

И. КЛЕСМЕНТ

АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕРОДНЫЕ ЦЕПИ КЕРОГЕНА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

СТРУКТУРА И ГЕНЕЗИС *

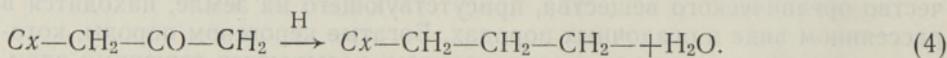
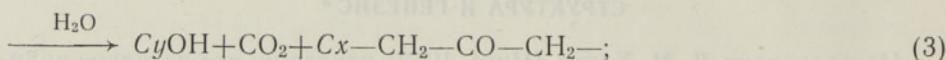
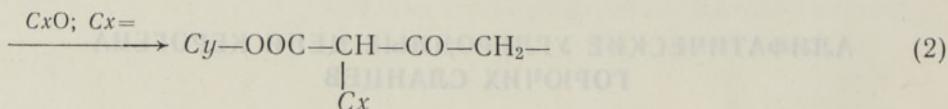
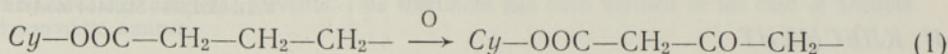
Исследования Д. М. Ханта (Hunt, 1962) показали, что основное количество органического вещества, присутствующего на земле, находится в рассеянном виде в осадочных породах. Богатые керогеном породы, которые по генезису относятся к сапропелитам, называются горючими сланцами. Н. Караваев (1972) отмечает, что структура сапропелитов изучена лучше других каустобиолитов. Это обусловлено тем, что сапропелиты богаты алифатическими углеродными цепями, относительно легко устанавливаемыми окислительной или восстановительной деструкцией. Биологическим сырьем сапропелитов являются водоросли (планктон), из липоидных составных частей (жирных кислот) которых, по мнению большинства исследователей, образовались прямые углеродные цепи сапропелитов. До последнего времени отсутствовали данные о длине и расположении цепей в макромолекуле керогена.

В осадках нового времени присутствует небольшое количество *n*-парафинов, содержащих преимущественно нечетное число углеродных атомов (C_{27} , C_{29} , C_{31}). При полукоксовании некоторых битуминозных углей образуются более короткие парафиновые цепи, также обогащенные нечетными гомологами (Rahman, Vahrman, 1971). В наших работах по эстонскому горючему сланцу-кукерситу (Клесмент, 1973) было установлено, что в продуктах его термической деструкции присутствует наряду с «нечетными» парафинами большое количество 1-олефинов, содержащих четное число атомов углерода. Исследование механизма деструкции показало, что парафины образуются преимущественно при расщеплении первой связи между алифатической цепью и ядром керогена (α -связь), а 1-олефины — при расщеплении второй связи (β -связь). Поэтому парафины соответствуют исходной длине цепи в керогене, а 1-олефины содержат на один атом углерода меньше. Образование «четных» 1-олефинов при термоллизе горючего сланца наблюдалось уже ранее (Douglas и др., 1966), но исследователи не давали механизму деструкции правильного объяснения.

В наших работах (Клесмент, 1973а, б) было установлено, что при образовании керогена природные жирные кислоты, содержащие четное число атомов углерода, декарбоксилировались. На месте эфирной группы образовалась С—С-связь и углеродная цепь стала на один атом углерода короче.

* Доклад на конференции «Органическое вещество нефтегазопроизводящих пород — основной источник углеводородов нефти и газа». Ташкент, 1973.

Представим схему этого превращения. Предположим, что указанные реакции диагенетической перестройки проходят с промежуточным образованием β -кетокислот, как и при декарбоксилировании жирных кислот в породах (Breger, 1960). В последующих реакциях Cy означает спиртовую часть сложного эфира жирной кислоты и Cx — активированный углеродный атом образующегося керогена, с которым конденсируется алкильная цепь кислоты. Последовательно протекают следующие реакции:



При окислении образуется β -карбонильная группа (1), под влиянием которой α -углеродный атом конденсируется с активированным атомом Cx методом алдольной конденсации или присоединения по Михаэлю (2), а затем путем кетонного расщепления проходит декарбоксилирование (3) и наконец, β -карбонильная группа, дающая начало указанным превращениям, восстанавливается (4).

Представленная схема не является более гипотетической, чем схема декарбоксилирования жирных кислот И. А. Брегера (Breger, 1960).

Многочисленные данные подтверждают, что не все β -карбонильные группы восстанавливаются; сохраняющиеся служат источником образования алифатических метилкетонов при термоллизе керогена. Мы уверены также, что фрагменты керогена со структурой $-CH-CH_2-CO-CH_2-$

обуславливают появление в продуктах окисления керогена кукурсита алифатических трикарбоновых кислот (Пехк и др., 1974; Побуль и др., 1974). В предполагаемом фрагменте окислитель не атакует третичный атом водорода (находится в ядре керогена, которое имеет циклогексановую структуру), а расщепляет β -связь (Поттс, 1967), в результате чего продукт содержит карбоксильную группу у разветвления цепи, что и было установлено в трикарбоновых кислотах окисления кукурсита.

В настоящей работе приводятся данные о составе алифатических цепей во многих сланцах и им подобных веществах. Эти сведения позволяют охарактеризовать биологический материал формирования керогена и процесс фоссилизации. Керогены из разных месторождений различаются по биогеохимическому характеру.

Необогатенное топливо подвергалось стандартному лабораторному полукоксованию по ГОСТу 3168-53. Смолу разделяли методом адсорбционной хроматографии на группы, состав которых определяли газохроматографически. В настоящем исследовании приводятся данные только о *n*-парафинах и 1-олефинах. Состав других групп также зависит от характера исходного вещества и они генетически связаны между собой (Клесмент, 1973). Разделение на группы проводилось методом препаративной тонкослойной хроматографии (Касберг, Клесмент, 1969), причем в ходе этого процесса двойные связи олефинов не изомеризовались. Раз-

делялось 500 мг смолы, адсорбентом служил силикагель L. Индивидуальный состав групп определяли на аппаратах «Хром-3» и «Хром-4», неподвижными фазами в колонках служили апиезон L, силиконовый эластомер E 301 и карбовакс 40 M.

Эстонский горючий сланец-кукерсит перерабатывается промышленно для производства смолы и газа. В отличие от других сапропелитов его смола содержит много фенолов (алкилрезорцинов). Показано, что фенолы образуются из ненасыщенных жирных кислот через поли- β -карбонильные структуры. Из рис. 1, I видно, что «нечетные» парафины и «четные» олефины имеют в цепи 12—17 атомов углерода. Исходным биологическим материалом этих цепей были жирные кислоты C_{14} , C_{16} и C_{18} . Параллельно образуется много более коротких цепей C_7 — C_{10} , которые, по нашему мнению, происходят из полимеризованных ненасыщенных кислот. Часть указанных цепей связана с макромолекулой керогена с обоих концов (α , ω -структуры).

Смола полукоксования кукерсита содержит 50% фракций, кипящих выше 300°C (тяжелая смола). При повторной термической переработке тяжелая смола не перегоняется, а расщепляется с образованием вторичных летучих продуктов, состав которых близок к первичным. В составе парафинов и олефинов вторичной деструкции (рис. 1, II) наблюдаются такие же закономерности, как и в первичной смоле. Следовательно, тяжелая смола является продуктом неполной деструкции керогена, в которой алифатические цепи и связанные с ними циклические структуры сохранились в малоизмененной форме.

Эстонский диктионемовый горючий сланец (рис. 1, III) залегает в геологическом разрезе ниже слоев кукерсита, он несколько старше последнего и значительно отличается по химическому составу. Но составы алифатических цепей обоих керогенов близки, следовательно, их биологическим исходным веществом могли быть одни и те же водоросли. Но диктионемовый сланец в течение своей геологической истории испытывал более жесткие условия катагенеза и при этом имела место деметанизация и выравнивание длин цепей.

Ткибульский уголь Грузинской ССР считают липтобиолитом, происходящим из хвойных деревьев и поэтому содержащим терпеновые структуры. Состав парафинов и олефинов (рис. 2, I), выделенных из смолы его полукоксования, эту гипотезу не подтверждает, а явно указывает на их происхождение из жиров. По составу продуктов термического разложения это топливо является сапропелитом.

Большинство сапропелитов происходит из обычных жирных кислот C_{14} — C_{18} , но в структуре усть-каменогорского сланца (Казахская ССР) присутствуют более длинные углеродные цепи — при полукоксовании образуются «нечетные» парафины и «четные» олефины, содержащие в цепи 14—24 атомов углерода (рис. 2, II). Такие кислоты присутствуют в некоторых диатомовых водорослях (Барашков, 1972), которые, вероятно, и являются исходным веществом формирования керогена сланца. Длинные углеродные цепи присутствуют также в керогене болтышского сланца Украинской ССР (рис. 2, III), исследованном нами (Клесмент и др., 1971) уже раньше.

Своеобразную группу образуют сланцы Таджикской и Узбекской ССР. Они, как и нефти Средней Азии, содержат много серы. В структуре керогена байсунского сланца (Узбекская ССР) также сохранились преимущественно «нечетные» парафиновые цепи длиной 13—17 атомов углерода (рис. 3, I), но присутствуют и более длинные цепи. Кероген байсунского сланца отличается от всех других керогенов, исследованных нами, значительным содержанием разветвленных, изопреновых структур.

Среди парафинов, выделенных из смолы его полукоксования, присутствуют фарнезан, пристан, фитан и соответствующие ненасыщенные производные. Эти изопреноиды находятся также в структуре сланцев месторождений Булгари Таджикской ССР и Сангрунтау Узбекской ССР, но в меньшем количестве. В керогене последнего сланца хорошо сохранились остатки жирных кислот (рис. 3, II), причем этот кероген содержит 7% серы.

Многосернистыми являются также керогены иорданского и марокканского сланцев. В структуре керогена иорданского сланца (месторождение Негев) много длинных углеродных цепей (рис. 3, III), причем их биологическое происхождение не отчетливо.

Марокканский сланец (месторождение Тимагит) содержит 6% серы, содержание азота также высокое. Его углеродные цепи формировались из обычных карбоксильных кислот, исходная длина цепей сохранилась (рис. 4, I).

Биологический материал формирования керогена содержит серу в ничтожном количестве. По мнению большинства геохимиков, минеральная сера восстанавливается и вступает в структуру керогена на стадии раннего диагенеза в ходе реакций присоединения и замещения. Несмотря на глубокие превращения, проходящие при этом, структура алифатических цепей керогена не выравнивается, длина цепей в сернистых керогенах так же разнообразна, как и в малосернистых. Вероятно, липоидный материал подвергается действию серы труднее, чем остальные составляющие планктона — белки и углеводы.

Своеобразен состав бразильского сланца, добываемого в долине реки Параиба, который имеет две разновидности. Одна из них богата органическим веществом (выход смолы 20% на сланец). В смоле полукоксования присутствуют длинные углеродные цепи, содержащие до 30 атомов углерода (рис. 4, II). Наблюдается определенная нечетность парафинов. В смоле присутствуют также нечетные метилкетоны, содержащие в цепи более 20 атомов углерода. Такие длинные углеродные цепи характерны и болтышским (Украинская ССР) и болгарским сланцам, значительная часть керогена которых имеет терригенное происхождение.

Другая разновидность бразильского сланца образует только 4% смолы полукоксования, в которой алифатические цепи более короткие (рис. 4, III). В смоле больше низкокипящих ароматических соединений. Однако керогены сланца обеих разновидностей могут иметь близкое строение, различия обусловлены присутствием разного количества минерального вещества при полукоксовании.

Нами было исследовано 20 горючих сланцев и им подобных каустобиолитов. Большинство из них имеет в составе органического вещества больше цепей с нечетным числом атомов углерода.

В английском журнале «Фюил» («Fuel») в течение последних лет опубликовано несколько статей (Vahgman, 1970; Rahman, Vahgman, 1971; Vahgman, Watts, 1972), где показано, что битуминизированные каменные угли содержат в большом количестве низкомолекулярные углеводороды, которые не связаны с макромолекулой атомарными связями, а присутствуют как включения в микропорах. Так как между количествами парафинов и олефинов, образующихся при термоллизе, существует связь авторы этих работ утверждают, что олефины образуются из оклюдированных парафинов путем деметанизации.

Мы твердо уверены, что во всех исследованных нами керогенах углеродные цепи связаны с макромолекулой керогена углерод-углеродной связью. Основой этой уверенности является обстоятельство, что «нечетность» олефинов, полученных при термоллизе, всегда выше, чем «нечет-

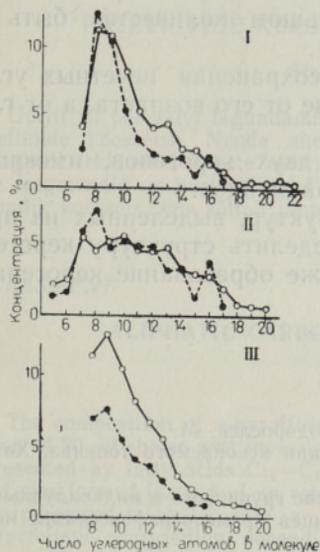


Рис. 1. Состав *n*-парафинов (○) и 1-олефинов (●), выделенных из смол полукоксования сланцев: I — сланца-кукерсита Эстонской ССР, II — тяжелой смолы сланца-кукерсита и III — диктioneмowego сланца Эстонской ССР.

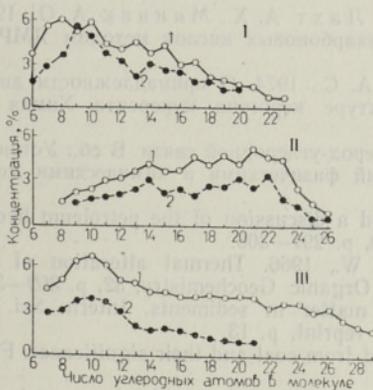


Рис. 2. Состав *n*-парафинов (1) и 1-олефинов (2), выделенных из смол полукоксования: I — липтобиолитового угля Ткибульского месторождения Грузинской ССР, II — сланца Усть-Каменогорского месторождения Казахской ССР и III — сланца Болтышского месторождения Украинской ССР.

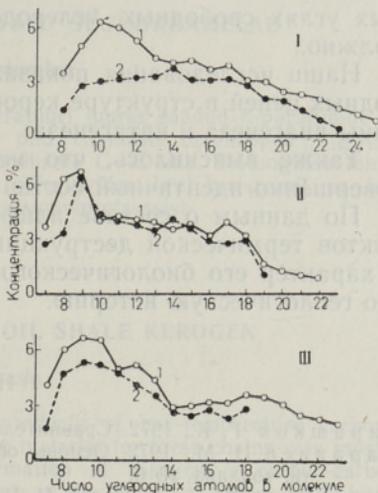


Рис. 3. Состав *n*-парафинов (1) и 1-олефинов (2), выделенных из смол полукоксования сланцев: I — Байсунского месторождения Узбекской ССР, II — месторождения Сангунтау, Узбекской ССР и III — иорданского месторождения Невев.

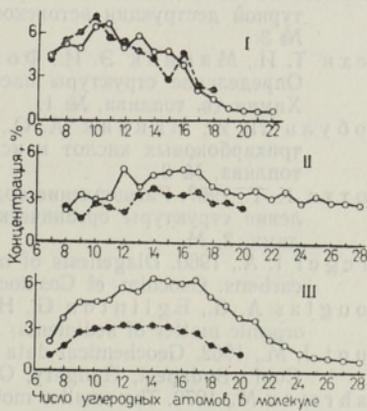


Рис. 4. Состав *n*-парафинов (○) и 1-олефинов (●), выделенных из смол полукоксования сланцев: I — марокканского (месторождение Тимагит), II — бразильского (штат Сао Пауло, долина реки Парайба), богатого органическим веществом и III — бразильского, бедного органическим веществом разновидности.

ность» парафинов. Если бы олефины образовались из «нечетных» парафинов, то вследствие малой селективности термической деструкции регулярность в составе олефинов была бы меньше, чем в исходных соединениях. Авторы указанных выше работ, вероятно, ошибаются: в камен-

ных углях свободных углеводов в большом количестве быть не должно.

Наши исследования показали, что мера сохранения нечетных углеводных цепей в структуре керогена зависит не от его возраста, а от глубины диагенеза и катагенеза.

Также выяснилось, что не существует двух керогенов, имеющих совершенно идентичный состав углеродных радикалов.

По данным о составе алифатических структур, выделенных из продуктов термической деструкции, можно определить структуру керогена и характер его биологического сырья, а также образование керогена и его геологическую историю.

ЛИТЕРАТУРА

- Барашков Г. К., 1972. Сравнительная биохимия водорослей. М.
- Караваяев Н. М., 1972. Основы общей классификации ископаемого топлива. Химия тв. топлива, № 6.
- Касберг А. Ф., Клесмент И. Р., 1969. Определение группового и индивидуального состава смол полукоксования эстонских сланцев хроматографическими методами. Химия тв. топлива, № 1.
- Клесмент И. Р., Касберг А. Ф., Салусте С. Я., Эйзен О. Г., Фомина А. С., 1969. Сравнительная характеристика смол полукоксования сланцев некоторых месторождений СССР. Химия тв. топлива, № 2.
- Клесмент И. Р., Салусте С. Я., Эйзен О. Г., 1971. Исследование состава смолы из сланца Болтышского месторождения Украины. Химия тв. топлива, № 4.
- Клесмент И. Р., 1973а. Роль жирных кислот при образовании эстонского горючего сланца-кукерсита. Химия тв. топлива, № 2.
- Клесмент И. Р., 1973б. Об образовании парафинов и олефинов при низкотемпературной деструкции эстонского горючего сланца-кукерсита. Химия тв. топлива, № 3.
- Пехк Т. И., Мянник Э. И., Фомина А. С., Лахт А. Х., Мянник А. О., 1974. Определение структуры насыщенных трикарбоновых кислот методом ЯМР¹³C. Химия тв. топлива, № 1.
- Побуль Л. Я., Мянник А. О., Фомина А. С., 1974. О принадлежности ди- и трикарбоновых кислот к исходной структуре керогена кукерсита. Химия тв. топлива, № 3.
- Поттс К. Т., 1967. Расщепление ординарной углерод-углеродной связи. В сб.: Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, 2, М.
- Breger I. A., 1960. Diagenesis of metabolites and a discussion of the petroleum hydrocarbons. Geochim. et Cosmochim. Acta, 19, p. 297—308.
- Douglas A. G., Eglinton G., Henderson W., 1966. Thermal alteration of the organic matter of sediments. Advances in Organic Geochemistry, 32, p. 369—388.
- Hunt J. M., 1962. Geochemical data on organic matter in sediments. Intern. Sci. Oil Conf., Budapest, Hungary, October 8—13, reprint, p. 13.
- Vahrman M., 1970. The smaller molecules derived from coal and their significance. Fuel, 49, No. 1.
- Rahman M., Vahrman M., 1971. The smaller molecules obtainable from coal and their significance: Part 2. High pressure extraction at 200—300 °C. Fuel, 50, No. 3.
- Vahrman M., Watts R. H., 1972. The smaller molecules obtainable from coal and their significance: Part 5. Composition of vacuum tars. Fuel, 51, No. 2.

I. KLESMENT

PÕLEVKIVIDE KEROGEENI ALIFAATSED SÜSINIKUAHELAD

Struktuur ja moodustumine

Uuriti 20 põlevkivi lagundamisel madala temperatuuri juures saadud *n*-parafiinide ja 1-olefiinide koosseisu. Nende ahelate lähteaineiks olid enamasti rasvhapped C₁₄—C₁₈. Kerogeeni tekkimisel hapete esterrühma asemel moodustus C—C-side. Bioloogilise lähteaine fragmendid on hästi säilinud ka väävlirikastes põlevkivides. Igal kerogeenil on iseloomulik koosseis, mis sõltub lähteainest ja fossilisatsiooniprotsessist.

I. KLESMENT

ALIPHATIC CARBON CHAINS OF OIL SHALE KEROGEN

Structure and genesis

The composition of *n*-paraffins and 1-olefins, products of low-temperature carbonization of 20 oil shales was investigated. The starting material for these chains was mostly represented by fatty acids C₁₄—C₁₈. During the formation of kerogen, a carbon-carbon bond was formed instead of an ester group. Fragments of the biological precursor material were preserved in shales with a high sulphur content, as well. Every kerogen has a characteristic composition, depending on the precursor and fossilization process.