

Е. Б. БОНДАРЬ, И. Р. КЛЕСМЕНТ, М. Г. КУУЗИК

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ГЕНЕЗИСА ШУНГИТА

1. Состав битумоидов и продуктов термического растворения и гидрогенизации

Данные о значительном развитии жизни в протерозое и архее [1] обуславливают исключительный геохимический интерес к докембрийским отложениям углеродсодержащего вещества. Его часто очень высокие концентрации связывают с высокой биопродуктивностью преобладавших в то время прокариотических водных организмов и с широкой распространенностью в докембрии шельфовых зон, для которых характерны восстановительные фации и быстрое погружение осадков [2]. К наиболее мощным отложениям концентрированного фоссильного углерода докембрия относятся шунгиты Карелии, и их исследование представляет особый интерес.

Таблица 1

Характеристика продуктов обработки шунгита, %

Продукт	Выход		Элементный состав				Атомное отношение Н/С
	на шунгит	на ОВ	С	Н	N	O+S (по разности)	
Шунгит:							
исходный, обработанный НС1	—	—	91,8	1,3	1,0	5,9	0,17
без битумоида А	—	—	89,7	1,2	1,2	7,9	0,16
Битумоид:							
А	0,02	0,06	39,2	3,7	—	61,7	1,52
В	0,014	0,04	83,7	9,9	—	6,4	1,42
С	0,06	0,17	36,6	5,1	0,4	57,9*	1,72
Гидрогенизат	0,08	0,22	88,6	8,1	—	3,3	1,10
Остаток после гидрогенизации	—	—	97,3	1,5	Следы	1,2	0,18

* Преимущественно сера.

В настоящей работе исследовали третью разновидность шунгита (шунгит III) со следующей характеристикой, %: W^a 0,7, A^d 63,7, $(CO_2)_M^d$ отсутствует, S_i^d 1,1, органическое вещество (ОВ) 36,3. Состав минеральной части, по данным рентгендифрактометрии*, %: кварц 74,5, серицит 22,4, пирит 3,1.

* Исследован К. Р. Утсалом в кабинете минералогии ТГУ.

Образец шунгита отобран из карьера Зажогинского месторождения на п-ове Заонежский. Этот полуостров сложен образованиями заонежской свиты (нижний протерозой, людиковий, около 1,8 млрд. лет), геологически приуроченной к ядру Онежской мульды. Продуктивные пласты шунгитов с кварц-серицитовой минеральной частью на Зажогинском месторождении приурочены ко второй пачке верхней (осадочно-вулканогенной) подсвиты заонежской свиты [3].

Согласно геологическим данным [3], формирование пород этой подсвиты происходило под влиянием продуктов второй стадии формирования заонежского вулканизма, в условиях тектонической активности и периодических подводных излияний диабазовой магмы, в результате чего ОВ потеряло большую часть органических водорода, кислорода и азота (табл. 1), а песчано-глинистый материал перекристаллизовался в кварц. Процессы серицитизации также характерны для гидротермально измененных пород [4].

Таблица 2

Содержание микроэлементов в шунгите, г/т

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	
U	11	Ni	14,9	Zr	66	
V	180	Cr	100	Y	4,5	
Mo	15	Zn	80	Sr	2	
Cu	103	Th	5	Rb	26	
Co	15	Nb	5	Pb	0	
					Th/U	0,45

ОВ шунгитов заонежской свиты относят к первично-осадочному типу [5]. Для него характерны обогащенность микроэлементами (Mo, V, Ni, U) и низкое отношение Th/U (табл. 2), а также относительно высокое содержание диагенетического пирита (табл. 3). По химическому составу, числу и содержанию микроэлементов заонежские породы (людиковий) отличаются от подстилающих их пород (верхний ятулий) [3]: в них больше пирита, больше сумма окислов железа, Al_2O_3 и SiO_2 и сумма щелочей, появляется Na_2O (табл. 3). Эти отличия связывают с резкой сменой физико-химических условий осадконакопления — с формированием в заонежское время восстановительных условий, которые были вызваны резкой сменой тектонического режима, а возможно, и изменением состава земной атмосферы. Так, после возникновения у прокариотов фотосинтезирующего механизма, с середины архея началось накопление свободного кислорода в гидросфере. А приблизительно в то же время, с которого исчисляется абсолютный возраст шунгита, кислород начал накапливаться в атмосфере, хотя она еще не стала тогда аэробной.

Таблица 3

Химический состав минеральной части,
% на сухой шунгит

Компонент	Содержание	Компонент	Содержание	Компонент	Содержание	
SiO_2	54,42	MgO	0,30	MnO	0,01	
Al_2O_3	4,60	K_2O	1,55	P_2O_5	0,04	
Fe_3O_3	1,73	Na_2O	0,02			
CaO	0,30	TiO	0,28	П.п.п.*	36,75	
					Σ	100,00

* Потери при прокаливании.

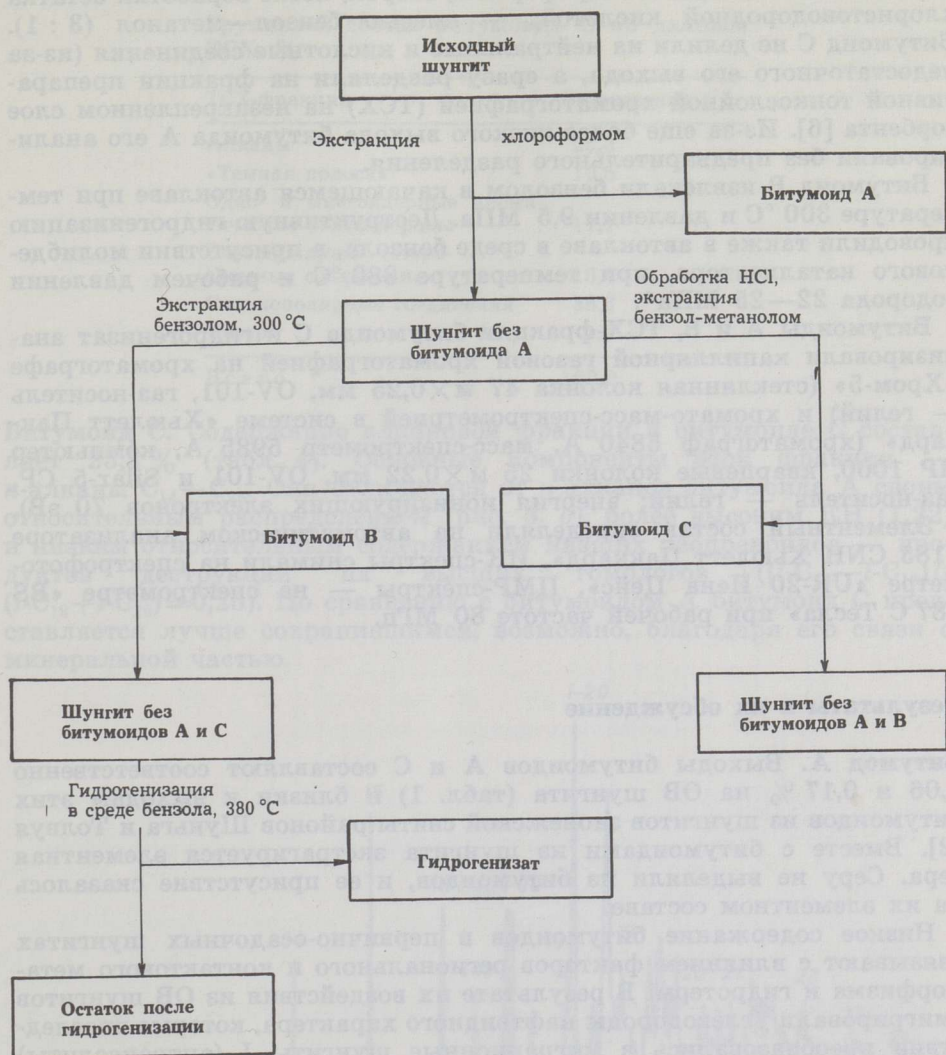


Рис. 1
Схема исследования шунгита

Шунгит исследовали по схеме, приведенной на рис. 1; выход продуктов и их элементный состав представлены в табл. 1. При измельчении и последующих операциях были приняты меры для избежания органического загрязнения шунгита и выделенных из него продуктов.

Битумоиды А и С выделяли последовательно в аппарате Сокслета, первый — экстракцией хлороформом, второй, после обработки остатка хлористоводородной кислотой, — смесью бензол—метанол (3 : 1). Битумоид С не делили на нейтральные и кислотные соединения (из-за недостаточного его выхода, а сразу разделяли на фракции препаративной тонкослойной хроматографией (ТСХ) на незакрепленном слое сорбента [6]. Из-за еще более низкого выхода битумоида А его анализировали без предварительного разделения.

Битумоид В извлекали бензолом в качающемся автоклаве при температуре 300 °С и давлении 9,5 МПа. Деструктивную гидрогенизацию проводили также в автоклаве в среде бензола, в присутствии молибденового катализатора, при температуре 380 °С и рабочем давлении водорода 22—25 МПа*.

Битумоиды А и В, ТСХ-фракции битумоида С и гидрогенизат анализировали капиллярной газовой хроматографией на хроматографе «Хром-5» (стеклянная колонка 47 м×0,25 мм, OV-101, газ-носитель — гелий) и хромато-масс-спектрометрией в системе «Хьюлетт Паккард» (хроматограф 5840 А, масс-спектрометр 5985 А, компьютер HP 1000, кварцевые колонки 25 м×0,22 мм, OV-101 и Silar-5 CP, газ-носитель — гелий; энергия ионизирующих электронов 70 эВ).

Элементный состав определяли на автоматическом анализаторе «185 CNH Хьюлетт Паккард», ИК-спектры снимали на спектрофотометре «UR-20 Йена Цейс», ПМР-спектры — на спектрометре «BS 487 С Тесла» при рабочей частоте 80 МГц.

Результаты и их обсуждение

Битумод А. Выходы битумоидов А и С составляют соответственно 0,06 и 0,17 % на ОВ шунгита (табл. 1) и близки к выходам этих битумоидов из шунгитов заонежской свиты районов Шуньга и Толвуя [2]. Вместе с битумоидами из шунгита экстрагируется элементная сера. Серу не выделяли из битумоидов, и ее присутствие сказалось на их элементном составе.

Низкое содержание битумоидов в первично-осадочных шунгитах связывают с влиянием факторов регионального и контактового метаморфизма и гидротерм. В результате их воздействия из ОВ шунгитов эмигрировали углеводороды нафтоидного характера, которые впоследствии преобразовались в миграционные шунгиты I (антраксолиты) [5].

Относительное распределение *n*-алканов C₁₂—C₂₄ — основных компонентов битумоида А — унимодальное, с максимумом у C₁₅ (рисунки 2 и 3, а). Коэффициент нечетности (КН) *n*-алканов — 1,17. Такое распределение *n*-алканов битумоида А характерно для катагенетически очень зрелых нефтематеринских пород [7]. Отношение суммы низших изопреноидов *i*-C₁₄—*i*-C₁₈ к сумме содержания пристана и фитана (*i*-C₁₉—*i*-C₂₀), равное 1,06, также характерно для катагенетически зрелого ОВ, как и отношение (*i*-C₁₉+*i*-C₂₀)/(*n*-C₁₇+*n*-C₁₈), равное 1,46. Преобладание фитана над пристаном (*i*-C₁₉/*i*-C₂₀=0,81) характеризует восстановительные условия осадконакопления.

* Автоклавные работы выполнены А. Янусом.

Поиском по характеристическим ионам с m/z 74 и 87 в метилированном битумоиде А в следовых количествах идентифицированы жирные кислоты (по содержанию выделяются C_{16} и C_{18}), а по ионам с m/z 77, 91, 105 и по молекулярным ионам — ароматические углеводороды с молекулярной массой не выше 228, то есть содержащие не более четырех конденсированных бензольных ядер. Их содержание, по сравнению с содержанием в *n*-алканах, также следовое.

Таблица 4

Групповой состав битумоида С по данным ТСХ, %

ТСХ-фракция	Содержание
Алканы	25,3
«Темная полоса»	10,5
Одно- и многоядерные ароматические углеводороды	11,1
Слабополярные гетероатомные соединения	13,6
Сильнополярные соединения	38,3
Потери	1,2
Всего	100,0

Битумоид С. Содержание алкановой фракции в битумоиде С составляет 25,3 % (табл. 4). Основные компоненты этой фракции — *n*-алканы C_{14} — C_{26} . Они отличаются от *n*-алканов битумоида А своим относительным распределением (рис. 3, б), более высоким КН (1,22) и низким относительным содержанием низших изопреноидов — продуктов деструкции их высших гомологов ($(i-C_{14}-i-C_{18})/(i-C_{19}+i-C_{20})=0,25$). По сравнению с битумоидом А битумоид С представляется лучше сохранившимся, возможно, благодаря его связи с минеральной частью.



Рис. 2
Капиллярная хроматограмма битумоида А. Пики *n*-алканов обозначены числом атомов углерода в молекуле, пики изопреноидов — аналогичным числом с индексом *i*

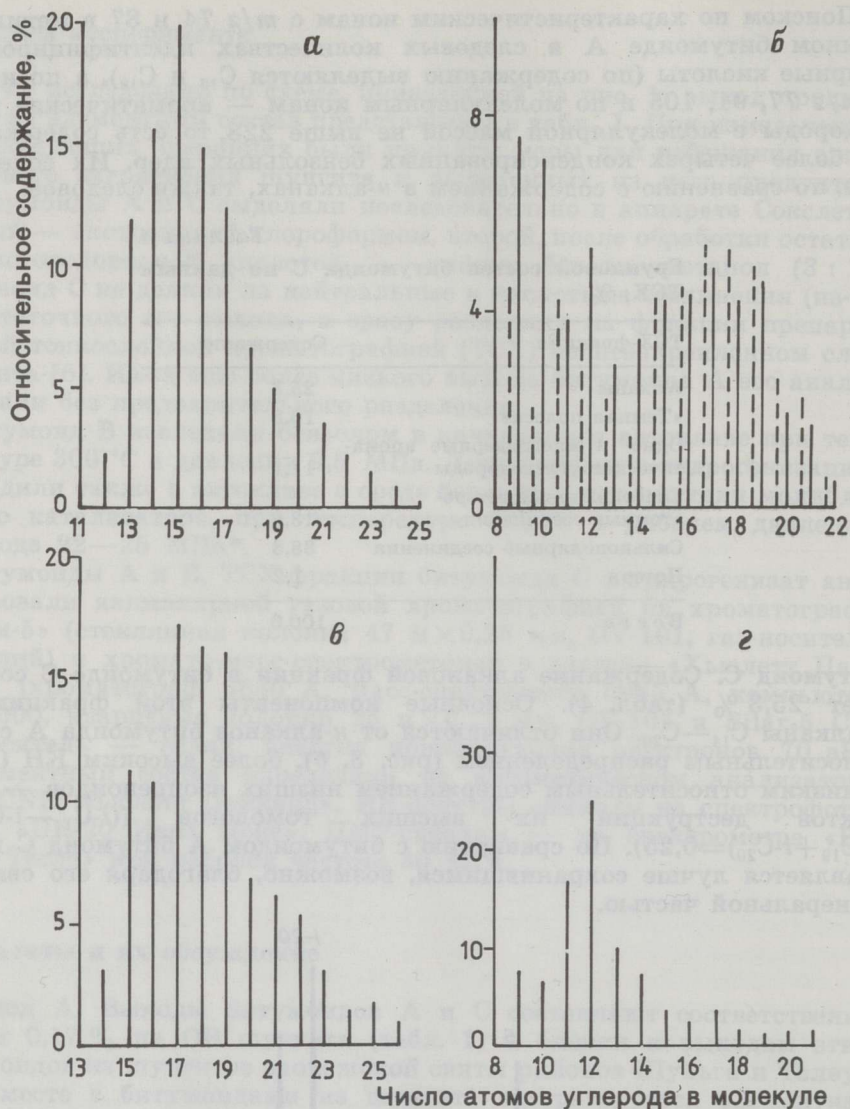


Рис. 3
Относительное распределение *n*-алканов в битумоидах А (а), В (б) и С (в) и в гидрогенизате (г) и *n*-алкен-1 в битумоиде В (б, штриховая линия)

Для исследования состава кислот битумоида С их переводили в метиловые эфиры — раствором диазометана в диэтиловом эфире метилировали наиболее полярную фракцию ТСХ, которая составляет 38,3 % от битумоида С (табл. 4). Идентифицированы жирные кислоты C_9 — C_{24} , в составе которых преобладают гомологи C_9 — C_{18} , а содержание кислот C_{19} — C_{24} составляет около 2 %. В относительном распределении кислот преобладают «четные» гомологи, максимум содержания приходится на $C_{16:0}$, $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$ и $C_{18:3}$ (рисунки 4 и 5) — кислоты, наиболее характерные для липидов низших водных организмов. В составе кислот в небольших количествах сохранились и бактериальные «биологические метки» — изо- и антеизокислоты C_{15} и C_{17} .

Обнаружение в древних седиментах таких реакционноспособных соединений, как ненасыщенные кислоты, — факт необычный, хотя уже не исключительный: они были найдены нами в битумоиде С из нижнеордовикского диктионемового сланца [8], а при изучении

состава кислот битумоидов современных отложений ОВ — сапропеля оз. Лахепера [9] нами выяснено, что ненасыщенные кислоты включаются в состав битумоида С уже на ранних этапах осадконакопления, прочно связываясь в составе органоминерального комплекса, и высвобождаются только после обработки осадка (или сланца) хлористоводородной кислотой. Сохранность биогенных кислот в битумоиде С, вероятнее всего, обусловлена тем, что, будучи связанными в виде комплексов с минералами, эти кислоты теряют свою реакционную активность, что предохраняет их от бактериальной деградации и катагенетических превращений, так как эти комплексы термически более стабильны, чем свободные кислоты или липиды.

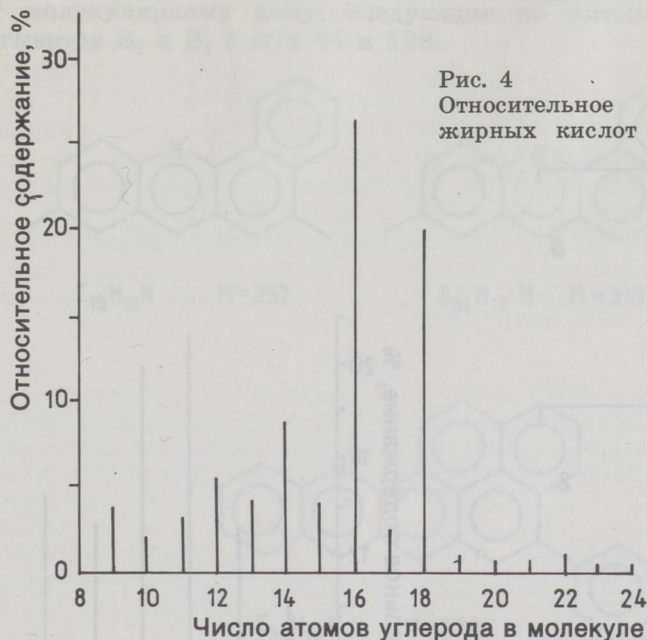


Рис. 4
Относительное распределение жирных кислот в битумоиде С

В суммарной ТСХ-фракции ароматических соединений битумоида С содержатся как моно-, так и полициклические ароматические углеводороды. Первые представлены *n*-алкилбензолами C_{14} — C_{20} (заместители C_8 — C_{14}). В их относительном распределении преобладают *n*-алкилбензолы с 10, 11 и 13 атомами углерода в боковой цепи (рис. 6). Конденсированные ароматические углеводороды содержат незначительное количество метилзамещенных нафталинов, а в основном — фенантрен и антрацен, пирен и флуорантен, хризен, триофенилен, бензатрацен и нафтацен. Углеводородов с молекулярной массой выше 228, то есть содержащих более четырех бензольных ядер, не найдено. Тем, что в составе ароматических углеводородов битумоидов преобладают конденсированные соединения с тремя и четырьмя бензольными ядрами, шунгит отличается от изученных нами ранее малообразованных горючих сланцев равно как и от катагенетически преобразованного верхнетутогчанского горючего сланца (стадия Г), в битумоидах которого преобладают менее конденсированные углеводороды — метилпроизводные нафталина [10].

В масс-фрагментограмме малополярной фракции битумоида С по иону с m/z 58, характерному для алифатических кетонов, интенсивность пиков этих ионов очень слабая — кетонов практически нет. Из других соединений в этой фракции идентифицированы (с коэффициентом достоверности $\sim 0,7$ [11]) гетероциклические азотсодержащие

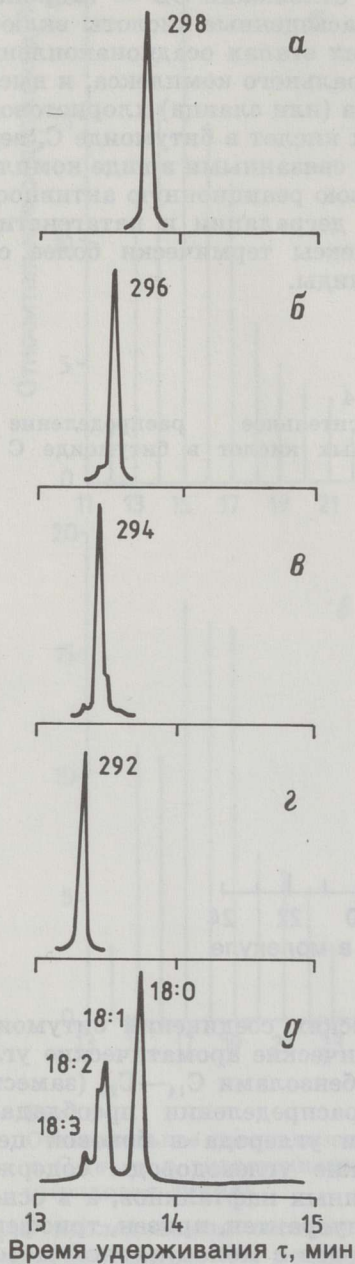


Рис. 5
Идентификация метиловых эфиров кислот C_{18} по молекулярным ионам (а—г) и фрагмент хроматограммы по полному ионному току (ПИТ — д) метилированной сильнополярной ТСХ-фракции битумоида С

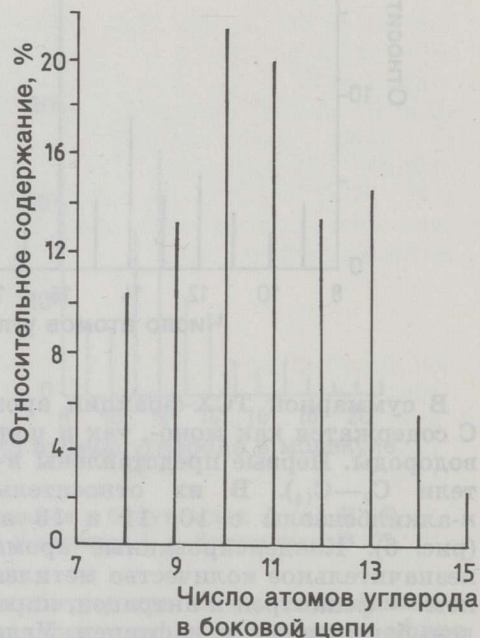


Рис. 6
Относительное распределение *n*-алкилбензолов в битумоиде С

соединения ряда акридина. Для их масс-спектров характерны базовые пики молекулярных ионов и следующие по интенсивности пики ионов $[M-28]^+$, образующихся при отрыве $(HCN+H)$, характерном для фрагментации акридинов [12]. Эти соединения с M 257, 319 и 379 имеют

брутто-формулы $C_{19}H_{15}N$, $C_{24}H_{17}N$ и $C_{29}H_{17}N$ (рис. 7). Акридин и его производные найдены в каменноугольном дегте и в высококипящих ($>500^\circ C$) нефтяных фракциях [13]. Они относятся к азотистым основаниям, извлекаемым кислотной экстракцией, поэтому их присутствие в битумоиде С вполне закономерно.

Как было отмечено выше, в битумоидах шунгита содержится элементная сера. При разделении битумоида С методом ТСХ на пластинке была зафиксирована промежуточная фракция (между ароматическими и алифатическими углеводородами), темная в УФ-свете. Основным компонентом этой фракции (так наз. «темной полосы») является элементная сера S_8 с $M = 256$, молекула которой имеет структуру восьмичленного цикла. Базовый пик в ее масс-спектре принадлежит молекулярному иону, следующие по интенсивности — пики фрагментов S_2 и S_4 с m/z 64 и 128.

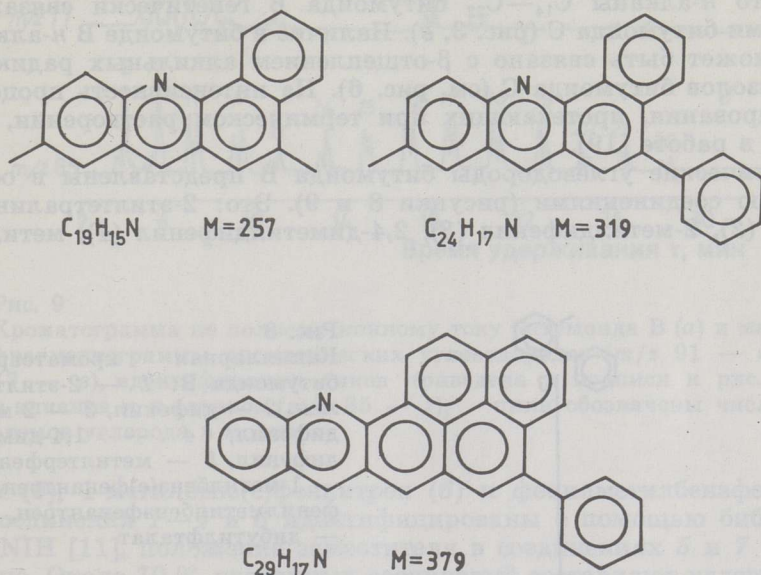


Рис. 7
Вероятные структуры азотистых оснований битумоида С

Кроме кислот, присутствующих в свободном виде в самой полярной ТСХ-фракции битумоида С, в менее полярных фракциях идентифицированы метиловые эфиры (МЭ) кислот $C_{12}-C_{18}$ (фракции не были предварительно метилированы). Относительное распределение этих МЭ аналогично распределению свободных кислот диапазона $C_{12}-C_{18}$ (см. рис. 4). Выделение МЭ кислот при экстрагировании битумоида С, вероятнее всего, связано с переэтерификацией липидов исходных биопродукторов ОВ шунгита, сохранившихся благодаря их связи с минеральной частью [14]. Сохранность биогенного ОВ в докембрийских осадочных породах Карелии подтверждается и наличием в них аминокислот и углеводов, причем, например, набор «связанных» аминокислот, выделяющихся при кислотном гидролизе пород, более широк, чем набор «свободных» [15].

Битумоид В. Под битумоидов В понимают экстракт, извлекаемый из каустобиолита при повышенном давлении, которое обуславливает увеличение выхода растворимых веществ. В свое время выделение битумоида В бензолом при температуре $250^\circ C$ и выше и при различном давлении использовалось при изучении структуры углей [16]. При экстрагировании битумоида В происходит частичная термическая деполимеризация ОВ.

Основными компонентами битумоида В шунгита являются ароматические углеводороды (рисунки 8 и 9). Алифатических углеводородов около 3%. Это *n*-алканы и *n*-алкены-1 C_9-C_{22} . Начиная с C_{15} *n*-алкены-1 преобладают над *n*-алканами (рис. 3, б). Преимущественное образование *n*-алкенов-1 при термическом растворении в бензоле при 300 °С характерно, например, для диктионемового сланца [17], в то время как из кукурсита образуются в основном *n*-алкены с двойной связью в середине цепи [18]. В условиях очень низкого содержания водорода в ОВ шунгита, при его первичной деструкции происходит β -отщепление *n*-алкановых цепей от макромолекулы ОВ с образованием *n*-алкенов-1.

n-Алканы битумоида В имеют бимодальное распределение на две группы: C_9-C_{12} и $C_{14}-C_{22}$ (рис. 3, б). Битумоид С не был экстрагирован перед выделением битумоида В (см. рис. 1), и совершенно очевидно, что *n*-алканы $C_{14}-C_{22}$ битумоида В генетически связаны с *n*-алканами битумоида С (рис. 3, в). Наличие в битумоиде В *n*-алканов C_9-C_{12} может быть связано с β -отщеплением алкильных радикалов алкилбензолов битумоида С (см. рис. 6). На интенсивность процессов dealкилирования, протекающих при термическом растворении, указывается в работе [19].

Ароматические углеводороды битумоида В представлены в основном семью соединениями (рисунки 8 и 9). Это: 2-этилтетралин (1), дифенил (2), 2-метилдифенил (3), 2,4-диметилдифенил (4), метилтерфенил (5), 1-метилбенз(с)фенантрен, 7 — фенилметилбензфенантрен, ДБФ — дибутилфталат

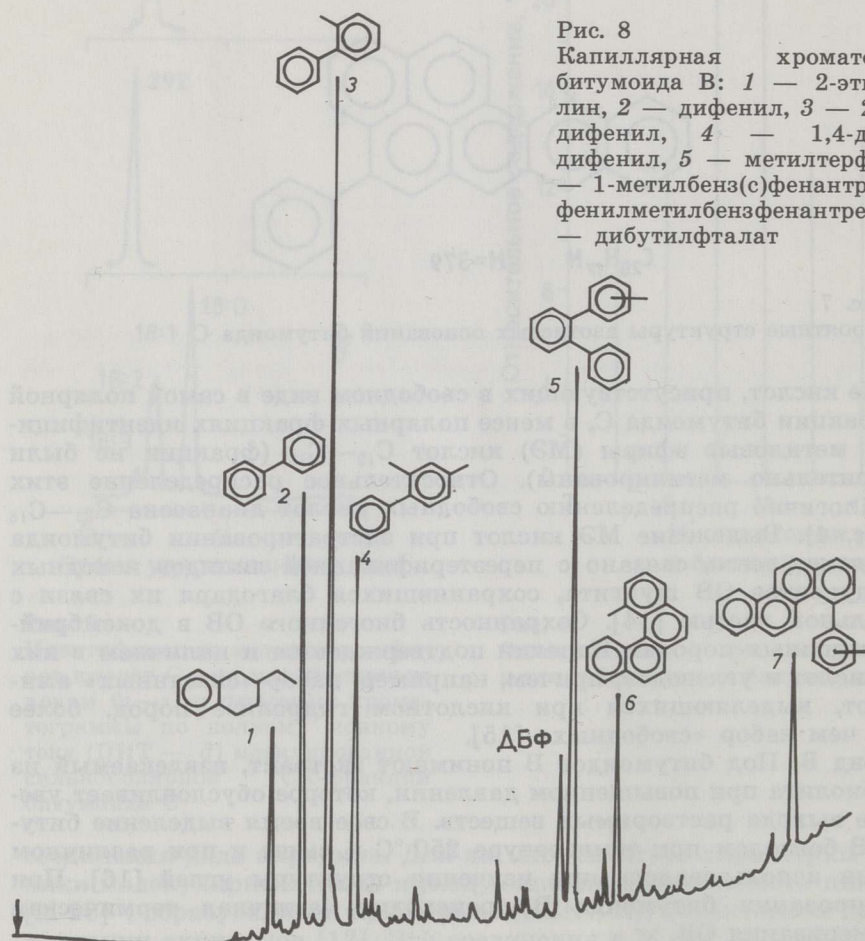


Рис. 8
Капиллярная хроматограмма битумоида В: 1 — 2-этилтетралин, 2 — дифенил, 3 — 2-метилдифенил, 4 — 1,4-диметилдифенил, 5 — метилтерфенил, 6 — 1-метилбенз(с)фенантрен, 7 — фенилметилбензфенантрен, ДБФ — дибутилфталат

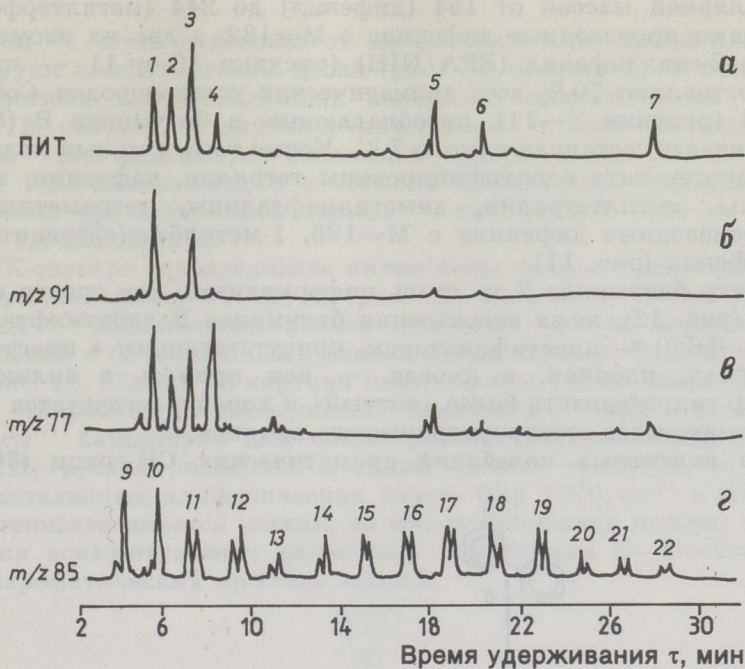


Рис. 9

Хроматограмма по полному ионному току битумоида В (а) и масс-фрагментогаммы ароматических углеводородов (m/z 91 — б и 77 — в), идентификация пиков приведена в подписи к рис. 8, *n*-алканов и *n*-алкенов (m/z 85 — г), пики обозначены числом атомов углерода в молекуле

фенил (5), 1-метилбенз(с)фенантрен (6) и фенилметилбензфенантрен (7). Соединения 1—4 и 6 идентифицированы с помощью библиотеки ЕРА/NIH [11], положение заместителя в соединениях 5 и 7 не установлено. Около 70 % указанных соединений составляют углеводороды с изолированными бензольными ядрами. Для их масс-спектров, наряду с интенсивными пиками молекулярных ионов, характерны пики иона с m/z 77 (незамещенное бензольное кольцо) (рис. 9). Для масс-спектров этилтетралина, метил- и диметилдифенила характерен и пик иона с m/z 91 (замещение в бензольном кольце). При фрагментации этилтетралина этот ион образуется при β -расщеплении нафтенового кольца, а в случае 2,4-диметилдифенила — при преобладающем отрыве метильного радикала (ион $[M-15]^+$) и отрыве незамещенного бензольного кольца.

Высокая интенсивность пика иона с m/z 77 в масс-спектрах метилтерфенила и фенилметилбензфенантрена указывает на преобладающий отрыв бензольного кольца. Наличие пика иона с m/z 91 связано с метилзамещением в одном из бензольных колец метилтерфенила.

Кроме основных перечисленных соединений, составляющих около 93 %, в битумоиде В в малых количествах содержатся фенилциклогексан, метилфлуорен, производные дифенила с $M=182$, триметилдифенил, тетраметилдифенил и нафтилметилфенил.

Гидрогенизат. Основными компонентами гидрогенизата, как и битумоида В, являются ароматические углеводороды (рисунки 10 и 11). Содержание *n*-алканов C_9-C_{21} около 3 %, максимум приходится на C_{12} .

Ароматические углеводороды гидрогенизата практически целиком представлены соединениями с изолированными бензольными ядрами

с молекулярной массой от 154 (дифенил) до 244 (метилтерфенил). Преобладают производные дифенила с $M=182$, а два их изомера — 3-этил- и 2-этилдифенил (ЕРА/НИН) (рисунки 10 и 11 — пики 6 и 7) — составляют 70 % всех ароматических углеводородов. Соединения 1—4 (рисунки 8—11), преобладающие в битумоиде В (59 %), в гидрогенизате составляют около 7 %. Кроме того, в малых количествах в гидрогенизате идентифицированы тетралин, нафталин, метилнафталины, метилтетралин, диметилнафталины, тетраметилтетралины, производные дифенила с $M=196$, 1-метилбенз(с)фенантрен и метилтерфенил (рис. 11).

ИК-спектр битумоида В не столь информативен, как спектр гидрогенизата (рис. 12), из-за загрязнения битумоида В дибутилфталатом (рис. 8 — ДБФ) — пластификатором, присутствующим в пластмассовых пробках, пленках, а иногда — как примесь в силикагеле. ИК-спектр гидрогенизата более «чистый» и хорошо согласуется с данными хромато-масс-спектрометрического анализа.

Полосы валентных колебаний ароматических СН-групп (3070 и

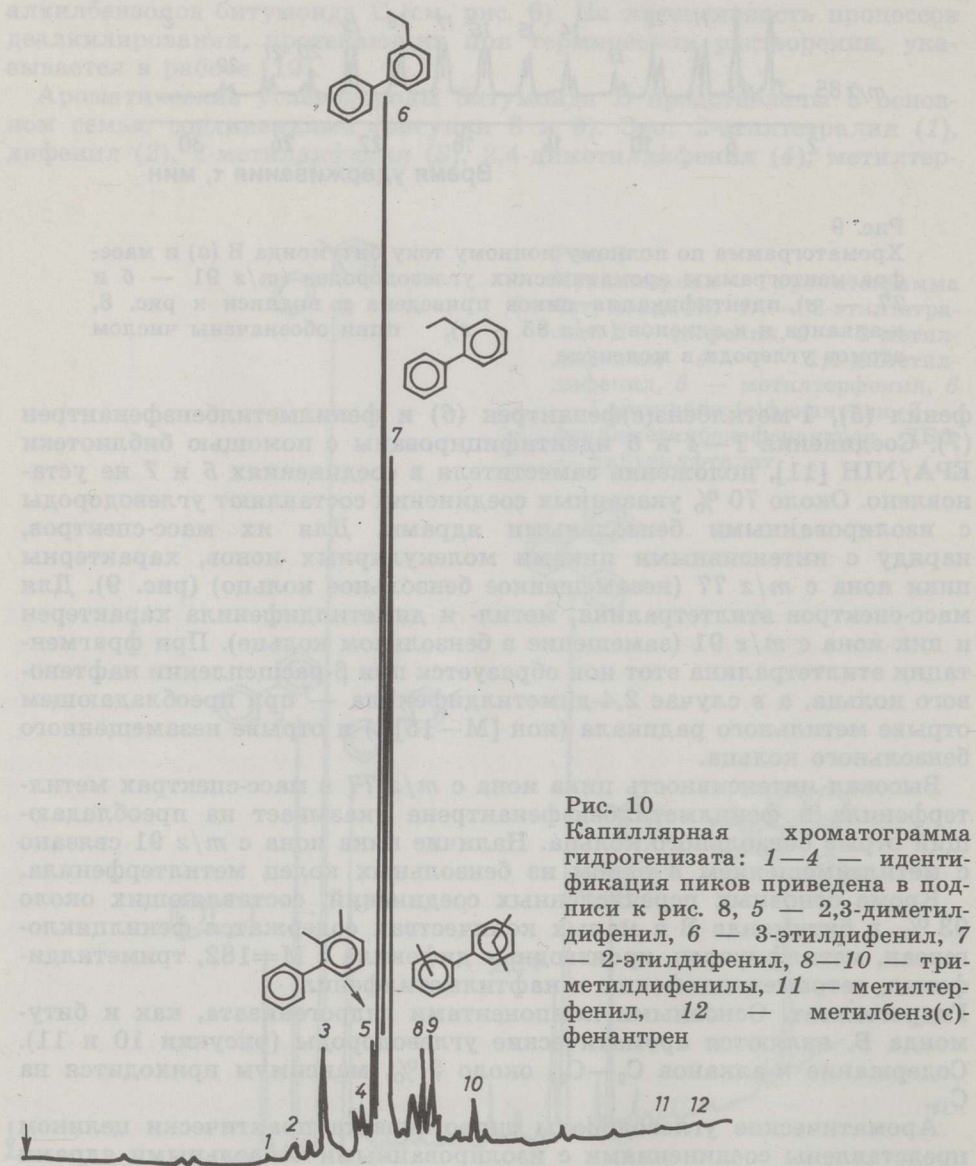


Рис. 10
Капиллярная хроматограмма гидрогенизата: 1—4 — идентификация пиков приведена в подписи к рис. 8, 5 — 2,3-диметилдифенил, 6 — 3-этилдифенил, 7 — 2-этилдифенил, 8—10 — триметилдифенилы, 11 — метилтерфенил, 12 — метилбенз(с)-фенантрен

3030 см^{-1}) четко отделены от полос валентных колебаний CH_3 - и CH_2 -групп алифатических цепей (рис. 12, область 2). В области внеплоскостных деформационных колебаний ароматических CH -групп (рис. 12, область 6) наиболее интенсивны полосы поглощения при 735 см^{-1} (1,2-замещенное бензольное кольцо) и при 700 см^{-1} (моно-, 1,3- и 1,2,3-замещение), а в области плоскостных деформационных колебаний ароматического кольца — при 1030 и 1080 см^{-1} (моно-, 1,2- и 1,3-замещение).

В ИК-спектре гидрогенизата интенсивны полосы валентных колебаний ароматических CH -групп (рис. 12, область 4), в частности при 1600 см^{-1} . Интенсивная полоса при этой частоте характерна для соединений с сопряженными бензольными ядрами. В области обертонов (рис. 12, область 3) картина недостаточно четкая из-за наложения полос по-разному замещенных бензольных ядер. Полоса при 1375 см^{-1} характерна для симметричных деформационных колебаний CH_3 -группы, связанной с одним атомом углерода, то есть для неразветвленных алифатических цепей. При 1270 см^{-1} в ИК-спектре гидрогенизата имеется четкая, но малоинтенсивная полоса, соответствующая асимметричным валентным колебаниям C—O—C -группы в алкилароматических простых эфирах.

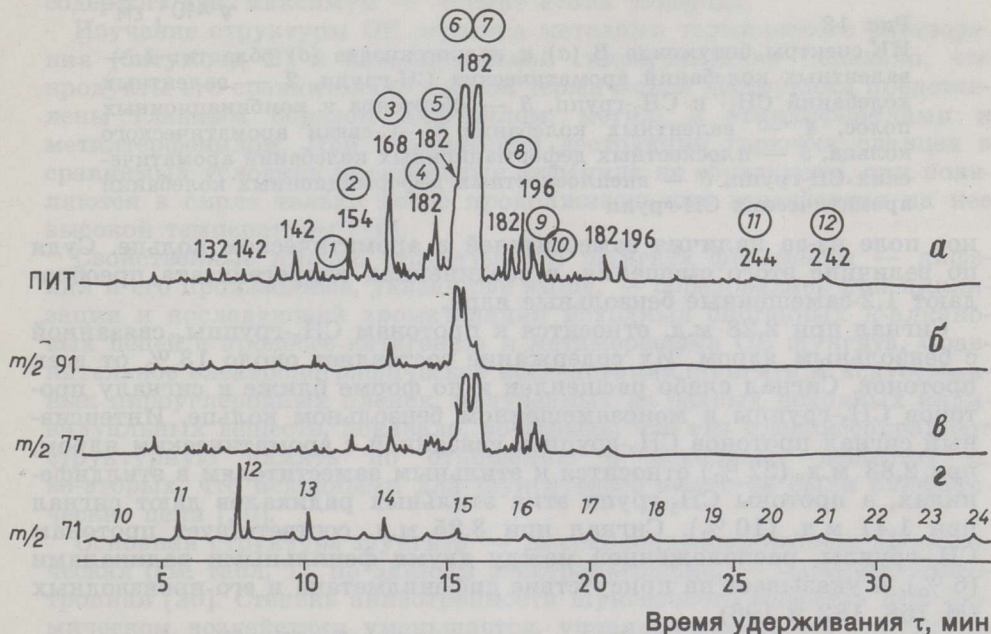


Рис. 11

Хроматограмма по полному ионному току гидрогенизата (а) и масс-фрагментограммы ароматических углеводородов (m/z 91 — б, 77 — в) и n -алканов (m/z 71 — г). Пики обозначены молекулярными массами соответствующих соединений. Идентификация пиков 1—12 (а — в кружках) приведена в подписи к рис. 10, n -алканы обозначены числом атомов углерода в молекуле

Битумоид В и гидрогенизат исследовали и спектроскопией протонного магнитного резонанса (ПМР). Расшифровке ПМР-спектра битумоида В мешает присутствие в нем дибутилфталата — очень интенсивные сигналы протонов алифатических спиртовых радикалов в сложноэфирных группах. В ПМР-спектрах гидрогенизата (рис. 13) сигналы ароматических протонов составляют 45 % сигналов всех протонов. Пик протонов ароматического кольца в спектре (7,1 м.д.) смещен по сравнению с пиком протонов бензола (7,27 м.д.) в более силь-

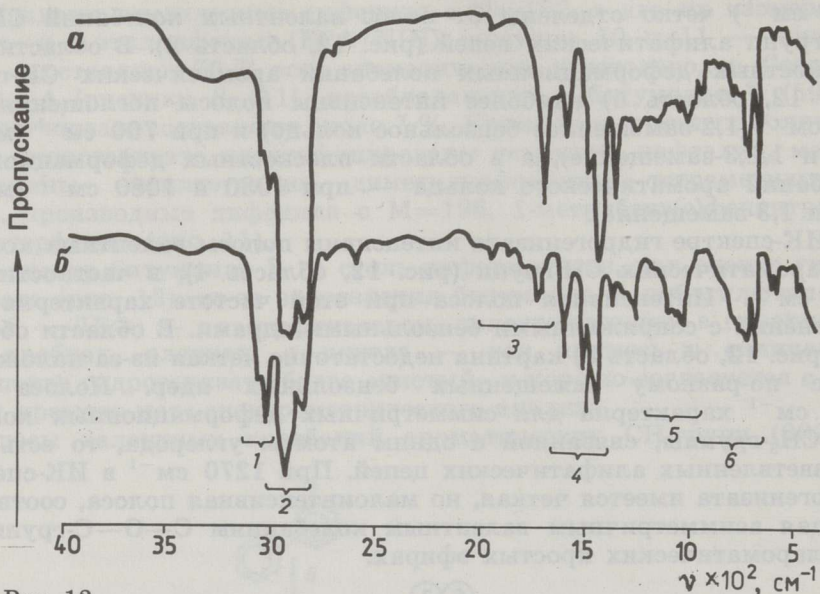


Рис. 12

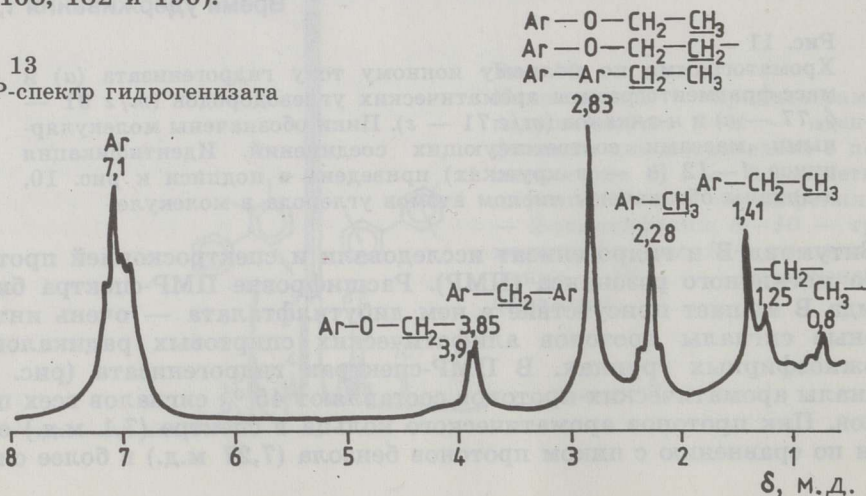
ИК-спектры битумоида В (а) и гидрогенизата (б) области: 1 — валентных колебаний ароматических СН-групп, 2 — валентных колебаний СН₃- и СН₂-групп, 3 — оборотов и комбинационных полос, 4 — валентных колебаний С—С-связи ароматического кольца, 5 — плоскостных деформационных колебаний ароматических СН-групп, 6 — внеплоскостных деформационных колебаний ароматических СН-групп

ное поле из-за наличия заместителей в ароматическом кольце. Судя по величине этого смещения, в соединениях гидрогенизата преобладают 1,2-замещенные бензольные ядра.

Сигнал при 2,28 м.д. относится к протонам СН₃-группы, связанной с бензольным ядром. Их содержание составляет около 13 % от всех протонов. Сигнал слабо расщеплен и по форме ближе к сигналу протонов СН₃-группы в монозамещенном бензольном кольце. Интенсивный сигнал протонов СН₂-группы, связанной с ароматическим ядром, при 2,83 м.д. (22 %) относится к этильным заместителям в этилдифенилах, а протоны СН₃-групп этих этильных радикалов дают сигнал при 1,41 м.д. (10 %). Сигнал при 3,85 м.д. соответствует протонам СН₂-группы, расположенной между двумя фенильными радикалами (6 %), и указывает на присутствие дифенилметана и его производных (М 168, 182 и 196).

Рис. 13

ПМР-спектр гидрогенизата



Сигналы протонов алифатических CH_3 - и CH_2 -групп (0,8 и 1,25 м.д.) малоинтенсивны (4 %) вследствие низкого содержания в соединениях гидрогенизата алифатических цепей.

Количественный расчет ПМР-спектра гидрогенизата дает более высокое содержание протонов в CH_2 -группах, связанных с ароматическим ядром (2,83 м.д.), чем это возможно для этилдифенилов — основных компонентов гидрогенизата. К наиболее вероятным соединениям, содержащим, как и этилдифенилы, в своей структуре алифатическую CH_2 -группу, следует отнести простые арилалкилэферы. В ИК-спектре гидрогенизата присутствуют полосы поглощения C—O—C -групп этих соединений при 1270 см^{-1} (рис. 12), а в ПМР-спектре при 3,9 м.д. имеется сигнал протонов CH_2 -группы, связанной через кислород с бензольным ядром (рис. 13). С удалением от ароматического кольца CH_2 -группы алкильного радикала простого эфира все меньше дезэкранируются атомом кислорода, пики сигналов их протонов сдвигаются в область более сильного поля, и при 2,83 м.д. следует ожидать сигналов протонов $\beta\text{—CH}_2$ - или CH_3 -групп арилалкилэфиров. Судя по характеру ПМР-спектра гидрогенизата и учитывая низкое содержание в нем алифатических протонов, можно полагать, что алкильные радикалы в простых арилалкилэфирах содержат два, максимум — четыре атома углерода.

Изучение структуры ОВ шунгита методами термического растворения (битумоид В) и каталитической гидрогенизации показало, что продукты его сравнительно мягкой термической деструкции представлены главным образом дифенилом, метил- и этилдифенилами и метилтерфенилом. При термической деструкции горючих сланцев в сравнимых условиях производные дифенила не образуются, они появляются в смоле только после продолжительного воздействия на нее высокой температуры [19].

Свойственные именно структуре ОВ шунгита фрагменты — дифенил и его производные, указанные выше, — образовались при циклизации и последующей ароматизации исходных биогенных *n*-алкановых цепей в процессе катагенеза и метаморфизма ОВ шунгита. Сравнительное электронографическое исследование шунгита и искусственных пироуглеродных пленок, полученных из разных исходных индивидуальных веществ, показало, во-первых, что эти пленки сохраняют структурную память по отношению к исходному веществу и, во-вторых, что исходными для шунгитового вещества были алифатические цепи [20].

Основная структура шунгита — высококонденсированная ароматическая (см. табл. 1), по данным электронографии, — частично-анизотропная [20]. Степень анизотропности шунгитового вещества при термическом воздействии уменьшается, упорядоченность его структуры возрастает [20]. Вероятно, это происходит в результате отщепления от нее тех же фрагментов, которые идентифицированы в битумоиде В и гидрогенизате. Это производные дифенила, в подавляющем большинстве которых бензольное ядро замещено в *орто*-положении к связи C—C между ядрами. Введение заместителей в это положение выводит молекулу дифенила из копланарности, и отщепление таких некопланарных фрагментов приводит к упорядочиванию структуры шунгита.

Основные выводы

1. Несмотря на глубокую преобразованность ОВ шунгита его битумоид С, благодаря связи с минеральной составляющей, сравнительно хорошо сохранился, и изучение его состава на молекулярном уровне дает ценную геохимическую информацию.

2. Использование термического растворения (битумоид В) и каталитической гидрогенизации как методов исследования структуры и генезиса глубокопреобразованного ископаемого ОВ позволило, в дополнение к результатам традиционного анализа битумоидов [21], получить новые данные о структуре ОВ шунгита и других высокометаморфизованных осадочных пород [22].

3. Результаты исследования шунгита показали, что его ОВ сформировалось из алифатических соединений, биопродуцентами которых были низшие водные организмы.

Авторы благодарят В. И. Горлова за предоставление образца шунгита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тимофеев В. В., Герман Т. Н., Гниловская М. Б. Докембрийская биота Евразии // Междунар. геол. конгр., XXVI сессия: Докл. сов. геологов: Докембрий. М., 1980. С. 170—177.
2. Мишунина З. А., Корсакова А. Г. Геохимия керогена графитоидных и шунгитовых сланцев и карбонатов протерозоя Южной Карелии // Сов. геология. 1977. № 3. С. 40—54.
3. Геология шунгитоносных вулканогенно-осадочных образований протерозоя Карелии. — Петрозаводск, 1982.
4. Бетехтин А. Г. Минералогия. — М., 1950.
5. Горлов В. И., Филиппов М. М. Сравнительное геохимическое исследование шунгитоносных пород протерозоя Южной Карелии с первично-осадочным и переотложенным шунгитовым веществом // 2-е Всесоюз. совещ. по геохимии углерода: Тез. докл. М., 1986. С. 253—254.
6. Klesment I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations // J. Chromatogr. 1974. V. 91. N 2. P. 705—713.
7. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. — М., 1982.
8. Бондарь Е., Вески Р. Ненасыщенные жирные кислоты в битумоиде ордовикского диктионемового горячего сланца // Изв. АН ЭССР. Хим. 1980. Т. 29. № 4. С. 251—255.
9. Бондарь Е., Палу В., Вески Р. Об изменении состава органических кислот битумоидов А и С сапропеля озера Лахепера в зависимости от глубины // Изв. АН ЭССР. Хим. 1982. Т. 31. № 3. С. 181—192.
10. Бондарь Е. Б., Куузик М. Г. Исследование горючих сланцев Верхнетунчанского месторождения. 1. Общая характеристика и состав битумоидов // Горючие сланцы. 1986. Т. 3. № 3. С. 256—269.
11. Heller S. R., Milne G. W. A. EPA/NIH mass spectral data base. — Washington, 1978.
12. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрия в органической химии. — Л., 1972.
13. Камьянов В. Ф., Аксенов В. С., Титов В. И. Гетероатомные компоненты нефтей. — Новосибирск, 1983.
14. Weiss A. Organic derivatives of clay minerals, zeolites, and related minerals // Organic geochemistry: Methods and results. 1969. P. 737—781.
15. Сергиенко И. З., Вологдин А. Г., Егоров И. А., Бобылева М. И. Открытие аминокислот и сахаров в породах докембрия Карелии // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1972. С. 202—206.
16. Киблер М. В. Действие растворителей на угли // Химия твердого топлива; Кн. 1. М., 1951. С. 145—267.
17. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Низкотемпературное разложение органического вещества горючих сланцев в присутствии растворителей. 2. Диктионемовые сланцы // Изв. АН ЭССР. Хим. 1982. Т. 31. № 2. С. 103—108.
18. Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К. Низкотемпературное разложение органического вещества горючих сланцев в присутствии растворителей. 1. Кукерситовые сланцы // Изв. АН ЭССР. Хим. 1982. Т. 31. № 1. С. 17—24.

19. Салусте С., Клесмент И., Воль-Эпштейн А. Б., Шпильберг М. Б. Характеристика жидких продуктов термического растворения эстонских кукерситовых сланцев и высокосернистых сланцев Саратовской и Оренбургской областей // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 1. С. 91—98.
20. Ковалевский В. В. Электронографическое исследование шунгитов: Автореф. дис... канд. геол. наук. М., 1986.
21. Клесмент И. Комплексная схема исследования органического вещества горючих сланцев // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 1. С. 58—68.
22. Сумберг А. И., Янус А. Х., Дробот Д. И. и др. Алифатические структуры в древних сланцах (на примере рифейских углистых сланцев Прибайкалья) // Горючие сланцы (в печати).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Представил К. Э. Уров
Поступила в редакцию
6.05.1987

E. B. BONDAR, I. R. KLESMENT, M. G. KUUSIK

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND GENESIS OF SHUNGITE

1. THE COMPOSITION OF EXTRACTS AND THERMAL DISSOLUTION AND HYDROGENATION PRODUCTS

The sample of shungite III (organic content 36.3 %) from Zazhogino deposit of Karelian has been subjected to investigation. The mineral matter of the sample contains 74.5 % of quartz, 22.4 % of sericite and 3.1 % of pyrite. The composition of extracts and products of thermal dissolution and catalytic hydrogenation has been studied by using computerized GC-MS, IR and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy.

The composition of extractable *n*-alkanes with a maximum C_{15} content is characteristic of organic matter with a high degree of maturity. Bound *n*-alkanes and fatty acids seems to be more well preserved. The composition of the latter is characteristic of procaryotic water organisms: $\text{C}_{16:0}$ and $\text{C}_{18:0}$ homologues predominate, $\text{C}_{18:1}$, $\text{C}_{18:2}$ and $\text{C}_{18:3}$ also present. The thermal dissolution and hydrogenation products have almost completely been represented by diphenyl and its derivatives as a result of cyclization and subsequent aromatization of aliphatic chains during the catagenesis and metamorphism of shungite.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn