

Н. В. БОДОЕВ, С. В. ДЕНИСОВ, Е. В. САБЕЛЕВА,
Д. Ф. КУШНАРЕВ

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕВОНСКИХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ КУЗНЕЦКОГО БАСЕЙНА

Барзасский липтобиолит (барзасит) и дмитриевские горючие сланцы (далее — сланец), накопление исходного материала которых происходило в девонский период, являются наиболее древними горючими ископаемыми Кузнецкого бассейна. Несмотря на одинаковый возраст и близость географического положения месторождений барзасит и сланец существенно отличаются друг от друга. В данной работе проанализированы различия в составе барзасита и сланца и предпринята попытка соотнести их с условиями первоначального накопления органической массы.

1-таблица 1

1-таблиц 1

Характеристика барзасита и дмитриевских горючих сланцев
(через косую черту — данные анализа соответствующего битумоида), %

Characteristics of Barzas coal and Dmitriev oil shales
(analysis data on the corresponding bitumen are under the line), %

Показатель	Уголь, плитчатая разновидность	Сланец (необогащенный)
Технический анализ:		
A^d	32,0	10,0
W^a	1,1	1,1
\sqrt{da}	02,0	00,0
Элементный анализ на da :		
C	83,1/80,4	12,3/80,0
H	8,3/8,0	10,3/11,0
N	0,0/—	0,9/—
S	0,0/11,1	0,3/1,9
O (по разности)	0,9/—	10,2/—
$N + S + O$	0,0/11,1	11,2/1,9

Были исследованы представительные пробы угля и сланца, характеристики которых (табл. 1) хорошо согласуются с результатами, приведенными в [1, 2].

Судя по ИК-спектрам (рис. 1б), минеральная часть барзасита образована различными силикатными соединениями глинистых отложений [3] (полосы поглощения при 695, 770, 790, 920, 1000, 1085, 1170 и 3625 см^{-1}). Аналогичные компоненты наблюдаются в ИК-спектре глины (рис. 1а), отобранной под пластом угля. Минеральная часть

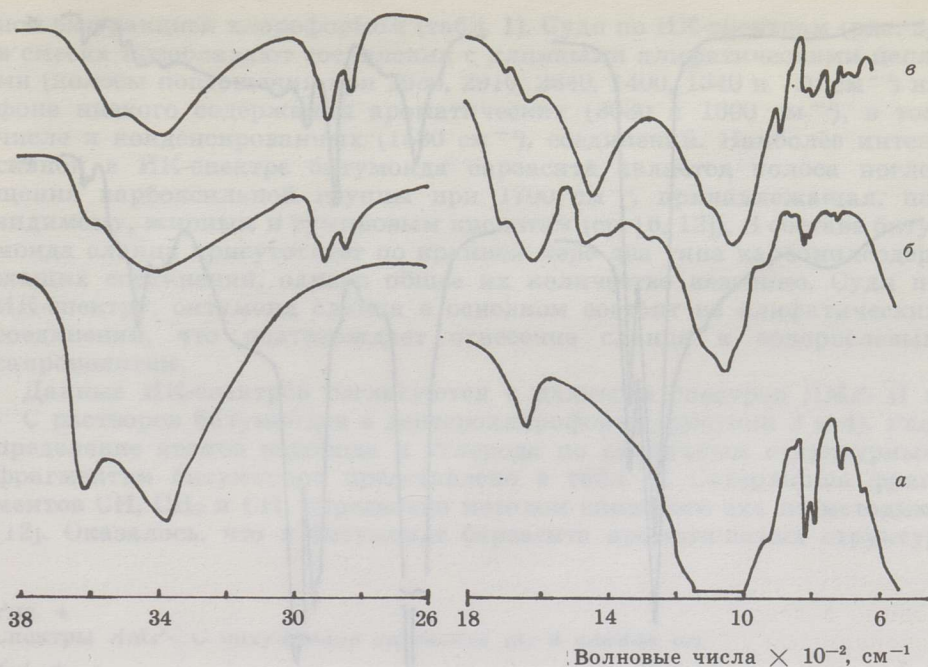


Рис. 1

ИК-спектры подстилающей глины Барзасского месторождения (а), барзасского липтобиолита (б) и дмитриевских горючих сланцев (в)

Fig. 1

I.r. spectra of the underlying clay from the Barzas coal field (a), Barzas liptobiolith (b) and Dmitriev oil shales (c)

сланца (рис. 1в) наряду с силикатами содержит кальцит (715 см^{-1}) и доломит (730 см^{-1}) [3]. Полосы при 875 , 1435 и 3550 см^{-1} соответствуют различным колебаниям иона CO_3^{2-} [4]. Отсутствие карбонатов в составе минеральной части барзасита подтверждено сравнением ИК-спектров и данных элементного анализа о содержании углерода в исходном и обработанном соляной кислотой угле. Наличие аутигенных минералов (кальцит и доломит) указывает на автохтонное происхождение сланца и возможное бактериальное разложение его органического вещества (ОВ) [5]. Присутствие обломочного материала в барзасите подтверждает высказанные в [6, 7] предположения об автохтонно-аллохтонном характере накопления.

ОВ горючих ископаемых соответствуют полосы поглощения при 2920 и 2860 см^{-1} (валентные колебания CH_3 - и CH_2 -групп алифатических и алициклических соединений), 1580 — 1725 (валентные колебания различных карбонильных и карбоксильных групп) и 1380 — 1430 см^{-1} (деформационные колебания CH_3 - и CH_2 -групп) [8, 9]. В поглощение в области 1600 см^{-1} могут вносить вклад валентные колебания сопряженных $\text{C}=\text{C}$ связей ароматических соединений [10], а также деформационные колебания OH -групп воды в КВг [9]. Широкая интенсивная полоса с максимумом при 3450 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями OH -групп [9].

Соотношение сигналов в ИК-спектрах (рис. 1б, 1в) указывает на алифатическую природу ОВ сланца и значительное участие ароматических фрагментов в органической массе барзасита.

Битумоиды горючих ископаемых несут значительную информацию о генезисе ОВ [11]. Битумоиды барзасита и сланца выделены холод-

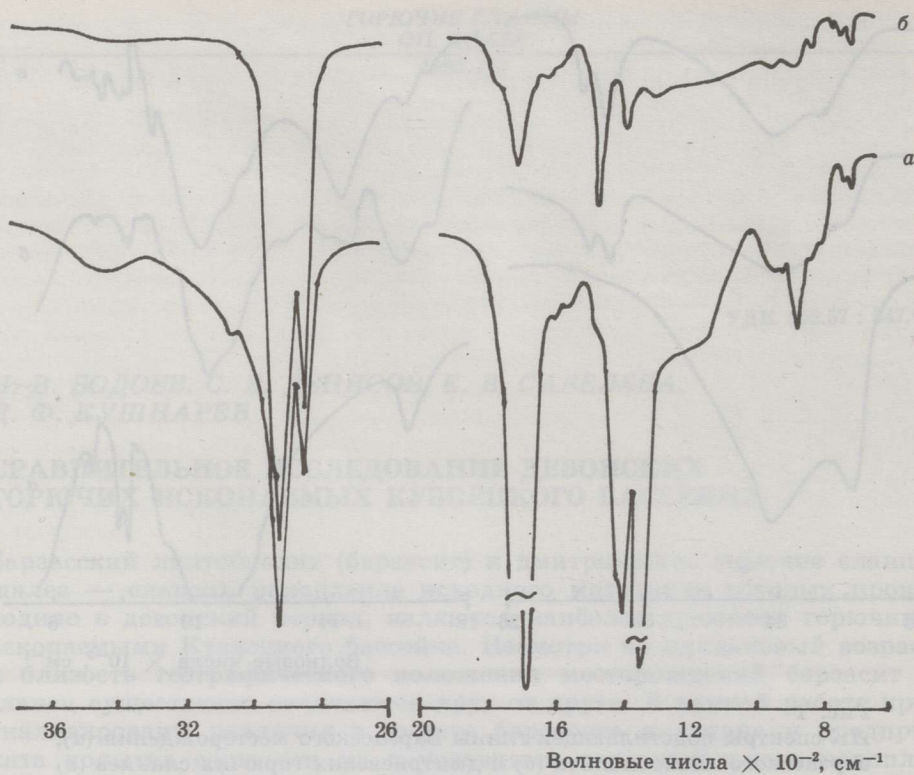
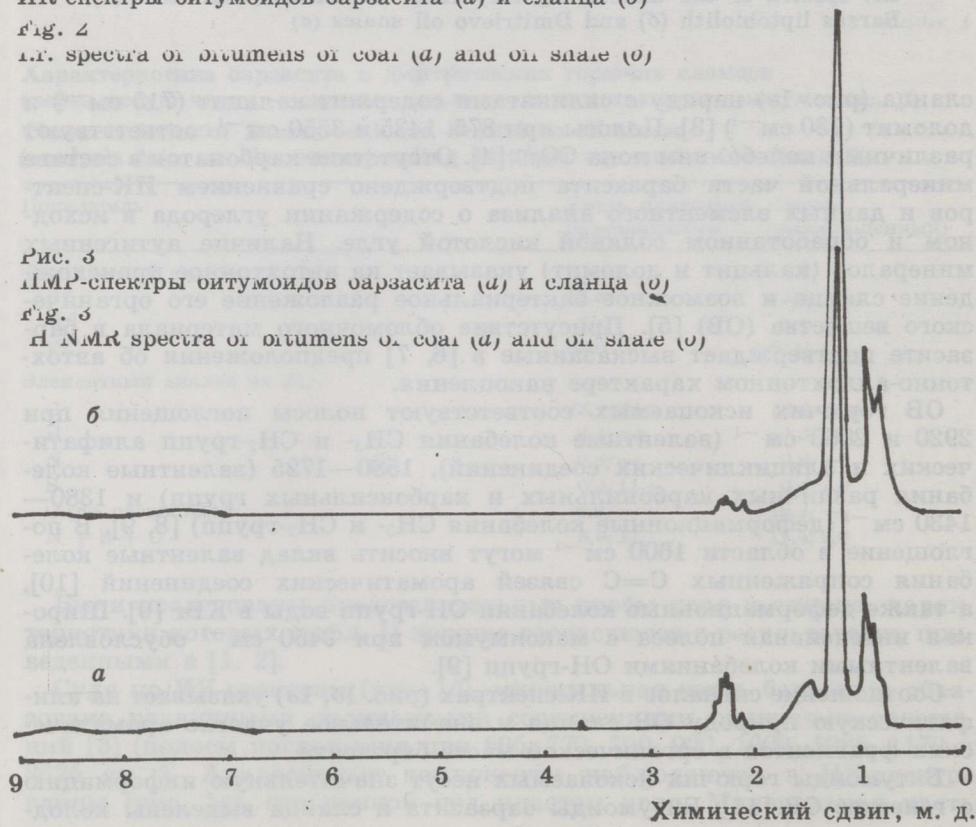


Рис. 2
ИК-спектры битумоидов барзассита (а) и сланца (б)

Fig. 2
I.R. spectra of bitumens of coal (a) and oil shale (b)

Рис. 3
1H NMR-спектры битумоидов барзассита (а) и сланца (б)

Fig. 3
1H NMR spectra of bitumens of coal (a) and oil shale (b)



ной экстракцией хлороформом (табл. 1). Судя по ИК-спектрам (рис. 2), в смесях преобладают соединения с длинными алифатическими цепями (полосы поглощения при 2930, 2910, 2840, 1400, 1340 и 720 см^{-1}) на фоне низкого содержания ароматических (3030 и 1600 см^{-1}), в том числе и конденсированных (1580 см^{-1}), соединений. Наиболее интенсивной в ИК-спектре битумоида барзасита является полоса поглощения карбоксильной группы при 1700 см^{-1} , принадлежащая, по-видимому, жирным и гуминовым кислотам (ср. [6, 12]). В составе битумоида сланца присутствует по крайней мере два типа карбонилсодержащих соединений, однако общее их количество невелико. Судя по ИК-спектру, битумоид сланца в основном состоит из алифатических соединений, что подтверждает отнесение сланца к водорослевым сапропелитам.

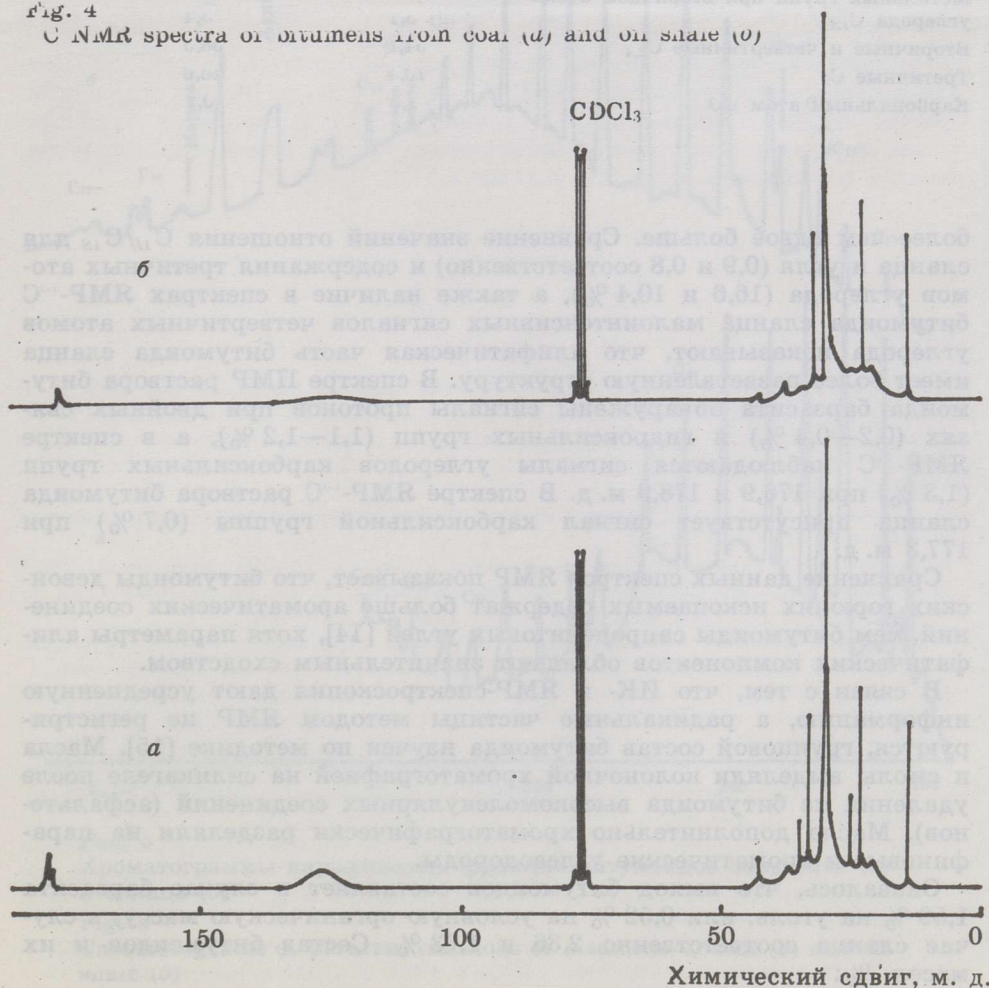
Данные ИК-спектров согласуются с данными спектров ЯМР-Н и ^{13}C растворов битумоидов в дейтерохлороформе (рисунки 3 и 4). Распределение атомов водорода и углерода по различным структурным фрагментам битумоидов представлено в табл. 2. Содержание фрагментов CH , CH_2 и CH_3 определено методом спинового эха по методике [12]. Оказалось, что в битумоиде барзасита ароматических структур

Рис. 4

Спектры ЯМР- ^{13}C битумоидов барзасита (а) и сланца (б)

Fig. 4

^{13}C NMR spectra of bitumens from coal (a) and oil shale (b)



Распределение атомов водорода и углерода в битумоидах
по данным спектроскопии ЯМР- ^1H и - ^{13}C , %
Distribution of H and C atoms in bitumens
on the basis of ^1H and ^{13}C NMR spectra, %

Структурный фрагмент	Барзасит	Сланец
Водород		
Ароматический $\text{H}_{\text{ар}}$	1,0	3,3
Алифатический, связанный с ароматическим кольцом или заместителем $\text{H}_{\text{л}}$	10,3	6,0
Полиметиленовых групп H_{β}	63,6	63,9
Метильных групп в γ -положении к ароматическому кольцу H_{γ}	16,2	23,1
Олефиновый H_{α}	0,2	—
Гидроксильных групп $\text{H}_{\text{к}}$	1,1—1,2	Следы
Углерод		
Замещенный ароматический $\text{C}_{\text{ар}}$	13,0	1,2
Незамещенный ароматический $\text{C}_{\text{Нар}}$	10,3	3,0
Метильных групп при разветвлении цепи $\text{C}_{\text{л}}$	3,6	0,1
Метильных групп при вторичном атоме углерода $\text{C}_{\text{лс}}$	0,1	0,4
Вторичные и четвертичные $\text{C}_{2,4}$	34,1	33,0
Третичные C_3	10,2	10,0
Карбонильный атом CO	1,3	0,1

более чем вдвое больше. Сравнение значений отношения $\text{C}_{\text{л}}/\text{C}_{\text{лс}}$ для сланца и угля (0,9 и 0,8 соответственно) и содержания третичных атомов углерода (16,6 и 10,4 %), а также наличие в спектрах ЯМР- ^{13}C битумоида сланца малоинтенсивных сигналов четвертичных атомов углерода показывают, что алифатическая часть битумоида сланца имеет более разветвленную структуру. В спектре ПМР раствора битумоида барзасита обнаружены сигналы протонов при двойных связях (0,2—0,4 %) и гидроксильных групп (1,1—1,2 %), а в спектре ЯМР- ^{13}C наблюдаются сигналы углеродов карбоксильных групп (1,3 %) при 176,9 и 178,9 м. д. В спектре ЯМР- ^{13}C раствора битумоида сланца присутствует сигнал карбоксильной группы (0,7 %) при 177,3 м. д.

Сравнение данных спектров ЯМР показывает, что битумоиды девонских горючих ископаемых содержат больше ароматических соединений, чем битумоиды сапропелитовых углей [14], хотя параметры алифатических компонентов обладают значительным сходством.

В связи с тем, что ИК- и ЯМР-спектроскопия дают усредненную информацию, а радикальные частицы методом ЯМР не регистрируются, групповой состав битумоида изучен по методике [15]. Масла и смолы выделяли колоночной хроматографией на силикагеле после удаления из битумоида высокомолекулярных соединений (асфальтенов). Масла дополнительно хроматографически разделяли на парафиновые и ароматические углеводороды.

Оказалось, что выход битумоидов составляет в случае барзасита 1,59 % на уголь, или 0,52 % на условную органическую массу, в случае сланца соответственно 2,36 и 1,73 %. Состав битумоидов и их масел, %:

Смолы	Барзасит	Сланец
Асфальтены	67,0	58,0
Масла	23,0	2,0
В том числе:		
парафиновые	10,0	40,0
ароматические	65,0	60,0
	35,0	40,0

Малое содержание высокомолекулярных соединений и высокое содержание масел в составе битумоида сланца указывает, по-видимому, на значительный вклад липидов водорослей в формирование исходного органического материала сланца.

В смесях парафиновых углеводородов, судя по данным газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, основную часть составляют *n*-алканы C_{13} — C_{30} (рис. 5) с максимумами, приходящимися на углеводороды C_{16} — C_{20} , характерные для *n*-алканов водорослей. В битумоиде сланца повышена концентрация углеводородов C_{21} — C_{25} , имеющих бактериальное происхождение [11]. Наиболее высо-

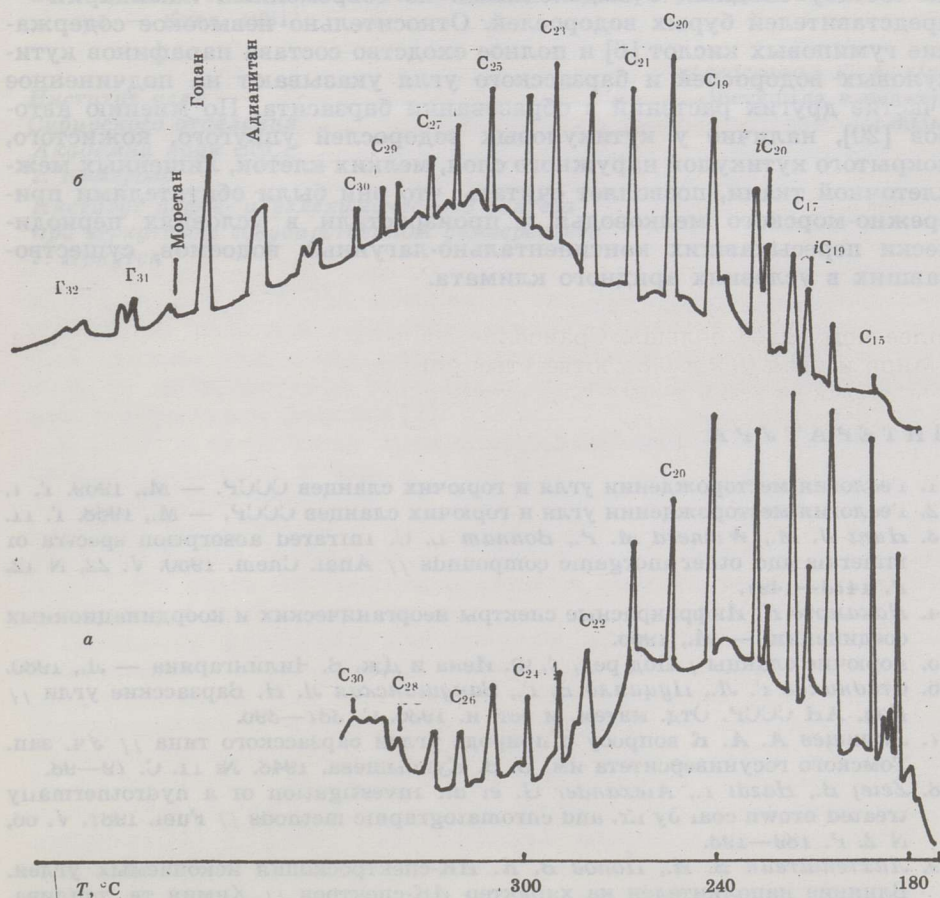


Рис. 5

Хроматограммы парафиновых фракции битумоидов барзасита (а) и сланца (б)

Fig. 5

Chromatograms of paraffin fractions of bitumens of coal (a) and oil shale (b)

кую концентрацию среди изопреновых углеводородов C₁₃—C₂₄ имеют пристан и фитан, причем пристана больше, чем фитана. Участие микроорганизмов в образовании ОВ дмитриевских горючих сланцев подтверждает наличие в парафиновой фракции гопанов, преимущественно ископаемого происхождения [16, 17]. В парафиновой фракции барзасита не обнаружены углеводороды гопанового ряда, однако найдены 16 α -н- и 16 β -н-каураны, а также некоторые их метил-, норметил- и динорметилпроизводные [18]. Наличие три- и тетрациклических алканов в смеси углеводородов, по-видимому, связано с присутствием в угле фитолейм бурых водорослей с кутикулоподобным чехлом [19]. Исследование парафиновой фракции, выделенной из кутикуловых водорослей, показало полное сходство ее состава с составом парафинов битумоида барзасского угля.

Полученные данные подтверждают правомерность отнесения дмитриевских горючих сланцев к сапропелитам и указывают на то, что исходный липидный материал водорослей подвергался воздействию микроорганизмов.

Г. Л. Стадников с соавторами установил [6], что барзасские угли не относятся к сапропелитам, а в основном состоят из особых лигнинов, по составу сходных с выделенными из современных ламинарий — представителей бурых водорослей. Относительно невысокое содержание гуминовых кислот [6] и полное сходство состава парафинов кутикуловых водорослей и барзасского угля указывают на подчиненное участие других растений в образовании барзасита. По мнению авторов [20], наличие у кутикуловых водорослей упругого, кожистого, покрытого кутикулой наружного слоя, мелких клеток, лишенных межклеточной ткани, позволяет считать, что они были обитателями прибрежно-морского мелководья и произрастали в условиях периодически пересыхавших континентально-лагунных водоемов, существовавших в условиях аридного климата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. — М., 1969. Т. 1.
2. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. — М., 1968. Т. 11.
3. Hunt J. M., Wisner M. P., Bonham L. C. Infrared absorption spectra of minerals and other inorganic compounds // Anal. Chem. 1950. V. 22, N 12. P. 1418—1421.
4. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М., 1960.
5. Горючие сланцы / Под ред. Г. Ф. Иена и Дж. В. Чилингаряна — М., 1980.
6. Стадников Г. Л., Пучилло В. Г., Бакушинская Л. Н. Барзасские угли // Изв. АН СССР. Отд. матем. и ест. н. 1936. С. 361—396.
7. Ларищев А. А. К вопросу о природе углей барзасского типа // Уч. зап. Томского госуниверситета им. В. В. Куйбышева. 1948. № 11. С. 79—98.
8. Zele J. V., Hazai I., Alexander G. et al. Investigation of a hydrothermalite treated brown coal by i.r. and chromatographic methods // Fuel. 1987. V. 66, N 2. P. 189—193.
9. Лихтенштейн В. И., Попов В. К. ИК-спектроскопия ископаемых углей. Влияние наполнителей на характер ИК-спектров // Химия тв. топлива. 1980. № 3. С. 40—44.
10. Painter P. C., Snyder R. W., Starnic M. et al. Concerning the application of FT-IR to the study of coal: a critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs // Appl. Spectroscopy. 1981. V. 35, N 5. P. 415—420.
11. Клемент А. Р. Комплексная схема исследования органического вещества горючих сланцев // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 1. С. 58—68.

12. Бодоев Н. В., Коптюг В. А., Лебедев В. А. и др. Химизм образования и свойства сапропелитовых углей. 1. Исследование таймыльского бужеда // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1984. Вып. 4, № 11. С. 121—124.
13. Полонов В. М., Калабин Г. А., Кушнарев Д. Ф., Лагошев В. В. Определение содержания фрагментов C, CH, CH₂, CH₃ методом спинного эха // Химия тв. топлива. 1984. № 4. С. 9—10.
14. Рандин О. И., Шишков В. Ф., Полонов В. М. и др. Физико-химическое изучение сапропелитовых и оуроугольных битумов // Гидродинамика и явление переноса в двухфазных дисперсных системах. Иркутск, 1984. С. 108—113.
15. Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород. — Л., 1966.
16. Qurisson G., Abrecht P., Ronner M. The hopanoids paleochemistry and biochemistry of group of natural products // Pure and Appl. Chem. 1979. V. 51, N 4. P. 709—729.
17. Уриссон Г., Албрехт П., Ромер М. Микробное происхождение горючих ископаемых // В мире науки. 1984. № 10. С. 18—26.
18. Воробьева Н. С., Земскова Э. К., Гончарова И. В. и др. Дитерпеноидные полициклические алканы в барзасском угле // Химия тв. топлива. 1984. № 2. С. 24—29.
19. Мейен С. В. Основы палеоботаники. — М., 1981. С. 32—33.
20. Ищенко Г. А., Ищенко А. А. Среднедевонская флора Воронежской антеклизы. — Киев, 1981.

Представил Г. А. Пурре

поступила в редакцию

30.03.89

Институт угля
Сибирского отделения
Академии наук СССР
г. Кемерово

Институт нефте- и углехимического синтеза
при Иркутском государственном университете
г. Иркутск

...которая до сего времени считалась...
...установке псевдожидкого...
...получены...
...характеристики...

В СССР и за рубежом...
...работы...
...методы...
...разработаны...
...способ...
...тем, что...
...температурным...

Поскольку...
...тонким...
...этот метод...
...Принципиальная...
...работы...
...[3, 4]...
...были...
...[5]...
...необходимо...
...20%...
...Несомненно...
...исследования...
...интересны...

...Паль...
...способом...

COMPARATIVE INVESTIGATION OF DEVONIAN FOSSIL FUELS FROM THE KUZNETSK BASIN

The Barzas liptobionth and Dmitriyev oil shale (Table 1) are the oldest fossil fuels of the Kuznetsk basin. Despite the same location and geological age they considerably differ. In this paper attempt has been made to connect the observed differences with conditions of primary plant accumulation.

The presence of autogenous components (calcite, dolomite) in the mineral matter of oil shale established by i.r. analysis (Fig. 1) indicates its autochthonous origin. The detrital matter contained in Barzas coal confirms an earlier assumption about the autochthonous-allochthonous nature of plant material accumulation.

The chloroform-soluble products from coal and oil shale were investigated by i.r., ^1H and ^{13}C n.m.r. spectroscopy (Figs. 2—4, Table 2). It is shown that the aromaticity and content of carbonyl groups are higher for the coal extract than for that of oil shale. This is reflected in the group composition of extracts. Thus, the asphaltene contents of the coal extract is about one order of magnitude higher than for oil shale, but the case is vice versa with the oil contents.

The oils were separated into paraffin and aromatic hydrocarbon fractions by liquid chromatography on silica gel (Fig. 5).

The paraffin fractions were analysed by gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry. The presence of hopanes and higher content of hydrocarbons C_{21} — C_{25} attributed to bacteria suggest strong bacterial alternation of organic matter in oil shale diagenesis. The tri- and tetracyclic alkanes identified in the mixture of paraffins extracted from coal indicate that the biological precursor of Barzas coal was the cuticle brown alga present in continental lagoonal basins. This has been confirmed by g.c./m.s. analysis of the paraffin fraction extracted from recent cuticle alga.

Academy of Sciences of the USSR,
Siberian Branch,
Institute of Coal
Kemerovo

Irkutsk State University,
Institute of Coal- and Petrochemical Synthesis
Irkutsk

Presented by T. A. Purre
Received 30.03.90