

УДК 550.43:552.576.1

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ-БИОМАРКЕРОВ И ДИБЕНЗОТИОФЕНОВ В УГЛЕ СЕРГЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2022 г. Л. П. Носкова^{1,*}

¹ ФГБУН Институт геологии и природопользования ДВО РАН, 675000 Благовещенск, Россия

*e-mail: noskova@ascnet.ru

Поступила в редакцию 27.07.2022 г.

После доработки 27.07.2022 г.

Принята к публикации 03.08.2022 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии в составе ароматических углеводородов-биомаркеров сергеевского бурого угля идентифицированы фенантрены, моно- и триароматические стероиды, а также дибензотиофены. Установлено их распределение по разрезу в зависимости от природы исходного биоматериала. Показано, что органическое вещество угля представлено как остатками хвойных пород деревьев, так и растительным материалом аквагенного происхождения.

Ключевые слова: бурый уголь, фенантрены, ароматические стероиды, дибензотиофены, хромато-масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S002311772206007X

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие физико-химических методов исследования химического строения органических веществ позволяет расширить возможности идентификации высокомолекулярных углеводородов-биомаркеров – источников информации о происхождении органического вещества (ОВ) горючих полезных ископаемых и о процессах угле- и нефтеобразования. Соединения, которые рассматриваются в качестве биологических меток, присутствуют в растворимой части ОВ углей – битумоидах. К числу важнейших реликтовых углеводородов (УВ) в составе битумоидов относятся n-алканы, ациклические изопреноиды, насыщенные тетра- и пентациклические нафтеновые УВ [1–4]. Наряду с насыщенными соединениями важную роль в органической геохимии играют ароматические углеводороды, широко распространенные в твердых топливах и нефти. Их использование в качестве биомаркеров обусловлено высокой термодинамической стабильностью и устойчивостью к воздействию таких природных факторов, как окисление и биодеградация [5].

Цель настоящей работы – выявление особенностей распределения ароматических углеводородов-биомаркеров и дибензотиофенов в буром угле Сергеевского месторождения.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект исследования – бурый уголь Сергеевского месторождения, расположенного в южной части Амуро-Зейского осадочного бассейна. Угленосные пласты в миоцене приурочены к бузулинской свите [6], которая залегает на палеоценовых туфопесчаниках, алевролитах, глинах, алевролитах верхнецагаянской подсвиты и перекрыта миоценовыми песками сазанковской свиты. Бузулинские бурые угли – глинистые, плотные, массивные, с редкими включениями углефицированных растительных остатков – приурочены к средней части свиты, подстилаются болотными глинами и перекрыты плотными глинами [6]. Угли бурые, технологической группы Б1, среднезольные (18.9%), малосернистые (0.38%). Исследуемые образцы угля отбирали через каждые 0.5 м по глубине разреза и дробили до размерности 250 мкм. После обработки угля 10%-ным раствором соляной кислоты в полученном бескарбонатном веществе определяли содержание органического углерода на анализаторе АН-7529. Битумоиды извлекали хлороформом из исходных образцов угля. Определение группового состава полученных экстрактов осуществляли методом элюентной жидкостной хроматографии, выделяя фракции насыщенных и ароматических углеводородов, смол и асфальтенов [7, 8]. Освобожденные от асфальтенов битумоиды разделяли на углеводороды и смолы методом элюентной хрома-

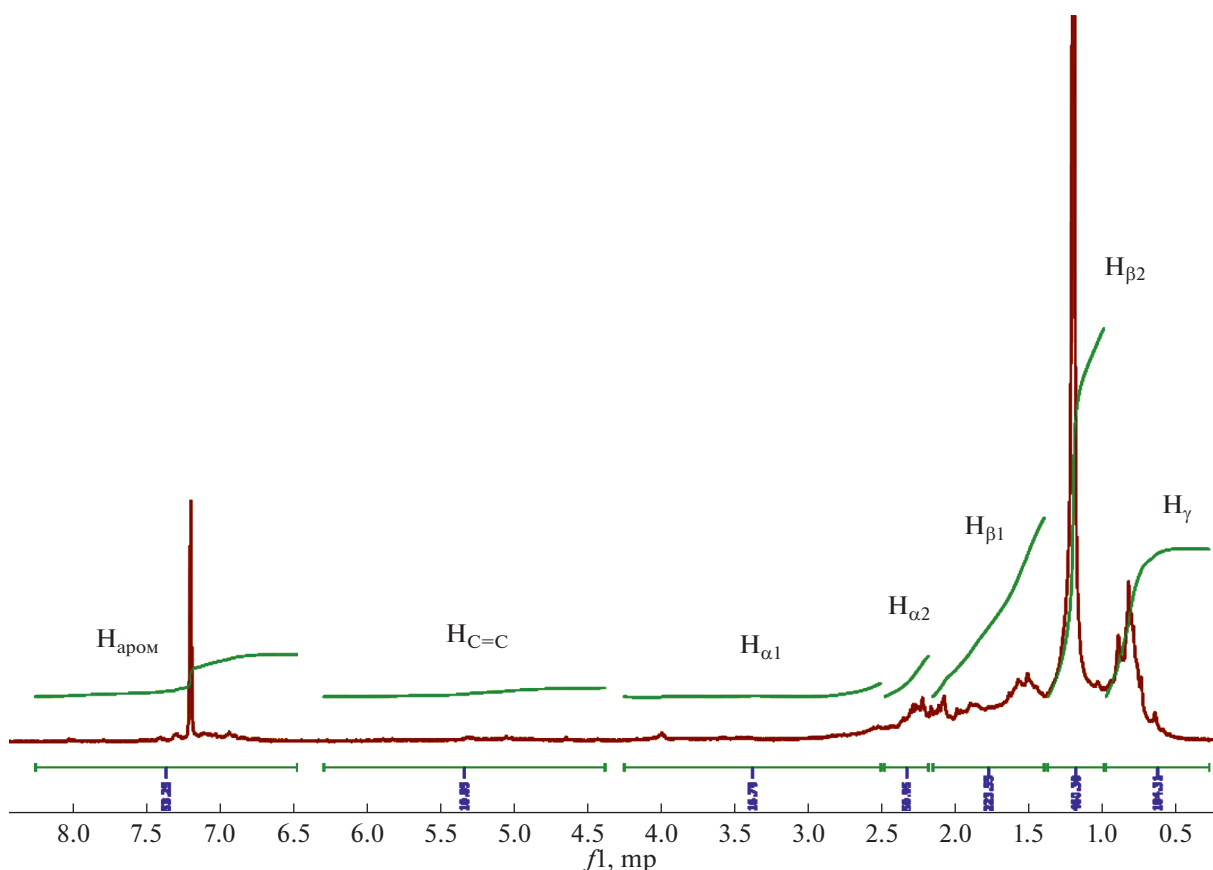


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр битумоидов.

тографии на стеклянных колонках, заполненных силикагелем АСК. Фракционирование углеводородов на насыщенные и ароматические компоненты проводили на колонках, заполненных силикагелем и оксидом алюминия. Последовательную десорбцию компонентов осуществляли петролейным эфиром и его смесью с бензолом [8]. Проверку точности разделения углеводородов осуществляли с помощью люминесцентной лампы и показателя преломления, измеренного на рефрактометре ИРФ-22 (граница фракций – значение $n_D^{20} = 1.48$).

Хромато-масс-спектрометрический анализ ароматической фракции проводили в режиме записи характерных осколочных ионов m/z 178, 192 (фенантрен и его метилзамещенные производные), m/z 184, 198 (дибензотиофен и его метилпроизводные), m/z 253 и 231 (моно- и триароматические стероиды). В соответствии с методикой расчета относительного распределения полициклических ароматических и сероароматических соединений [10] за меру количества фенантронов (Ф) принимали площади их пиков на масс-фрагментограммах по m/z 178 для фенантрена (Р) и по m/z 184 для метилзамещенных фенантронов (1МР, 2МР, 3МР, 9МР); количество дибензотиофенов (ДБТ) рассчитывали по площадям их

пиков на масс-фрагментограммах: по m/z 192 для дибензотиофена (ДВТ) и по m/z 198 для метилзамещенных дибензотиофенов (1МДВТ, 2+3МДВТ, 4МДВТ); для триароматических стероидов (ТАС) суммировались площади соответствующих им пиков на масс-фрагментограммах: по m/z 231, а моноароматических стероидов (МАС) – по m/z 253 (табл. 1.3, рис. 1.4). Относительное распределение каждого типа соединений рассчитывали как частное от деления его суммарной интенсивности к суммарной площади всех идентифицированных ароматических соединений.

Регистрацию спектров ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H осуществляли на ЯМР-спектрометре BrukerDRX-250. Образцы исследовали в форме растворов в дейтерохлороформе. Отнесение химических сдвигов проводили в соответствии с [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для получения информации о структурных составляющих битумоидов применяли метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) – универсальный способ исследования таких многокомпонентных природных систем, как уголь, сланцы, нефть, природные газы. Типичный для исследуе-

Таблица 1. Групповой состав битумоидов

Горизонт	C _{орг} , %	β, %	Групповой состав, %				Насыщенные УВ/ ароматические УВ
			углеводороды		смолы	Асфальтены	
			насыщенные	ароматические			
1	52.9	15.6	9.6	5.0	39.7	45.7	1.9
2	50.9	15.3	9.4	4.9	39.3	46.4	1.9
3	51.7	15.6	9.4	5.1	38.8	46.7	1.8
4	52.4	15.2	9.5	5.2	40.5	44.8	1.8
5	50.8	15.6	9.2	4.9	42.2	43.7	1.9
6	53.5	8.7	8.7	5.0	51.2	35.1	1.7
7	55.7	8.4	8.1	5.3	52.9	33.7	1.5
8	54.6	4.2	6.6	4.8	54.8	33.8	1.4
9	49.9	7.7	7.5	5.1	50.5	36.9	1.5
10	42.1	8.9	9.2	8.2	60.4	22.2	1.1

мых битумоидов ¹H ЯМР-спектр, отражающий сигналы алкильных, нафтеновых, олефиновых и ароматических углеводородных фрагментов, приведен на рис. 1. Широкая область спектра 1.6–0.5 м.д. принадлежит *n*- и *изо*-алканам. Наибольшей интенсивностью в этом диапазоне выделяется сигнал 1.0–1.4 м.д., относящийся к полиметиленовым цепям и метильным заместителям в γ-положении к ароматическому кольцу (H_{β2}). Диапазон 0.5–1.0 м.д. соответствует концевым СН₃-группам насыщенных соединений и СН₃-группам в β-положении к ароматическому кольцу (H_γ). Сигналы атомов водорода СН-групп *изо*-алкановых и нафтеновых фрагментов (H_{β1}) проявляются в области 1.4–2.0 м.д. Диапазон 2.0–3.6 м.д. соответствует атомам водорода, находящимся в α-положении к ароматическому ядру или олефиновому фрагменту (H_{α2}). Сигналы атомов водорода СН, СН₂, СН₃ групп при гетероатомах (H_{α1}) определяются в диапазоне 3.6–4.0 м.д. Область 4.5–6.3 м.д. относится к олефиновым группам (H_{C=C}). Ароматическим углеводородам (H_{ар}) принадлежит область спектра от 6.5 до 8.0 м.д. Таким образом, согласно результатам ЯМР-исследования фрагментный состав битумоидов представлен алкановыми структурами нормального и *изо*-строения, некоторым количеством непредельных соединений, ароматическими и нафтеновыми циклами, связанными преимущественно с короткими алкильными заместителями или с кислородсодержащими группами.

Угли Сергеевского месторождения содержат 42.1–54.6% органического углерода C_{орг}. При исследовании группового состава установлено, что угли обогащены битумоидами (табл. 1). В зависимости от битумоидного коэффициента (β) в ис-

следуемом разрезе идентифицированы все основные типы органического вещества. Верхняя часть месторождения (горизонты 1–5) представлена органическим веществом аллохтонной (вторичной) природы накопления (β = 16.4%). Горизонт 8 (β = 4.2%) является зоной накопления автохтонного ОВ из остатков растений-биопредшественников. Угли остальных горизонтов (6, 7, 9, 10) представлены органическим веществом смешанного происхождения и в соответствии с битумоидным коэффициентом располагаются между углями автохтонного и аллохтонного происхождения (7.7 < β < 8.9%). В битумоидах аллохтонного типа сконцентрированы асфальтены (43.7–46.7%), а в автохтонном и смешанном ОВ – смолы (50–60%). Содержание ароматических углеводородов изменяется от 4.8 до 8.2%.

Изучение состава ароматических углеводородов и дибензотиофенов показало (табл. 2, рис. 2), что из всех идентифицированных групп веществ на первом месте по содержанию находятся фе-

Таблица 2. Распределение ароматических и серосодержащих соединений (Ф – сумма фенантронов, ДБТ – сумма дибензотиофенов, МАС и ТАС – моно- и триароматические стероиды)

Уголь/горизонт	Содержание, отн. %				ТАСИ
	Ф	ДБТ	МАС	ТАС	
Аллохтонный/1–5	72.9	9.6	3.7	13.8	0.23
Автохтонный/8	52.8	19.8	3.2	24.2	0.16
Смешанный/9	33.3	11.8	5.3	49.6	0.08
Смешанный/10	43.9	32.7	2.2	21.2	0.08

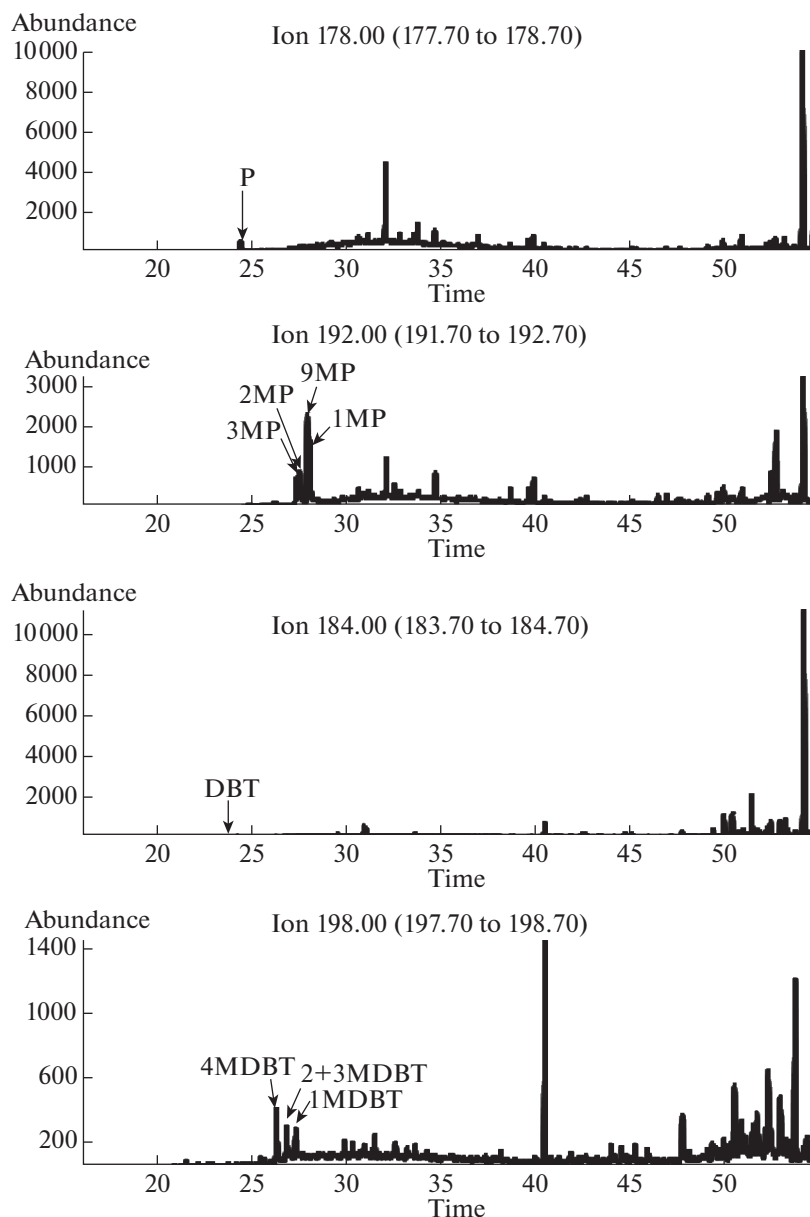


Рис. 2. Масс-фрагментогаммы фенантронов (m/z 178 и 192) и дибензотиофенов (m/z 184 и 198) аллохтонного угля.

нантрены (33–73%), источником которых является континентальный растительный материал [10]. Однако такие низкие концентрации фенантронов скорее характерны для аквагенного биоматериала [8], но мало соответствуют параметрам террагенного органического вещества, установленным ранее по составу и распределению насыщенных углеводов-биомаркеров: *n*-алканов, стеранов, групп терпанов, трицикланов [3]. Тем не менее в палиноспектре сергеевского угля (рис. 3, а) установлено значительное присутствие пыльцы хвойных (голосеменных) растений, индикатором вклада которых в исходную биомассу как раз и является незамещенный фенантрен —

продукт превращения абиетиновой кислоты [11]. Данное несоответствие может быть связано с особенностями исходной биоты Сергеевского месторождения, либо низкой зрелостью исследуемого угля. Показателями малой степени биodeградации исходной биомассы является (табл. 3), во-первых, соотношение метилзамещенных фенантронов в пределах 0.4–0.7 и, во-вторых, преобладание МР над их незамещенным гомологом в большинстве горизонтов разреза [12]. Распределение метилфенантронов в порядке уменьшения их концентраций представляет следующий ряд: 9МР > 1МР > 3МР и не зависит от происхождения исходного биоматериала (табл. 3). Катагенетиче-

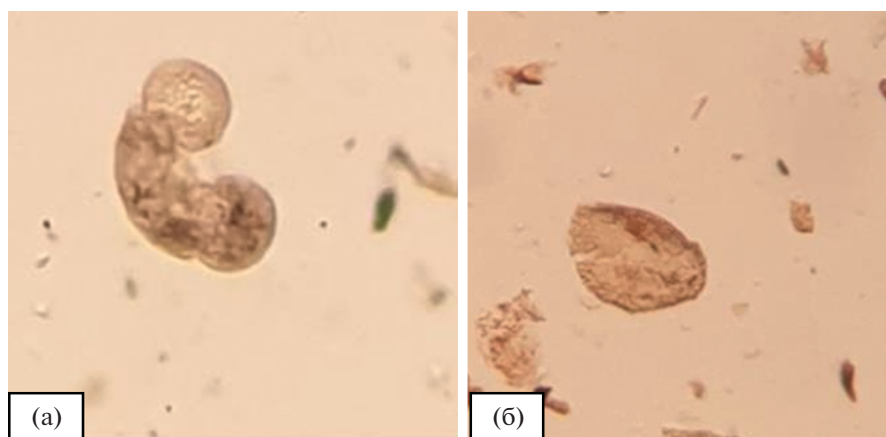


Рис. 3. Фрагменты палиноспектра Сергеевского бурогоугольного месторождения: пыльца хвойных (голосеменных) растений (а); водорослевый материал (б).

ский коэффициент, который был рассчитан по содержанию фенантрена и его гомологов: $MPI = 1.5 \times (2MP + 3MP)/(P + 1MP + 9MP)$, изменяется в узком диапазоне (0.37–0.5), что соответствует катагенезу $\leq MK_1^1$ [13].

В ароматической фракции установлено высокое (в основном, более 3%), характерное для аквагенного ОВ [14] содержание моно- и особенно триароматических стероидов (табл. 2), а также более, чем двукратное преобладание ТАС над МАС (табл., рис.). Триароматические стероиды представлены соединениями $C_{20}-C_{21}$ и $C_{26}-C_{28}$ (рис. 4). Главным компонентом в более высокомолекулярной фракции является C_{28} .

Индекс ТАСИ = $TAC_{20-21}/(TAC_{20-21} + TAC_{26-28})$, рассчитанный по доле не содержащих алкильных заместителей низкомолекулярных компонентов $C_{20}-C_{21}$ в общем составе ТАС (табл. 2), подтверждает слабую преобразованность органического материала Сергеевского месторождения [15, 16]. В порядке убывания индекса ТАСИ (в зависимости от градаций уровня катагенеза) угли исследу-

емого разреза составляют следующую цепочку: аллохтонные (MK_1^2) > автохтонный (MK_1^1) > смешанные угли (ПК).

Таким образом, по биомаркерным параметрам ароматических углеводородов исходная биомасса характеризуется аквагенным типом ОВ. Подтверждением этому является присутствие в угле водорослевого биоматериала (рис. 3, б). Полученные сведения дополняют информацию о происхождении сергеевского угля [3] и свидетельствуют о разнообразии исходного растительного материала.

Что касается серосодержащих соединений, то в угле установлены (табл. 2) высокие концентрации дибензотиофенов (9.6–32.7%), которые свидетельствуют об избытке серы в придонных водах при диагенезе [14, 17]. Наименьшее количество дибензотиофенов зафиксировано в горизонтах аллохтонного происхождения. Содержание метилдибензотиофенов (МДБТ) возрастает в ряду $2+3MDBT < 1MDBT < 4MDBT$ (рис. 5), что также характеризует аквагенный биоматериал

Таблица 3. Соотношение ароматических и серосодержащих соединений (1MP – 1-метилфенантрен, 2MP – 2-метилфенантрен, 3MP – 3-метилфенантрен, 9MP – 9-метилфенантрен, Ф – фенантрен, ДБТ – дибензотиофен)

Уголь/горизонт	ТАС/МАС	Ф/ДБТ	1MP/P	3MP/P	9MP/P	2MP/1MP	$(2MP+3MP)/(1MP+9MP)$
Аллохтонный/1–5	3.8	7.6	2.2	0.7	2.9	0.6	0.4
Автохтонный/8	7.7	2.7	3.0	1.2	5.9	0.7	0.4
Смешанный/9	9.3	2.8	0.8	0.4	1.7	0.6	0.3
Смешанный/10	9.6	1.3	1.9	0.7	2.7	0.6	0.4

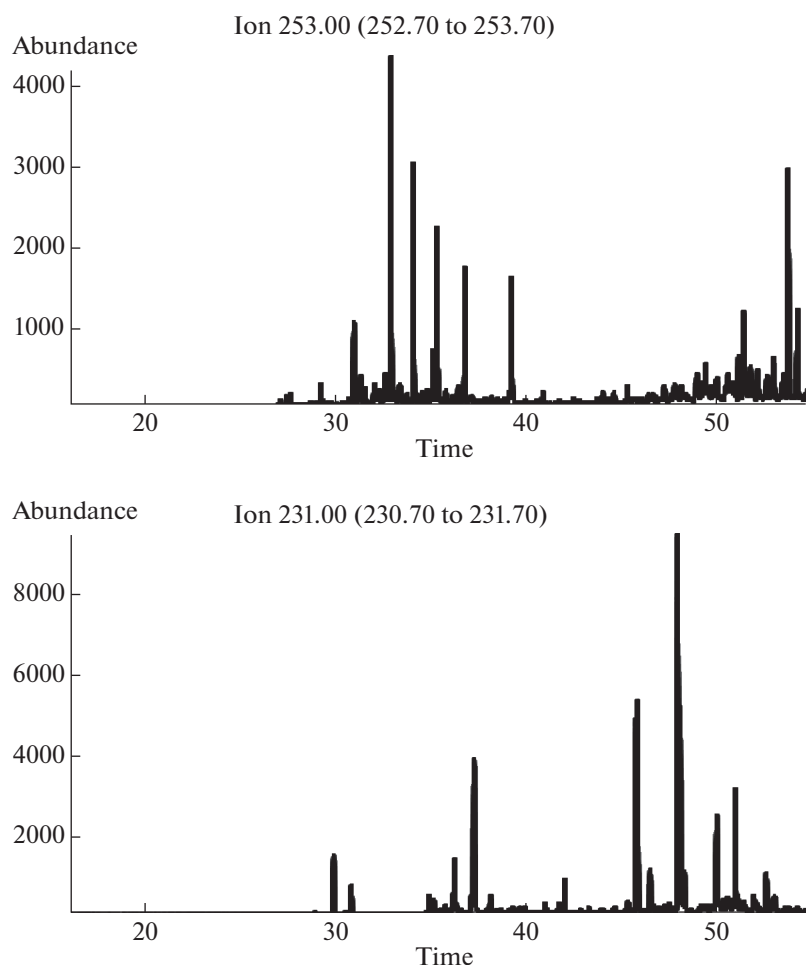


Рис. 4. Масс-фрагментограммы моноароматических (m/z 253) и триароматических (m/z 231) стероидов угля смешанного состава.

[18, 19]. В автохтонном и смешанных углях установлено V-образное распределение дибензотиофенов (рис. 5), что связано, вероятно, с незрелостью ОВ или со спецификой его состава [18, 19].

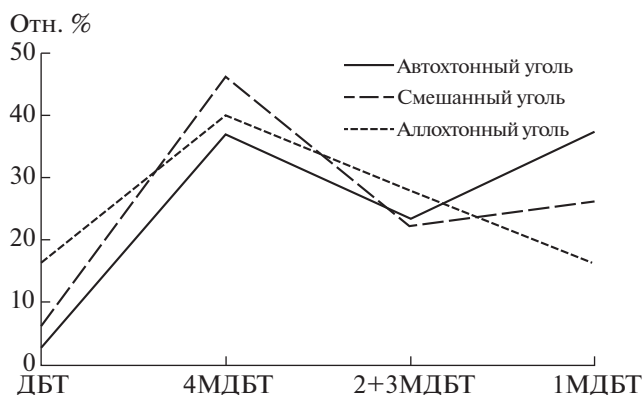


Рис. 5. Распределение дибензотиофенов.

Рассчитанная по метилдибензотиофенам температура максимального выхода углеводородов $T_{\max} = 5 \cdot 4\text{МДБТ}/1\text{МДБТ} + 423$ [20] составляет $427\text{--}436^\circ\text{C}$, что соответствует грациям ПК-МК₁¹, наибольшая в аллохтонном битумоиде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование состава ароматических углеводородов-биомаркеров и дибензотиофенов, содержащихся в угле Сергеевского месторождения, выявило достаточно низкие, в большей степени присущие аквагенному органическому материалу концентрации фенантронов, и высокие, характерные для аквагенного ОВ содержания моно- и особенно триароматических стероидов. Соотношение ТАС/МАС соответствует незрелому ОВ, а судя по соотношениям дибензотиофенов, — грациям ПК-МК₁¹. Особенности органического вещества, а именно: террагенное происхождение угля, установленное по насыщенным углеводоро-

дам, и аквагенное – по ароматическим, могут быть связаны с принадлежностью этих групп УВ разным источникам, либо обусловлены неоднократной сменой режимов угленакопления с озерного на болотный и обратно. Не исключено, что специфичность исходной биоты Сергеевского месторождения характерна для ее географической локализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G.* // *Organic-Geochemistry*. 2000. V. 31. P. 745.
2. *Яндарбиев Н.Ш., Козлова Е.В., Фадеева Н.П., Крылов О.В., Наумчев Ю.В.* // *Георесурсы*. 2017. Спецвыпуск. Ч. 2. С. 227–239.
3. *Носкова Л.П., Сорокин А.П.* // *ХТТ*. 2020. № 3. С. 3. [*Solid Fuel Chemistry*, 2020. V. 54. № 3. P. 125. <https://doi.org/10.31857/S0023117720030093>. <https://doi.org/10.3103/S036152192003009X>]
4. *Ким Н.С., Родченко А.П.* // *Геология и геофизика*. 2013. Т. 54. № 8. С. 1236.
5. *Каширцев В.А.* Органическая геохимия нефтяных восточной Сибирской платформы / Якутск: ЯФ Изд-во СО РАН, 2003. С. 15.
6. *Васильев И.А., Капанин В.П., Ковтонюк Г.П., Мельников В.Д., Лужнов В.Л., Данилов А.П., Сорокин А.П.* Минерально-сырьевая база Амурской области на рубеже веков. Благовещенск: ПКИ Зея, 2000. 168 с.
7. *Современные методы исследования нефтей (справочно-методическое пособие)* / Ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянка, Л.И. Хотынцева. Л.: Недра, 1984. 431 с.
8. *Конторович А.Э., Бабина Н.М., Богородская Л.И., Винокур Б.Г.* // *Тр. СНИИГГ и МС: Сер. Нефтяная геология*. Л.: Недра, 1967. Вып. 50. 223 с.
9. *Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф.* Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
10. *Simoneit B.R.T.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1977. V. 41. № 4. P. 463–476.
11. *Bendoraitis J.G.* // *Advances in Organic Geochemistry* (eds B. Tissot and F. Biennier). Paris, 1973. P. 209–224.
12. *Бондарь Е.Б., Кузник М.Г.* // *Горючие сланцы*. 1988. Т. 5. № 4. С. 337–347.
13. *Radke M., Welte D.H.* // *Advances in Organic Geochemistry*. 1981. John Wiley & Sons, New York, 1983. P. 504.
14. *Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Иванова Е.Н., Фомин А.Н.* // *Геология и геофизика*. 2004. Т. 45. № 7. С. 873.
15. *Peters K.E., Moldowan J.M.* The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments // New Jersey, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1993. 363 p.
16. *Чахмахчев В.А., Карцев А.А., Прасолов Э.М.* // *Геология нефти и газа*. 2005. № 1. С. 47.
17. *Дахнова М.В.* Геохимия сераорганических соединений и ее роль в прогнозе нефтегазоносности: практическое пособие. Москва: Геоинформмарк, Геоинформ, 2000. 50 с.
18. *Radke M., Welte D.H., Willsch H.* // *Organic Geochemistry*. 1986. V. 10. P. 51.
19. *Schou L., Myhr M.B.* // *Organic Geochemistry*. 1988. V. 13. P. 61.
20. *Radke M., Willsch H.* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994. V. 58. P. 5223.