процесса лабораторного полукоксования горючих сланцев, вес. %

| Продукт | Менилитовый сланец | | Диктионемовый сланец [4] |
|--------------|--------------------|------------------|--------------------------|
| | на навеску | на горючую массу | на горючую массу |
| Смола | 2,1 | 10,5 | 13,5 |
| Полукок | 89,7 | 34,9 | 62,5 |
| Вода | 4,7 | 13,0 | } 24,3 |
| Газ + потери | 3,5 | 41,6 | |

Таблица 3

Состав газа полукоксования сланца, об. %

| Название сланца | Компонент | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----|-----------------|------------------|
| | H ₂ | O ₂ | N ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₆ | C ₃ H ₈ | изо-C ₄ H ₁₀ | C ₄ H ₈ | C ₄ H ₁₀ | транс-C ₄ H ₈ | цис-C ₄ H ₈ | CO | CO ₂ | H ₂ S |
| Менилитовый | 2,4 | — | 1,3 | 17,3 | 1,1 | 4,3 | 1,4 | 2,1 | 0,2 | 0,6 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 5,6 | 32,2 | 30,7 |
| Диктионемовый | 17,8 | — | 9,1 | 24,7 | — | 6,0 | 1,6 | 1,6 | 0,1 | 0,4 | 0,4 | 0,3 | 0,1 | 6,4 | 18,5 | 13,0 |

ческих соединений видны также характерные пики парафинов, тогда как для диктионемовой смолы более характерны ароматические углеводороды. Содержание гетероатомных соединений, как и в диктионемовой смоле, здесь довольно обильно. Результаты анализа битумонда менилитового сланца [1] указывают на то, что пиролизаты поликарбонных кислот битумонда (А и С) по своему составу близки смоле полукоксования, что служит доказательством их происхождения из одного и того же исходного материала.

Неароматические углеводороды смолы (рис. 1а, фракция 5) представлены гомологическим рядом *n*-алканов и *n*-1-алкенами с содержанием в молекуле до 32 атомов углерода (в диктионемовой смоле присутствуют углеводороды до C₂₃). Концентрация углеводородов в смоле в диапазоне C₈—C₁₃ возрастает, после чего концентрация более тяжелых углеводородов начинает плавно падать. Олефины в составе менилитовой смолы, как и смолы диктионемового сланца, составляют приблизительно 50% суммы парафинов. Отношение концентрации пара-

Характеристика смолы полукоксования сланца

| Показатель | Название горючего сланца | |
|--|--------------------------|-------------------|
| | менилитовый | диктионемовый [4] |
| Выход смолы на сухой сланец, % | 2,1 | |
| То же — на ОВ, % | 10,5 | 13,5 |
| Удельный вес, ρ_{20}^{20} | 0,891 | 0,983 |
| Показатель преломления, n_D^{20} | 1,539 | 1,549 |
| Элементный состав, %: | | |
| С | 81,7 | 83,3 |
| Н | 9,8 | 9,3 |
| N | 0,9 | 1,0 |
| S | 2,8 | } 6,4 |
| O | 4,8 | |
| Атомное отношение (Н/С) | 1,42 | 1,35 |
| Групповой состав, %: | | |
| неароматические углеводороды | 22,8 | 8,0 |
| моноклические ароматические углеводороды | 9,5 | 7,0 |
| полициклические ароматические углеводороды | 19,2 | 39,0 |
| нейтральные гетероатомные соединения | 44,5 | 46,0 |
| фенолы | 4,0 | не определяли |

фина к концентрации олефина повышается с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Преобладания нечетных парафинов и четных олефинов не наблюдалось.

В смоле менилитового сланца идентифицированы изопреноидные углеводороды $C_{13}-C_{20}$, концентрация которых выше, чем в смоле диктионемового сланца. Концентрация пристана в три раза больше, чем фитана. Так как на дексиле 300 пристан не отделяется от парафина C_{17} , а фитан — от парафина C_{18} , они были идентифицированы на фазе Е 301. Кроме пристена-1 установлено небольшое количество другого изомера двойной связи.

Образование пристена при термической деструкции некоторых горючих сланцев широко обсуждается в литературе по органической геохимии [5-7]. Ясно, что его биологическим источником служит хлорофилл, но в какой форме фитольная цепь находится в структуре керогена и каков механизм fossilization, пока не установлено. Правдоподобно, что указанная цепь связана с макромолекулой керогена простозэфирной связью: расщепление указанной связи влечет за собой обильное образование олефина. Нами установлено, что самые большие количества пристена образуются при пиролизе высокомолекулярной части битумоида, что наблюдалось и у менилитового сланца [1].

Количество ароматических углеводородов в смоле составляет 29%. Моноклические углеводороды — алкилбензолы (фракция 4) — состоят из нескольких гомологических рядов, изомеры имеют длинные (до 23 атомов углерода) боковые цепи; количество индивидуальных соединений достигает нескольких сотен, их концентрация в смоле равномерно уменьшается с увеличением длины боковой цепи. Содержание в смоле полициклических ароматических соединений (рис. 16, фракция 3) достигает 19%, тогда как в смоле диктионемового сланца содержится больше конденсированных ароматических углеводородов. Среди ароматических соединений установлены нафталин, метилнафталины (причем концентрация 2-изомера выше концентрации 1-изомера), диметилнафталины, аценафтен и флуорен.

Гетероатомных соединений (фракции 1 и 2) в смоле 45%. Во фракции 2 удалось идентифицировать *n*-алкилкетоны C₁₇—C₂₀. Главная масса гетероатомных соединений имеет высокий молекулярный вес и сложное строение, вследствие чего и не удалось их хроматографировать. Элементный состав (%) фракции гетероатомных соединений. Фракция 1: С 77,3; Н 7,4; N 1,8; O+S 13,5; фракция 2: С 81,7; Н 7,7; N следы; O+S 10,6. По ИК-спектрам (рис. 2), алифатические кетоны не характерны для смолы менилитового сланца, так как интенсивность характерной для алкилкетонов полосы поглощения 1725—1700 см⁻¹ (колебания карбонильной группы) невелика (рис. 2в), и хроматограмма фракции также не характерна для кетонов. Полосы поглощения 1030—1015 см⁻¹ позволяют предположить присутствие в смоле других типов гетероатомных соединений (и по элементному анализу фракция содержит довольно много гетероатомов).

Фенолы в смоле представлены низкокипящими одноосновными фенолами — оксибензолом, метил- и диметилоксибензолами. Нафтолы и двухатомные фенолы отсутствуют. В составе фенолов — гидрогенизатов диктионемового сланца — идентифицированы также низкокипящие монофенолы [4].

Вследствие низкого выхода смолы полукоксования она может быть характерна лишь для небольшой части ОВ сланца. В смолу переходят в основном алифатические, богатые водородом структуры сланца. Достоверно, что структура менилитового сланца — весьма циклическая. Мы сравнивали диктионемовые и менилитовые сланцы, которые сильно отличаются по возрасту, но имеют близкий химический состав. Они должны иметь различные биологические источники образования: древние диктионемовые сланцы образовались только из низших водных организмов, но в палеогеновых сланцах, какими и являются менилитовые сланцы, доля наземных растений всегда значительна. На наземных предшественников менилитовых сланцев указывает обильное образование углекислого газа (из гумусового материала) при полукоксовании и наличие длинных углеродных цепей (из восков высших растений). По остальным показателям сравниваемые сланцы близки. Их исходный материал сильно преобразован в результате бактериальных процессов, которые вырабатывали одинаковый материал. На микробиологическое преобразование указывает высокое содержание азота и серы, отсутствие реликтовых структур (кроме изопреновых, которые хорошо противостоят бактериальному воздействию). Вследствие значительного преобразования ОВ менилитового сланца его структура и биогеохимическая история плохо поддаются дешифровке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Побуль Л., Клесмент И., Куузик М. Исследование состава и генезиса карпатских менилитовых сланцев. 1. Состав битумоида. — Изв. АН ЭССР, Хим., 1981, т. 30, № 4, с. 259—266.
2. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н. Исследование состава и генезиса карпатских менилитовых сланцев. 3. Гидрогенизация и конверсия. — Изв. АН ЭССР, Хим., 1982, т. 31, № 4, с. 157—162.
3. Klesment, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, v. 91, N 2, p. 705—713.
4. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Деструктивная гидрогенизация диктионемовых сланцев. — Изв. АН ЭССР, Хим., 1980, т. 29, № 2, с. 84—91.
5. Larter, S. R., Solli, H., Douglas, A. G. Analysis of kerogens by pyrolysis-gas chromatography — mass spectrometry using selective ion detector. — J. Chromatogr., 1978, v. 167, p. 421—431.
6. Larter, S. R., Solli, H., Douglas, A. G., DeLange, F., DeLeeuw, J. W. Occurrence and significance of prist-1-ene in kerogen pyrolysates. — Nature (London), 1979, v. 279, p. 405—408.

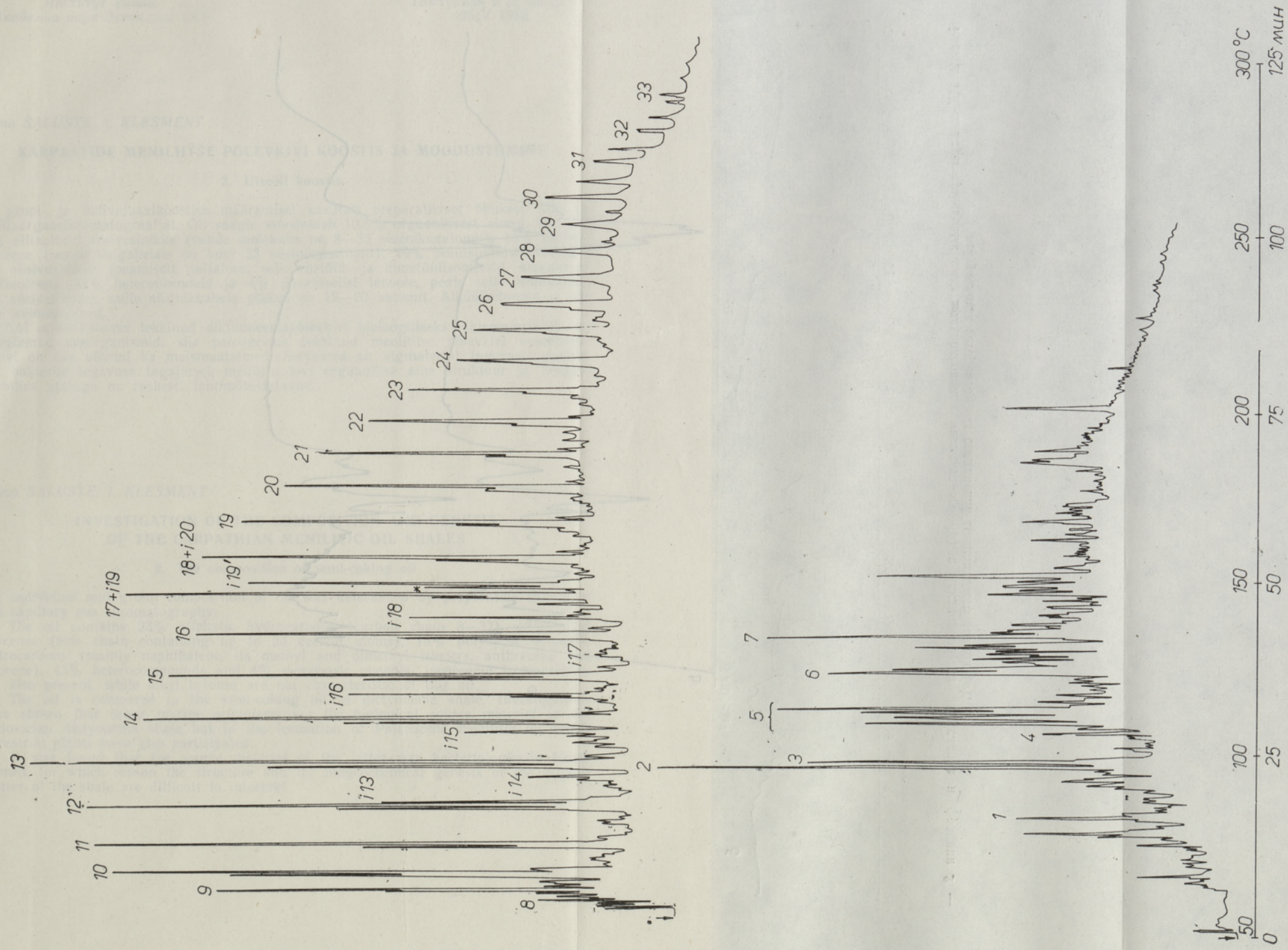


Рис. 1. Хроматограммы фракций неароматических углеводородов (а) и полициклических ароматических углеводородов (б). Колонка: 15 м (Ø 0,25 мм) дексил 300, повышение температуры в колонке — 2 град/мин. Цифры 8—32 указывают на число атомов углерода в молекуле *n*-алкана и *n*-алкена; цифры 13—120 — число атомов углерода в молекуле изопреноидного углеводорода; 119' — пристен-1; * — изомер пристена; 1 — нафталин; 2 — 2-метилнафталин; 3 — 1-метилнафталин; 4 — дифенил; 5 — диметилнафталины; 6 — аценафтен; 7 — флуорен.

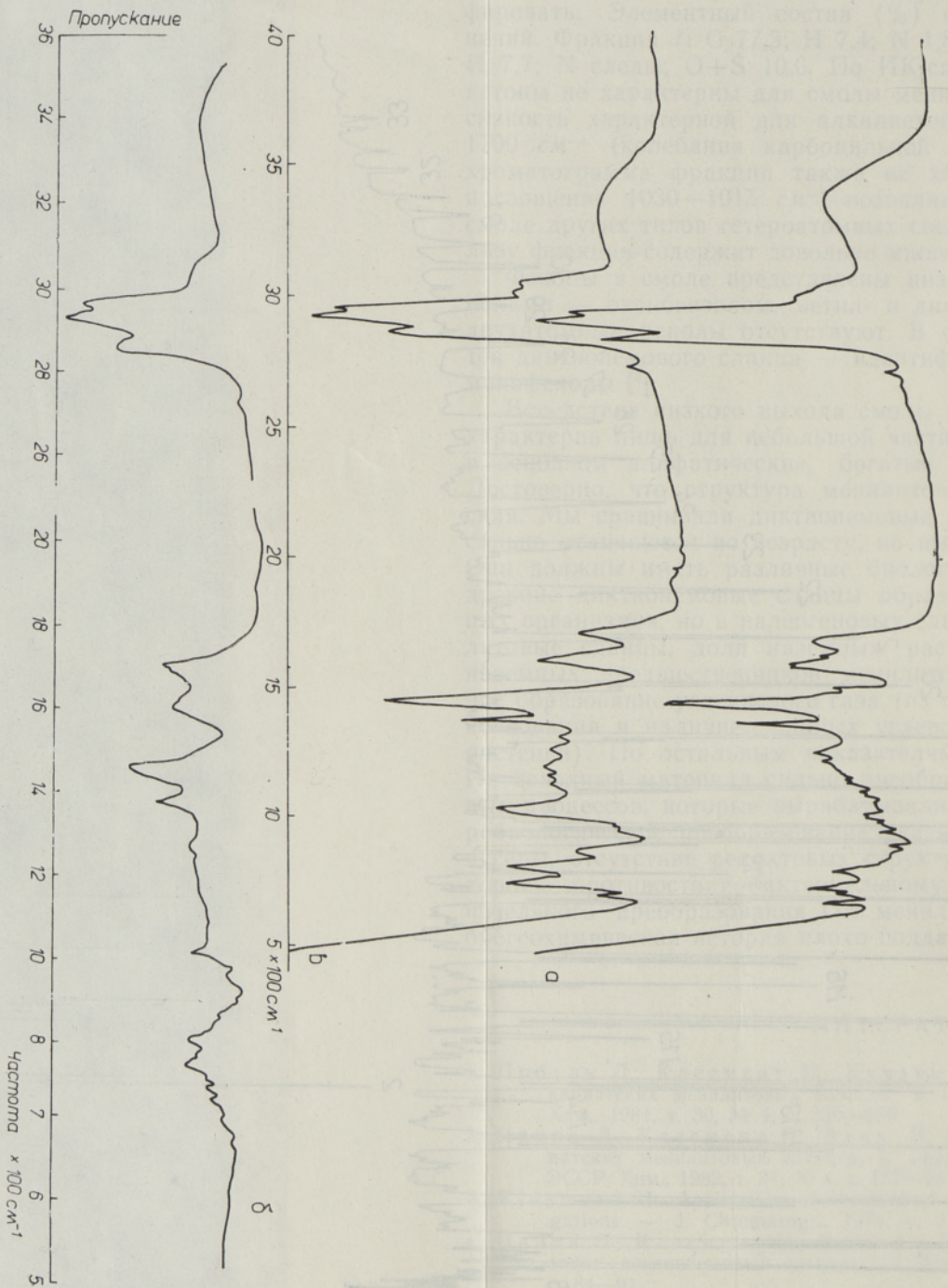


Рис. 2. ИК-спектры суммарных смол полужокования менлитового (а) и диэтионемового (б) сланца и фракции 2 — нейтральных гетероатомных соединений менлитового сланца (в).

7. Di Sanzo, F. P., Uden, P. C., Siggia, S. Shale oil hydrocarbon separation by preparative liquid chromatography and glass capillary chromatography. — *Anal. Chem.*, 1980, v. 52, N 6, p. 906—909.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
25/V 1982

Saima SALUSTE, I. KLESMET

KARPAATIDE MENILIITSE PÕLEVKIVI KOOSTIS JA MOODUSTUMINE

2. Utteõli koostis

Oli grupi- ja individuaalkoostise määramisel kasutati preparatiivset õhukese kihi ja kapillaargaasikromatograafiat. Oli saagis moodustab 10,5% orgaanilisest ainest. Olis on 23% alifaatseid süsivesinikke (nende molekulis on 8—32 süsinikuaatomit), 10% alküül-benseene (nende külghelais on kuni 23 süsinikuaatomit), 19% polütsüklilisi aromaateid süsivesinikke (peamiselt naftaleen, selle metüül- ja dimetüülsomeerid, antratseen ja fluoreen), 44% heteroühendeid ja 4% ühealuselisi fenooli, peale selle isoprenoideid süsivesinikke, mille süsinikuaahela pikkus on 12—20 aatomit. Alküülketoonid ei ole õlile iseloomulikud.

Kui ordoviitsiumis tekkinud diktüoneemapõlevkivi bioloogiliseks lähtematerjaliks on madalamad veoorganismid, siis paleogeenis tekkinud meniliitse põlevkivi moodustumisest on osa võtnud ka maismaataimed. Seejuures on algmaterjal tugevasti muutunud bakterite tegevuse tagajärjel, mistõttu kivi orgaanilise aine struktuur ja biogeo-keemiline ajalugu on raskesti lahtimõtestatavad.

Saima SALUSTE, I. KLESMET

INVESTIGATION OF THE COMPOSITION AND GENESIS OF THE CARPATHIAN MENILITIC OIL SHALES

2. The composition of semi-coking oil

The individual and group composition of oil was determined by preparative thin-layer and capillary gas chromatography.

The oil contains 23% aliphatic hydrocarbons (carbon chain 8—32), 10% alkyl benzenes (side chain containing up to 23 carbon atoms), 19% polycyclic aromatic hydrocarbons (mainly naphthalene, its methyl and dimethyl isomers, anthracene and fluorene), 45% heterocompounds and 4% monobasic phenols. Isoprenoid hydrocarbons are also present, while alkyl ketones are not characteristic of this oil.

The oil is compared to the semi-coking oil of dictyonema shale. Investigations have shown that lower marine organisms are the biological source material of the Ordovician dictyonema shale but in the formation of Palaeocene menilitic oil shales terrestrial plants have also participated.

It was found that the source material of the latter was bacteriologically transformed, for which reason the structure and the biogeochemical genesis of the organic matter of the shale are difficult to interpret.