

И. КЛЕСМЕНТ, Марет КУУЗИК, Линда ПОБУЛЬ

БИТУМИНОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БОЛГАРСКОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА МЕСТОРОЖДЕНИЯ БОРОВ ДОЛ

Горючие сланцы широко распространены в НР Болгарии, из них промышленный интерес представляют сланцы месторождения Боров Дол Сливенского округа. Некоторые данные по этим сланцам представлены в работах [1-4]. Сланцы, толщина пласта которых составляет 50 м, служат кровлей угольных пластов. Сланцы верхнеэоценового возраста, гумито-сапропелитового происхождения, образовались в озерных условиях. Порода — карбонатно-алюмосиликатная, содержание органического вещества (ОВ) 10—19%, содержание битумоида в ОВ 4—9% [1, 2]. Элементный состав органического вещества (%): С — 74,2; Н — 9,2; S — 1,4; О — 15,2 [1].

Целью наших работ было уточнение состава битумоида, о котором в литературе уже опубликованы некоторые данные [1-3]. Исследуемая проба (представил Г. Панов из Геологического института Болгарской Академии наук) содержала CO_2 2,8, общей серы 2,3 и ОВ 20,3%. Сера представлена главным образом пиритом. Элементный состав ОВ (%): С — 64,4; Н — 7,4; N — 2,2; S — 0,8; О — 25,2. По сравнению с литературными данными [1] в настоящей пробе содержится значительно больше кислорода, что указывает на присутствие гумусового материала.

Методика

Экстракцией хлороформом выделялся битумоид А, а затем после обработки 10%-ной HCl — битумоид С (с применением смеси бензола и метанола 3:1). Омылением спиртовой щелочью из битумоидов выделялись кислоты, которые после нейтрализации оказались частично нерастворимыми в эфире (высокомолекулярные кислоты). Составляющие битумоидов разделялись на группы с помощью препаративной тонкослойной хроматографии, индивидуальный состав групп определялся газохроматографически [5]. Для последней цели использовали «Хром-4», определение углеводов производили на колонке длиной 4 м, $\varnothing$ 3 мм, содержащей 4% Е 301 на хроматоне N AW HMDS (0,12—0,16 мм). Кислоты анализировались в виде метиловых эфиров на колонке длиной 0,85 м с 1,6% LAC на хезасорбе (0,20—0,36 мм).

Групповой состав

Элементный и групповой составы кислот представлены в табл. 1 и 2. Сланец содержит много битумоида С, состоящего почти полностью из кислот. Эти показатели характерны для сингенетичных битумоидов.

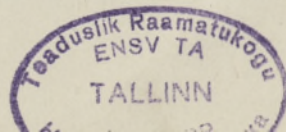


Таблица 1

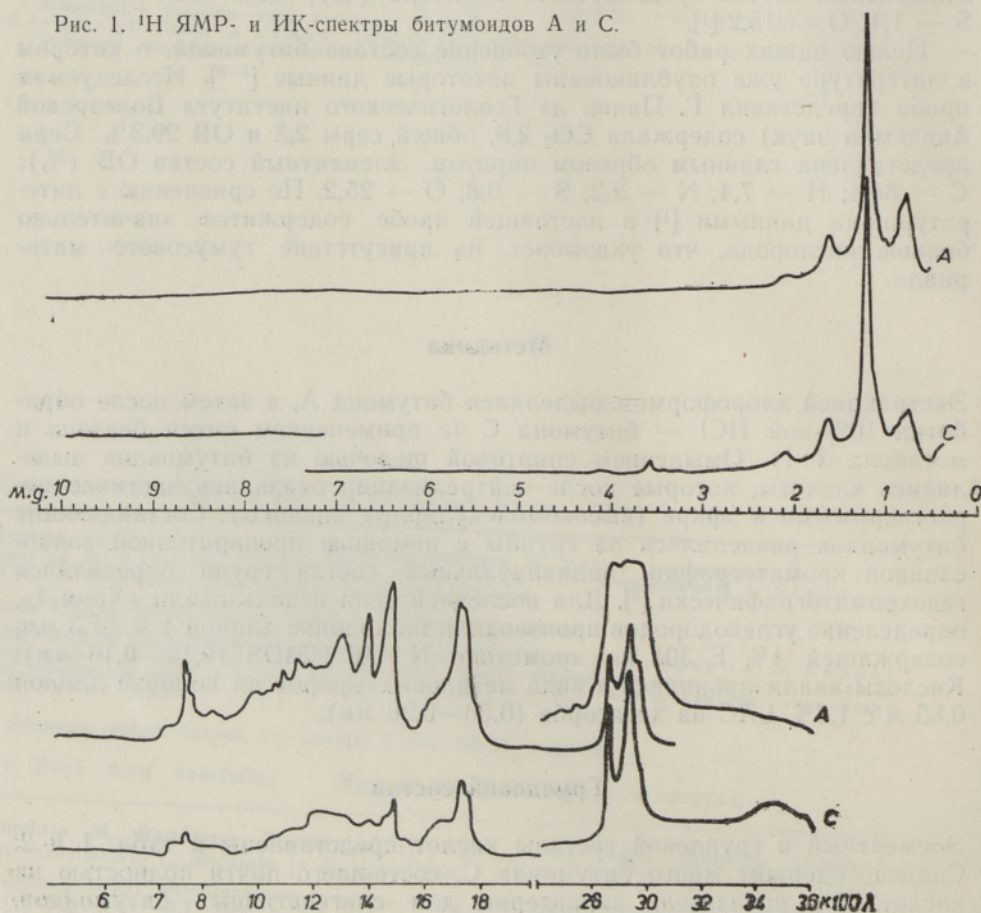
Состав битумоидов А и С горючего сланца
месторождения Боров Дол, вес. %

Показатели	А	С	А+С
Выход от ОВ	2,1	5,2	7,3
Элементный состав битумоидов:			
С	81,7	77,1	78,8
Н	13,0	11,4	11,9
Н	—	0,9	0,6
С	1,2	0,5	0,7
О	4,1	10,1	8,0
Групповой состав:			
нейтральный битумоид	66,5	1,1	20,1
карбоновые кислоты	33,5	98,9	79,9

Таблица 2

Групповой состав битумоидов
А и С, вес. %

Названия групп соединений	А	С	А+С
Парафины	22,3	—	6,7
Алкилбензолы	6,6	—	2,0
Полициклические ароматические соединения	7,1	—	2,1
Нейтральные гетероатомные соединения:			
малополярные	11,0	—	3,3
сильнополярные	19,0	1,1	5,9
Кислоты:			
монокарбоновые	22,7	21,9	22,8
поликарбоновые	9,7	42,2	32,1
высокомолекулярные	1,6	34,8	25,1

Рис. 1. ^1H ЯМР- и ИК-спектры битумоидов А и С.

Углеводороды и серусодержащие соединения концентрируются в битумоид А. Углеводородов, по своим адсорбционным характеристикам соответствующих ароматическим соединениям, в битумоиде мало. Разделение кислот на одно- и многофункциональные методом препаративной тонкослойной хроматографии (был использован «Силохром С-80», растворителем служила смесь *n*-гексана и эфира 7:3). Двухосновные кислоты в битумоиде отсутствуют, что указывает на их низкую микробиологическую превращенность [6].

ИК- и ^1H ЯМР-спектры битумоидов представлены на рис. 1. Имеющиеся в ИК-спектре отдельные полосы поглощения недостаточно четкие, что свидетельствует о сложном строении битумоида. Более четкие пики соответствуют частотам волн (см^{-1}) 1380, 1460—1480, 2850—2880, 2930—2960. Эти пики характерны для метильных и метиленовых групп.

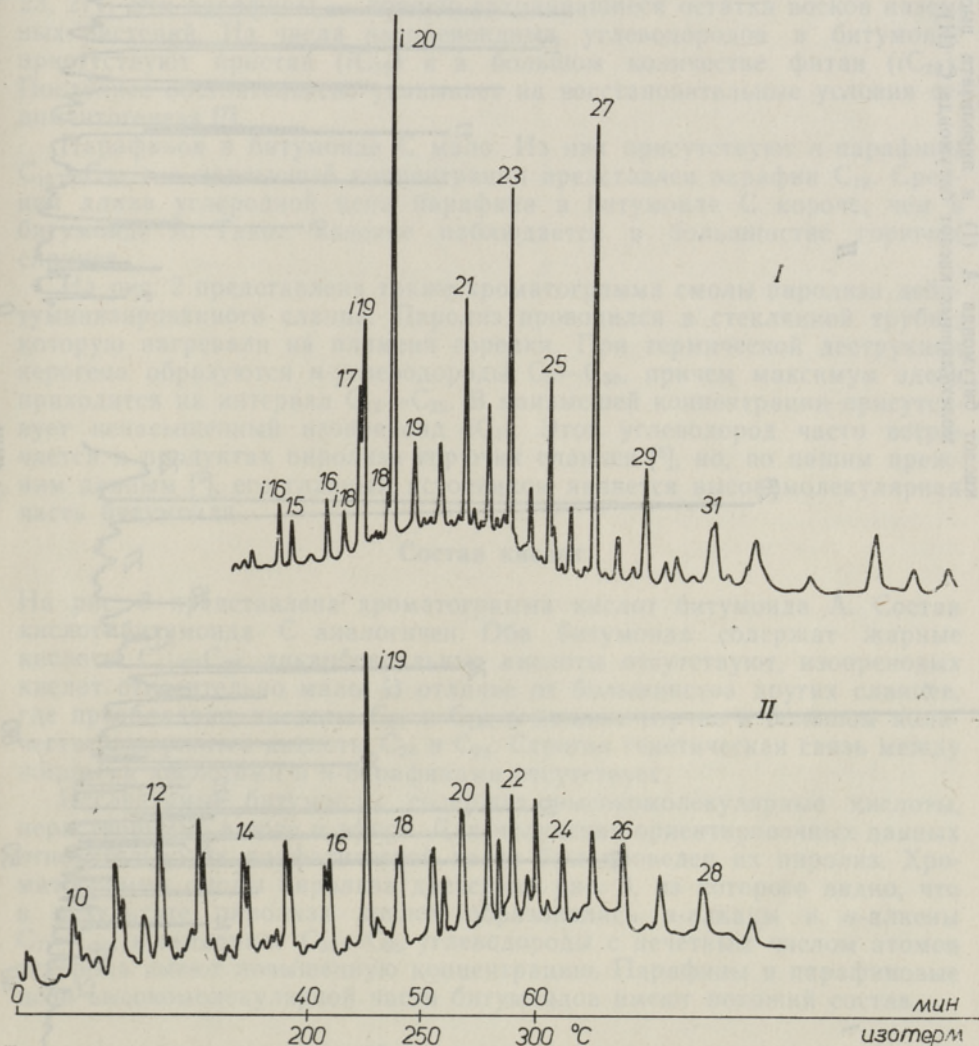
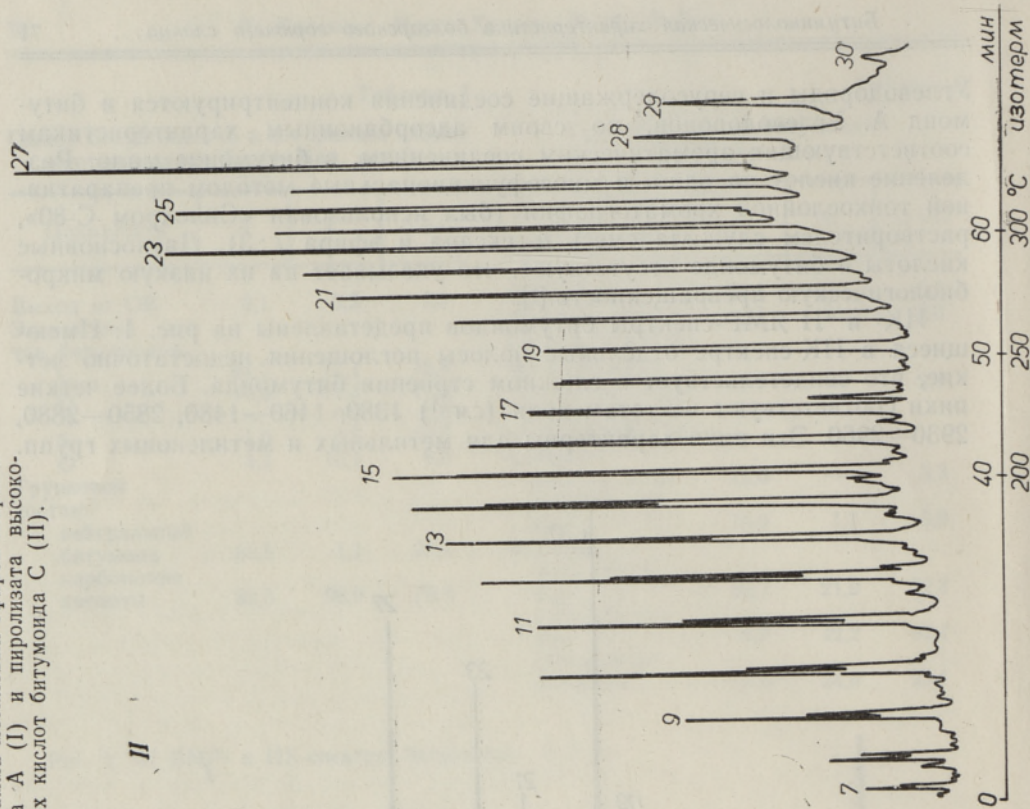
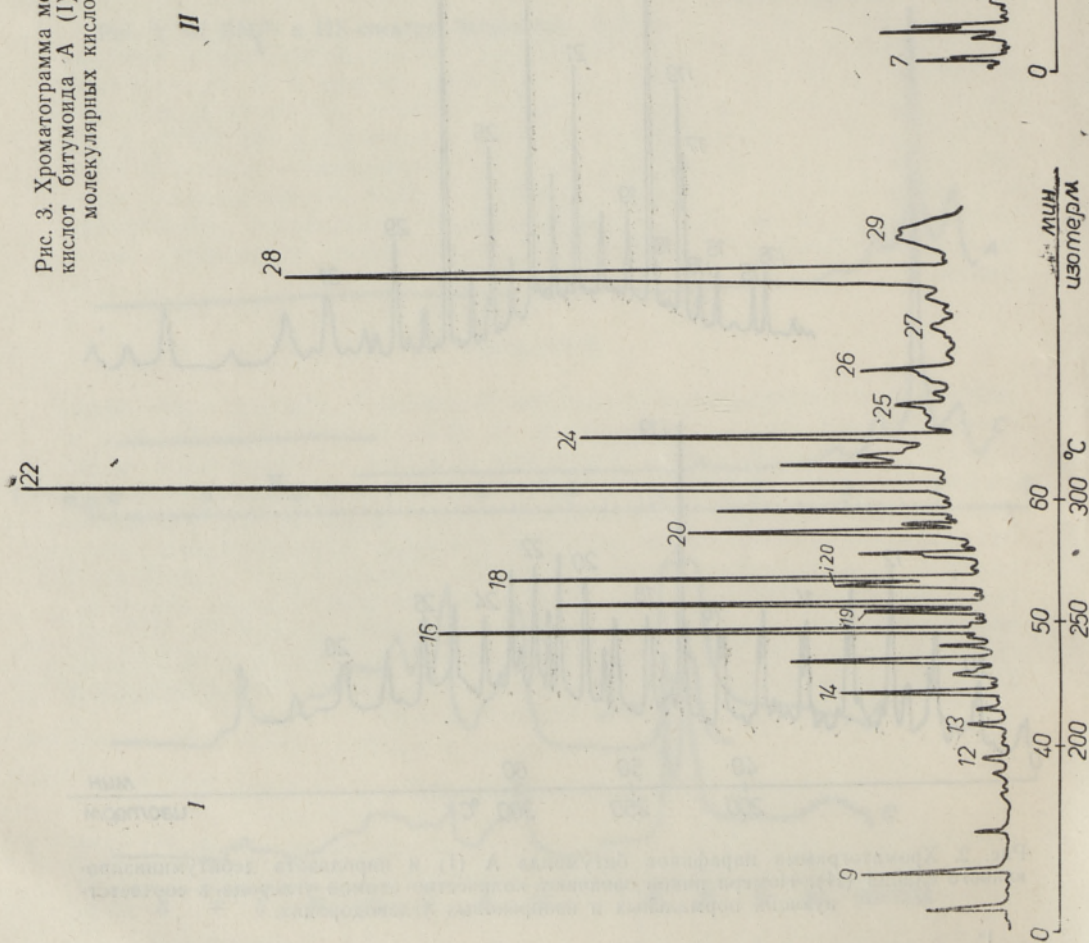


Рис. 2. Хроматограмма парафинов битумоида А (I) и пиролизата дебитуминизированного сланца (II). Номера пиков означают количество атомов углерода в соответствующих нормальных и изопреновых углеводородах.

Рис. 3. Хроматограмма метиловых эфиров жирных кислот битумонда А (I) и пиролизата высокомолекулярных кислот битумонда С (II).



Полоса поглощения в интервале частот $1715\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ указывает на наличие в битумоиде карбонильной группы. В спектре нерастворимого ОВ сланца также встречаются пики, принадлежащие указанным группам, но они выражены здесь значительно слабее, чем в битумоидах.

На основании данных ^1H ЯМР (см. рис. 1), оба битумоида состоят в основном из неразветвленных углеродных цепей (1,2 м. д.). Концевых метильных групп (0,9 м. д.) и разветвленных структур (1,7 м. д.) в них мало, ароматические протоны отсутствуют.

Состав углеводов

Хроматограмма парафинов битумоида А представлена на рис. 2. Они представлены *n*-парафинами $\text{C}_{14}\text{--}\text{C}_{33}$, отличающимися высоким содержанием гомологов, содержащих нечетное число атомов углерода (21, 23, 27). Эти парафины — хорошо сохранившиеся остатки восков наземных растений. Из числа изопреноидных углеводов в битумоиде присутствуют пристан ($i\text{C}_{19}$) и в большом количестве фитан ($i\text{C}_{20}$). Последнее обстоятельство указывает на восстановительные условия седиментогенеза [7].

Парафинов в битумоиде С мало. Из них присутствуют *n*-парафины $\text{C}_{13}\text{--}\text{C}_{28}$, а в наивысшей концентрации представлен парафин C_{19} . Средняя длина углеродной цепи парафина в битумоиде С короче, чем в битумоиде А. Такое явление наблюдается в большинстве горючих сланцев.

На рис. 2 представлена также хроматограмма смолы пиролиза дебитуминизированного сланца. Пиролиз проводился в стеклянной трубке, которую нагревали на пламени горелки. При термической деструкции керогена образуются *n*-углеводороды $\text{C}_9\text{--}\text{C}_{30}$, причем максимум здесь приходится на интервал $\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{22}$. В наивысшей концентрации присутствует ненасыщенный изопреноид $i\text{C}_{19}$. Этот углеводород часто встречается в продуктах пиролиза горючих сланцев [8], но, по нашим прежним данным [9], его главным источником является высокомолекулярная часть битумоида.

Состав кислот

На рис. 3 представлена хроматограмма кислот битумоида А. Состав кислот битумоида С аналогичен. Оба битумоида содержат жирные кислоты $\text{C}_{11}\text{--}\text{C}_{28}$, дикарбоксильные кислоты отсутствуют, изопреновых кислот относительно мало. В отличие от большинства других сланцев, где преобладают кислоты C_{16} и C_{18} , в данном случае в большом количестве содержатся кислоты C_{22} и C_{24} . Строгая генетическая связь между жирными кислотами и *n*-парафинами отсутствует.

Исследуемые битумоиды содержат высокомолекулярные кислоты, нерастворимые в воде и эфире. Для получения ориентировочных данных относительно их алифатической части был проведен их пиролиз. Хроматограмма смолы пиролиза дается на рис. 3, из которого видно, что в результате пиролиза кислот образовались *n*-алканы и *n*-алкены $\text{C}_7\text{--}\text{C}_{30}$, в интервале $\text{C}_{20}\text{--}\text{C}_{30}$ углеводороды с нечетным числом атомов углерода имеют повышенную концентрацию. Парафины и парафиновые цепи высокомолекулярной части битумоидов имеют похожий состав.

Некоторые выводы

В битумоиде, а также в керогене болгарского сланца месторождения Боров Дол много длинных, неразветвленных углеродных цепей, в кото-

рых преобладают нечетные гомологи. Это показывает, что при образовании сланца в исходном биологическом материале содержалось значительное количество наземных растений, детали строения которых хорошо сохранились и бактериальные процессы преобразования вещества растений протекали вяло.

Характерно, что в битумоиде содержится много изопренового углеводорода iC_{20} , в процессе пиролиза битумоида образуется много ненасыщенного iC_{19} и в составе высокомолекулярной части битумоида отсутствуют ациклические изопреновые структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каменев Б., Панов Г., Григоров Г. Геоложка характеристика на битуминозните скали от находищата Красава, Гурково и Боров Дол. — Нафтена и въглищна геология, 1977, № 7, с. 5—15.
2. Вычев В., Вычева А., Кабакчиева М., Петров Л. Сравнительный анализ битумолитов месторождений Красава, Мандра, Искра, Гурково, Боров Дол. — Нафтена и въглищна геология, 1977, № 7, с. 37—45.
3. Ангелова Г., Тоцев Д., Минкова В. Природа и състав на органичната маса на битуминозни скали от някоп находища в България. — Нафтена и въглищна геология, 1977, № 7, с. 53—60.
4. Развигорова М., Ангелова Г. Сравнителна характеристика на неутрални масла от полукоксоването на битуминозни скали от някоп находища в България. — Нафтена и въглищна геология, 1979, № 10, с. 25—31.
5. Klesment, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, v. 91, p. 705—713.
6. Johns, R. B., Onder, O. M. Biological diagenesis: dicarboxylic acids in recent sediments. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1975, v. 39, p. 129—136.
7. Bendoratis, J. G., Brown, C. L., Hepper, L. S. Isoprenoid hydrocarbons in petroleum. — Anal. Chem., 1962, v. 34, N 1, p. 49—53.
8. Larter, S. R., Solli, H., Douglas, A., De Lange, F., De Leeuw, J. W. Occurrence and significance of prist-1-ene in kerogen pyrolysates. — Nature, 1979, v. 279, N 5712, p. 405—408.
9. Клесмент И. Р. Новейшие достижения в области изучения органического вещества горючих сланцев. — Хим. тв. топл., 1978, № 4, с. 36—41.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
8/IX 1980

I. KLESMENT, Maret KUUSIK, Linda POBUL

BULGAARIA BOROV DOLI LEIUKOHA PÕLEVKIVI BITUMINOLOGILINE ISELOOMUSTUS

Uuritud põlevkivi sisaldab 22% orgaanilist ainet, sellest bitumoide A ja C vastavalt 2,1 ja 5,2%. *n*-paraafiinide C_{14} — C_{33} seas on rohkesti homolooge, mis sisaldavad paaritud arvu süsinikuaatomeid. Rasvhapetest on kõige kõrgema kontsentratsiooniga C_{22} ja C_{24} . On järeldatud, et põlevkivi bioloogilises lähteaines oli rohkesti maismaataimi, bakteriaalsete protsesside osa põlevkivi moodustumisel oli väike.

I. KLESMENT, Maret KUUSIK, Linda POBUL

BITUMINOUS CHARACTERIZATION OF THE BOROV DOL OIL SHALE (BULGARIA)

The oil shale contains 22% of organic matter, the concentration of bitumens A and C being 2.1 and 5.2%, respectively. Among *n*-paraffins, there are plenty of homologues of odd carbon number. Among fatty acids, C_{22} and C_{24} are of the highest concentration. In the biological source material of oil shale, land plants predominated; the role of bacterial processes in the oil shale formation was insignificant.