

А. И. СУМБЕРГ, К. Э. УРОВ

**СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
ЯРЕНГСКОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА КОМИ АССР**

На территории Коми АССР выделяются три сланценосных района: Ижемский, Сысольский и Яренгский; в последнем отложения нижне-волжского яруса верхней юры, к которым приурочены основные запасы горючих сланцев, распространены на площади около 10 тыс. км² [1, 2]. По запасам (9,2 млрд т, данные [2]) и качеству сланцев Чим-Лоптюгское месторождение Яренгского района рассматривается как одно из первоочередных для освоения [3]. При этом лучшим по качеству является пласт II со средним значением зольности 40,7% [4]. Яренгский сланец содержит органическое вещество (ОВ) сапропелево-гумусового типа [4], накопление которого происходило в заливах моря [1], причем, судя по площади распространения отложений, впадина в зоне шельфа была значительной. Сланец отличается повышенным содержанием серы, входящей в основном в состав керогена, что характерно для тех сланцев региона, в которых содержание ОВ достаточно высокое [4].

Выход и состав битумоидов

Показатель	Битумоид	
	А	С
Выход битумоида, %:		
на сухой сланец	0,35	1,64
на органическое вещество	0,46	2,17
Элементный состав, %:		
С	76,5	66,9
Н	10,1	7,8
N	Следы	1,4
S	} 13,4	5,2
O _d		18,7
Атомное отношение Н/С	1,58	1,40
Групповой химический состав, %:		
Углеводороды:		
неароматические	9,6	2,5
ароматические:		
однойдерные	3,4	0,7
конденсированные	3,5	1,3
Нейтральные гетероатомные соединения	35,4	25,3
Кислотные соединения*	48,1	70,2
В том числе эфирорастворимые	26,3	10,2

* Элементный состав высокомолекулярных кислот битумоида С, %: С 62,3, Н 6,7, N 2,1, O+S 28,9; атомное отношение Н/С 1,29.

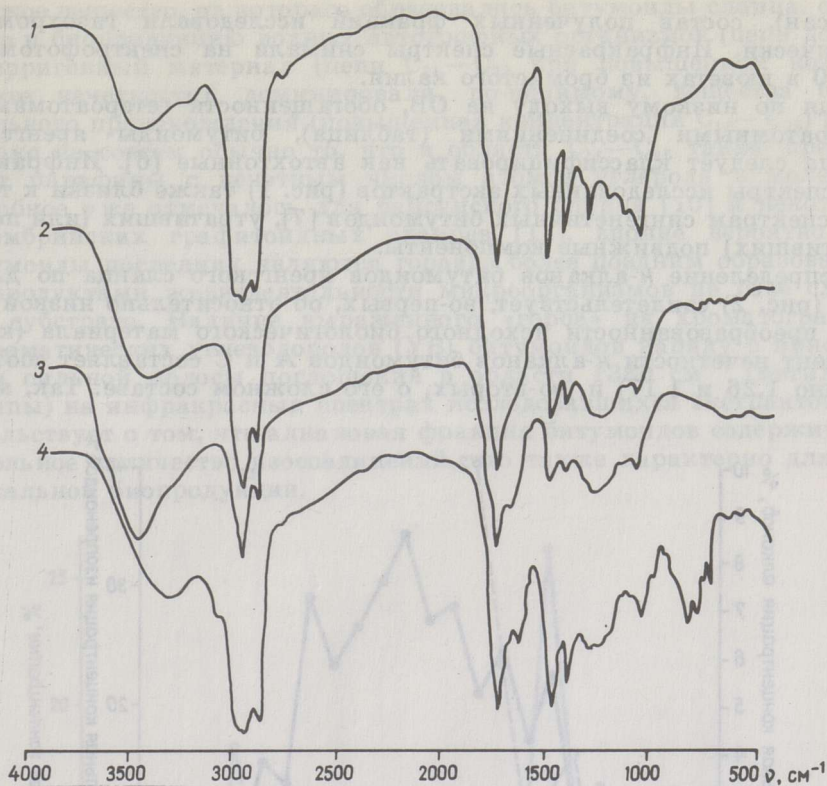


Рис. 1
ИК-спектры битумоидов А (1) и С (2), высокомолекулярных нерастворимых в эфире кислот битумоида С (3) и смолы полукоксования (4)

В настоящей работе исследовали образец сланца, отобранный Вычегодской геологопоисковой партией Полярно-Уральского производственного геологоразведочного объединения из шурфа № 362 Яренгского участка с глубины 4,05—4,7 м. Сланец в образце слоистый, темного серо-коричневого цвета. Результаты технического анализа, %: W^a 5,6, A^d 22,4, $(CO_2)_M^d$ 1,6, условная органическая масса 76,0. Сланец содержит 7,9 % серы в расчете на сухое вещество: органической 4,2, пиритной 2,8, сульфатной 0,8, элементной 0,1 %. Элементный состав ОВ, %: С 70,4, Н 7,9, S 5,5, N 1,5, O_d 14,7; эмпирическая формула в расчете на 100 атомов углерода $C_{100}H_{135}O_{16}S_3N_2$. По сравнению с ОВ кашпирского сланца ($C_{100}H_{141}O_{15}S_6N_2$, данные [5]), для ОВ яренгского сланца характерны меньшая величина атомного отношения Н/С и вдвое меньшее содержание серы; основной гетероэлемент в обоих случаях — кислород.

Битумоид А экстрагировали из сланца хлороформом в аппарате Сокслета. Остаток высушивали, обрабатывали 10 %-ной соляной кислотой, затем смесью бензол—метанол в соотношении 3 : 1 извлекали битумоид С. Кислотную часть битумоидов выделяли кипячением с 0,5 н. раствором гидроокиси калия в этиловом спирте. Дебитуминированный сланец полукоксовали согласно ГОСТ 3168-66, из полученной смолы выделяли фенолы 10 %-ным водным раствором гидроокиси натрия. Нейтральную часть битумоидов и смолы полукоксования разделяли на концентраты групповых компонентов методом препаративной тонкослойной хроматографии на силикагеле L (элюент —

n-гексан), состав полученных фракций исследовали газохроматографически. Инфракрасные спектры снимали на спектрофотометре UR-10 в кюветах из бромистого калия.

Судя по низкому выходу на ОВ, обогащенности гетероатомами и гетероатомными соединениями (таблица), битумоиды яренгского сланца следует классифицировать как автохтонные [6]. Инфракрасные спектры исследованных экстрактов (рис. 1) также близки к типовым спектрам сингенетичных битумоидов [7], утративших (или почти утративших) подвижные компоненты.

Распределение *n*-алканов битумоидов яренгского сланца по длине цепи (рис. 2) свидетельствует, во-первых, об относительно низкой степени преобразованности исходного биологического материала (коэффициент нечетности *n*-алканов битумоидов А и С составляет соответственно 1,26 и 1,17) и, во-вторых, о его сложном составе. Так, мате-

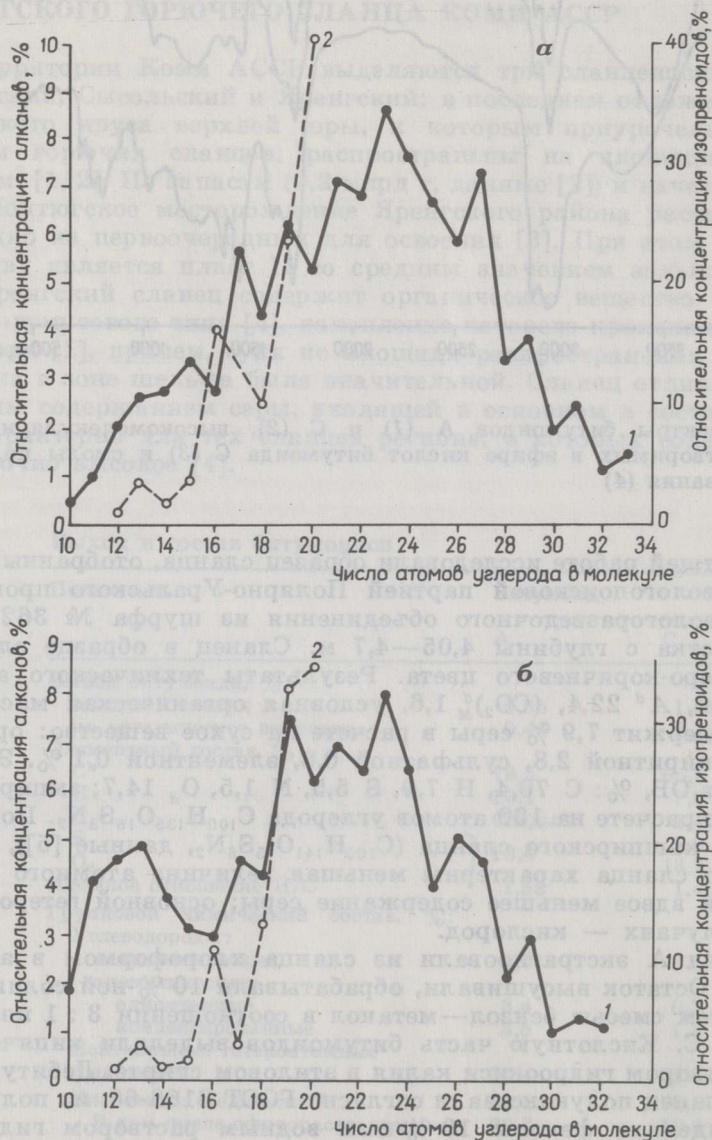


Рис. 2

Распределение по длине цепи *n*-алканов (1) и изопреноидных углеводов (2) битумоидов А (а) и С (б)

ринское вещество, из которого образовались битумоиды сланца, содержало и биопродукцию водных автотрофных организмов (цепи до C_{17}), и терригенный материал (цепи $C_{25}-C_{33}$ при повышенном коэффициенте нечетности), доминировали, по-видимому, вещества бактериального происхождения (повышенная концентрация $C_{18}-C_{25}$) [8, 9]. Однако не совсем обычно то, что в области $C_{18}-C_{25}$ также преобладают парафины с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Подобное уже отмечалось для байсунского сланца [10] и некоторых докембрийских графитоидных сланцев [11], вполне вероятно, что битумоиды последних являются гораздо более поздним образованием — продуктами жизнедеятельности микроорганизмов на базе сланца как субстрата. Наличие выраженного «горба» на хроматограммах неароматических углеводородов (УВ) битумоидов наряду с присутствием сильной полосы поглощения в области 1380 см^{-1} (метильные группы) на инфракрасных спектрах исследовавшихся экстрактов свидетельствует о том, что алкановая фракция битумоидов содержит значительное количество изо соединений, что также характерно для бактериальной биопродукции.

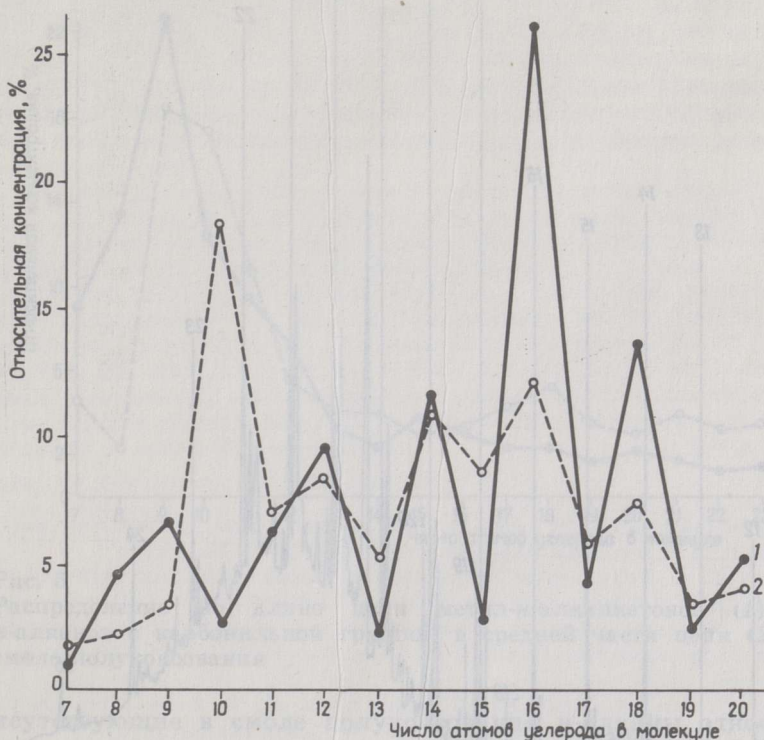


Рис. 3
Распределение по длине цепи насыщенных монокарбоновых кислот нормального строения битумоидов А (1) и С (2)

В обоих битумоидах концентрация регулярных изопреноидных алканов составляет в области $C_{10}-C_{20}$ 61 % от содержания соответствующих *n*-алканов. Фитан преобладает над пристаном — признак низкой степени деградированности этой группы соединений. Алифатические кетоны нормального строения сконцентрированы в основном в битумоиде А. Идентифицированы метил-*n*-алкилкетоны C_8-C_{30} и *n*-алканоны с карбонильной группой в середине цепи C_9-C_{23} ; распределение последних по длине цепи такое же, как у *n*-алканов. Соедине-

ния с нечетным числом атомов углерода в молекуле явно преобладают в симметричных и близких к ним кетонах (коэффициент нечетности 1,6).

В составе насыщенных жирных кислот, наоборот, превалируют соединения с четным числом атомов углерода (рис. 3), что характерно для кислот битумоидов большей части сланцев. По сравнению с монокарбонными, насыщенных алифатических дикарбонных кислот мало (идентифицированы C_9-C_{13}).

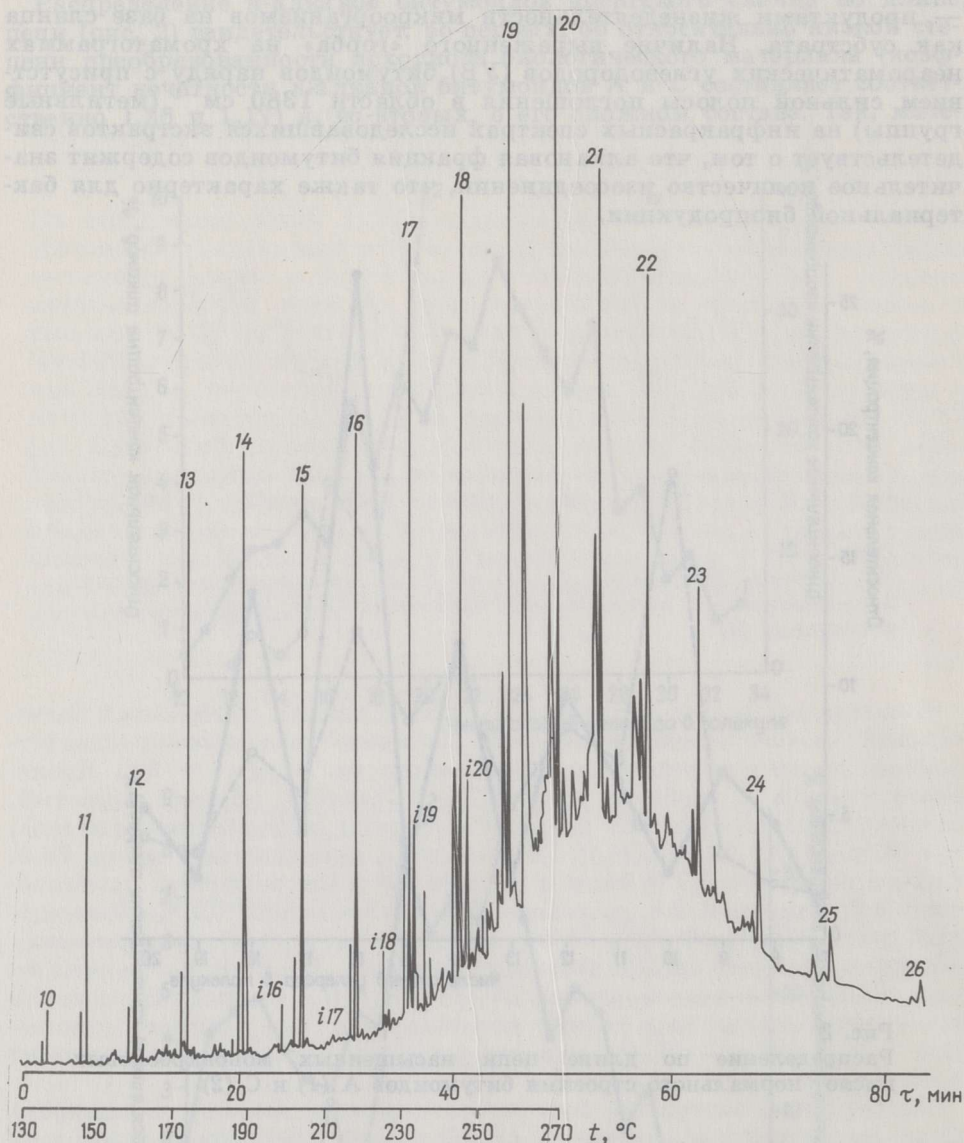


Рис. 4

Хроматограмма алифатических углеводородов смолы полукоксования яренгского сланца. Цифры указывают число атомов углерода в молекулах *n*-алкана (10—26) и изопреноидного углеводорода (i16—i20). Колонка: *l* 50 м, \varnothing 0,25 мм, OV-101, скорость нагрева 3 °C/мин

Выход продуктов полукоксования, % на сухой сланец (в скобках — на ОВ): смола 32,6 (37,5), полукокк 43,2 (34,6), вода разложения 7,3 (8,4), газ и потери (по разности) 16,9 (19,5). Относительно высокий выход газообразных продуктов и пирогенетической воды в расчете на ОВ, очевидно, связан с его обогащенностью гетероатомами. По выходу смолы в расчете на ОВ, равно как и по ряду других признаков, яренгский сланец сходен с кашпирским [5]. Групповой химический состав* смолы полукоксования (по основному типу соединений, не содержащих серу), %: неароматические УВ 9,0, одноядерные ароматические УВ 2,6, конденсированные ароматические УВ 36,8, нейтральные гетероатомные соединения 44,4, фенолы 7,2. Элементный состав смолы, %: С 76,9, Н 8,4, S 8,1, N 0,9, O_d 5,7. Смола высокоароматизирована, что выражается также в низком значении атомного отношения Н/С (1,31) и наличии в инфракрасном спектре (см. рис. 1) интенсивных полос поглощения ароматическими структурами (700—900, 1100, 1600 и 3080 см⁻¹). Другой особенностью смолы из яренгского сланца является очень высокое содержание серы, которое заметно превышает ее содержание в исходном керогене.

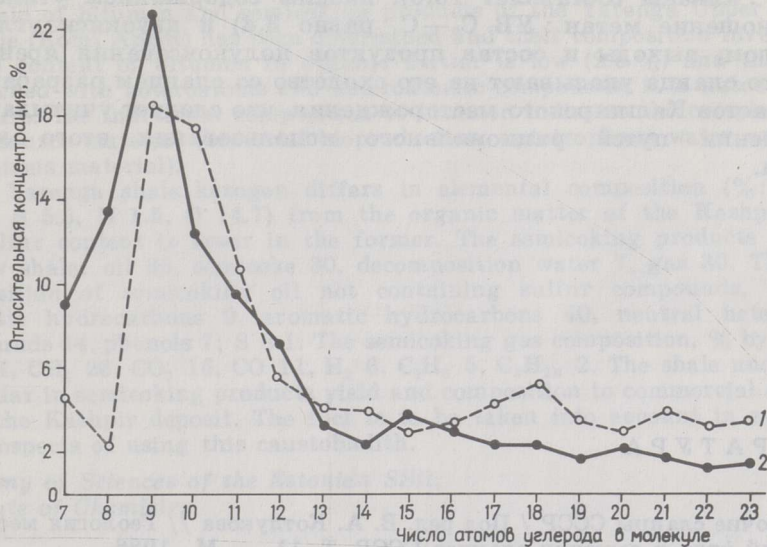


Рис. 5

Распределение по длине цепи метил-*n*-алкилкетонов (1) и *n*-алканов с карбонильной группой в средней части цепи (2) в смоле полукоксования

Присутствующие в смоле полукоксования *n*-алканы относительно равномерно распределены по длине цепи (рис. 4) при коэффициенте нечетности около единицы, низших алканов (до C₁₇ включительно) примерно 60 % от всех *n*-алканов. Поскольку в составе алифатических соединений смолы полукоксования отражается строение боковых цепей макромолекулы керогена, можно заключить, что, в отличие от битумоидов, большая часть алифатических цепей нерастворимой части ОВ яренгского сланца восходит к первичной водной биопродукции. Фракция неароматических УВ содержит как *n*-алканы, так и небольшие количества *n*-1-алкенов и изопреноидных УВ (в области C₁₀—C₂₀ их содержание составляет соответственно 24 и 9 % от *n*-алканов). Пристана и фитана примерно поровну.

* Данные приблизительны, так как во фракциях ароматических УВ концентрируются также сернистые соединения [12].

Одноядерные ароматические УВ смолы полукоксования яренгского сланца представлены несколькими гомологическими рядами. Среди алкилпроизводных бензола (установлено присутствие C_9-C_{23}), как и среди алифатических УВ, преобладают соединения с длиной цепи до C_{17} . То же относится к насыщенным алифатическим кетонам нормального строения (рис. 5), что свидетельствует об общих предшественниках этих групп соединений. Конденсированные ароматические УВ — один из основных групповых компонентов исследованной смолы — имеют обычный для сланцевых смол состав, где доминируют простейшие представители этой группы соединений: метил- и диметилпроизводные нафталина, флуорен. Характерный для большей части сланцевых смол состав имеют также фенолы смолы полукоксования яренгского сланца: собственно фенол, крезолы, ксиленолы, 1- и 2-нафтолы и их метилпроизводные.

Газообразные продукты полукоксования в пересчете на безвоздушный газ, объемная доля, %: CO_2 15,6, CO 10,6, H_2 6,2, H_2S 34,0, CH_4 26,0, C_2H_6 4,5, C_3H_8 0,3; C_4H_{10} 0,7, C_2H_4 0,6, C_3H_6 1,0, C_4H_8 0,5. Газ отличается высокой степенью предельности УВ (отношение алканы : алкены составляет 15,0), низким содержанием «тяжелых» УВ (отношение метан : УВ C_2-C_4 равно 3,4) и двуокиси углерода.

В целом, выходы и состав продуктов полукоксования яренгского горючего сланца указывают на его сходство со сланцем разрабатываемых пластов Кашпирского месторождения, что следует учитывать при определении путей рационального использования этого каустобиолита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горючие сланцы СССР / Под ред. В. А. Котлукова // Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 11. — М., 1986.
2. Зытнер И. Я. Результаты геологоразведочных работ на горючие сланцы в Коми АССР и направление работ в XI пятилетке // Тезисы докладов секции геологии угля, горючих сланцев и торфа Научно-технического совета М-ва геологии СССР, 15—17 июля 1982. — Кохтла-Ярве, 1982. С. 81—83.
3. Дедеев В. А., Анисимов Ю. А., Васильева Л. Ф. и др. Прогноз сланцевости Европейского Севера СССР. — Сыктывкар, 1981.
4. Калинин Ю. И., Птушко А. И., Орел В. Г., Гусева А. К. Характеристика химического состава и свойств горючих сланцев Коми АССР // Тр. Коми фил. АН СССР. 1984. № 23. С. 111—118.
5. Уров К. Э., Клесмент И. Р., Риккен Ю. Т., Мяги Э. Э. Об органическом веществе горючего сланца Кашпирского месторождения // Химия тв. топлива. 1976. № 2. С. 63—69.
6. Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. — Л., 1962.
7. Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. — Л., 1969.
8. Тиссо В., Вельте Д. Образование и распространение нефти. — М., 1981.
9. Уров К. Э. О составе и генетических типах алифатических структур в органическом веществе горючих сланцев // Седикахиты на разных этапах литогенеза. — М., 1982. С. 153—158.
10. Гуляева Н. Д., Арефьев О. А., Петров Ал. А. Закономерности распределения нормальных и изопреноидных алканов в горючих сланцах // Химия тв. топлива. 1977. № 6. С. 25—31.

11. Уров К., Высоцкая В., Дробот Д. Исследование органического вещества бывших горючих сланцев (древние графитоидные сланцы Восточной Сибири) // Изв. АН ЭССР. Хим. 1985. Т. 34. № 2. С. 77—84.
12. Салусте С., Клесмент И. Анализ смолы лабораторного полукоксования горючего сланца Чаганского месторождения // Там же. 1981. Т. 30. № 4. С. 249—257.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин*

Поступила в редакцию
11.09.1986

A. I. SUMBERG, K. E. UROV

THE COMPOSITION OF ORGANIC MATTER OF THE YARENGA OIL SHALE (KOMI ASSR)

The yield of bitumen and semicoking products of the Yarenga Upper Jurassic oil shale (Komi ASSR) has been determined and their composition investigated. As the content of bitumen in organic matter is low (2.6 %) and the former is enriched with heteroatoms and heteroatomic compounds, it is autochthonous in nature. The individual composition of bitumen indicates the complex nature of its source material (bacterial bioproduction, autotrophous water organisms, terrigenous material).

The Yarenga shale kerogen differs in elemental composition (%: C 70.4, H 7.9, S 5.5, N 1.5, O 14.7) from the organic matter of the Kashpir shale: the sulfur content is lower in the former. The semicoking products yield, % on raw shale: oil 33, semicoke 30, decomposition water 7, gas 30. The group composition of semicoking oil not containing sulfur compounds, %: non-aromatic hydrocarbons 9, aromatic hydrocarbons 40, neutral heteroatomic compounds 44, phenols 7; S 8.1. The semicoking gas composition, % by volume: H₂S 34, CH₄ 26, CO₂ 16, CO 11, H₂ 6, C₂H₆ 5, C_nH_{2n} 2. The shale under study is similar in semicoking products yield and composition to commercial oil shales from the Kashpir deposit. The fact is to be taken into account in evaluating the prospects of using this caustobiolith.

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