

УДК 579.22:579.66:547.912

ИЗМЕНЕНИЕ СТЕПЕНИ ЗРЕЛОСТИ УГЛЕЙ ОДНОГО ГЕНОТИПА, ЗАЛЕГАЮЩИХ НА РАЗНЫХ ГЛУБИНАХ, ПО НАСЫЩЕННЫМ УГЛЕВОДОРОДАМ-БИОМАРКЕРАМ

© 2020 г. Г. Н. Гордадзе¹, *, М. В. Гируц¹, А. Р. Пошибаева¹, А. А. Алферова¹, А. А. Юсупова¹

¹Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
Москва, 119991 Россия

*E-mail: gordadze@rambler.ru

Поступила в редакцию 01.11.2019 г.

После доработки 14.11.2019 г.

Принята к публикации 18.11.2019 г.

Проведен анализ насыщенных углеводородов-биомаркеров хлороформенных экстрактов углей Виноградовского разреза (Кузбасс, г. Белово), залегающих на разных глубинах (190, 205 и 322 м), методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Относительное распределение углеводородов-биомаркеров (УВ-биомаркеров) – *n*-алканов, изопренанов, стеранов и терпанов – свидетельствует о том, что угли генетически едины. По углеводородному составу они являются слабо зрелыми, хотя по степени метаморфизма относятся к длиннопламенным каменным углям марки “Д”. С увеличением глубины залегания углей величины отношений УВ-биомаркеров, отражающие степень зрелости органического вещества (ОВ), незначительно изменяются в сторону ее увеличения. С увеличением глубины залегания угля по *n*-алканам наблюдается уменьшение коэффициента нечетности; по стеранам состава C₂₉ – увеличение коэффициентов зрелости K_{зр}¹ и K_{зр}² и величин отношений диа/рег стеранов C₂₇; по терпанам – увеличение отношения Ts/Tm и отношения эпимеров S/R гомогпанов C₃₁ и C₃₂, а также уменьшение величины отношения моретан/гопан.

Ключевые слова: углеводороды-биомаркеры, *n*-алканы, изопренаны стераны, терпаны, угли, степень зрелости, хроматография, хромато-масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0028242120030077

Изучению закономерностей распределения УВ-биомаркеров в нефтях разного генотипа и разной степени зрелости посвящено достаточно много работ [1–31]. Для углей детальных исследований УВ-биомаркеров проведено значительно меньше. Согласно имеющимся литературным данным, общими закономерностями распределения биомаркеров в углях считаются: высокие величины отношения пристан/фитан, свидетельствующие о вкладе высших растений и окислительной среде осадконакопления; высокие значения коэффициентов нечетности по *n*-алканам; повышенное относительное содержание регулярных стеранов C₂₉ по сравнению с C₂₇ и C₂₈; низкая степень зрелости по стерановым и терпановым показателям [32–43]. В работе [44] на примере исследования сербских углей разного возраста показано, что наблюдается хорошая корреляция между биомаркерными параметрами и данными о палеоклимате.

Однако, в литературе отсутствуют данные по исследованию углеводородного состава углей одного генотипа, залегающих на разных глубинах. В этой связи целью настоящей работы является изучение закономерностей распределения насыщенных УВ-биомаркеров в углях одного генотипа (одного месторождения), отобранных на разных глубинах.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования были отобраны образцы углей угольного разреза “Виноградовский” (Кузбасс, г. Белово). Проектная мощность разреза составляет 3 млн т угля в год. Угол падения пластов разреза варьирует в пределах от 18° до 63°, суммарная мощность рабочих пластов 120.3 м. Изученные образцы углей залегают на разных глубинах: 190, 205 и 322 м.

Отобранные угли (каменные) являются низкозольными, малосернистыми (0.3%), с высокой

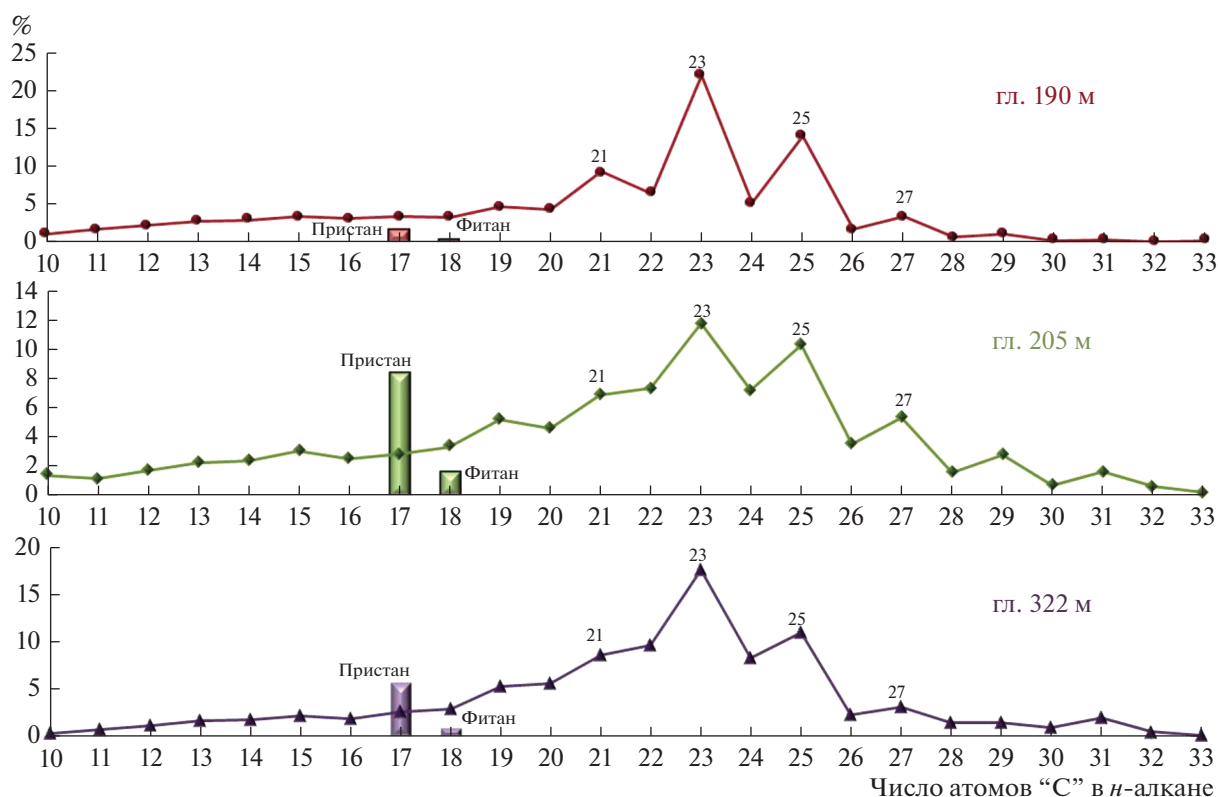


Рис. 1. Распределение *n*-алканов (C₁₀–C₃₃) и изопренанов в углях Виноградовского разреза (Кузбасс), отобранных на глубинах 190, 205, 322 м.

теплотворной способностью и относятся к длиннопламенным углям марки “Д” по российской классификации. Зольность добываемых углей составляет 10.7–21.9%, влажность 8.5–18.2%, теплота сгорания 6250–7200 ккал/кг.

Образцы углей измельчали, а затем, в аппарате Сокслета, экстрагировали растворимую часть (количество растворимой части 0.58, 0.54 и 0.32% соответственно). Экстракцию проводили хлороформом в течение 1 недели. Хлороформ предварительно перегоняли на ректификационной колонке. Растворитель отгоняли на ротационном испарителе в мягких условиях при температуре $T = 40^{\circ}\text{C}$ и вакууме $P = 500\text{--}550$ мБар. Экстракт, после удаления смол и асфальтенов анализировали методами капиллярной ГЖХ на приборе Bruker 430-GC с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и ХМС на приборе Agilent 6890N/5975C. Программирование температуры от 80 до 310 $^{\circ}\text{C}$ со скоростью подъема 4 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Разделение УВ осуществляли на капиллярных колонках HP-1 25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм. Использовались характеристические ионы m/z 71 (для *n*-алканов и изопренанов), m/z 217 и 218 (для стеранов), m/z 191 и 177 (для терпанов). Программирование температуры от 70 до 290 $^{\circ}\text{C}$ со скоростью подъема 4 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Газ-носитель – гелий. Все

спектры были сняты при энергии ионизации 70 эВ и ускоряющем напряжении 3500 В. Температура камеры ионизации 250 $^{\circ}\text{C}$. Идентификацию соединений проводили путем добавления к исследуемым образцам предполагаемых эталонных соединений, а также с помощью использования библиотеки масс-спектров NIST.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

n-Алканы и изопренаны

На рис. 1 и в табл. 1 приведено относительное распределение *n*-алканов C₁₀–C₃₃ и изопренанов C₁₉ (пристана – 2,6,10,14-тетраметилпентадекан) и C₂₀ (фитана – 2,6,10,14-тетраметилгексадекан) в экстрактах исследованных углей.

Нетрудно заметить превалирование высокомолекулярных *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле C₂₁, C₂₃, C₂₅, C₂₇ над такими с четным числом атомов углерода – C₂₂, C₂₄, C₂₆, C₂₈, что свидетельствует о слабой степени преобразованности ОВ континентального генезиса. Вместе с тем с увеличением глубины залегания незначительно увеличивается термическая зрелость углей (коэффициент нечетности $K_{\text{нечетн}}$ уменьшается от 3.5 до 1.8). О незначительном уве-

Таблица 1. Геохимическая характеристика углей по *n*-алканам и изопренанам углей Виноградовского разреза (Кузбасс)

Глубина залегания угля, м	Пристан финан	Пристан <i>n</i> -C ₁₇ H ₃₆	Фитан <i>n</i> -C ₁₈ H ₃₈	(Пристан + фитан) (<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₆ + <i>n</i> -C ₁₈ H ₃₈)	$\frac{n\text{-}C_{15}H_{32}}{n\text{-}C_{25}H_{52}}$	K _{нечет}
190	4.7	0.5	0.1	0.3	0.2	3.5
205	5.1	3.0	0.5	1.6	0.3	1.8
322	6.2	2.2	0.3	1.2	0.2	1.8

Примечание: $K_{\text{нечет}} = (n\text{-}C_{21} + n\text{-}C_{23} + n\text{-}C_{25} + n\text{-}C_{27}) / (n\text{-}C_{22} + n\text{-}C_{24} + n\text{-}C_{26} + n\text{-}C_{28})$.

личении степени зрелости свидетельствуют также увеличение величин отношений пристан/фитан (от 4.7 до 6.2) и пристан/*n*-C₁₇H₃₆ (табл. 1).

Необходимо отметить, что величина отношения генетического показателя пристан/фитан, определяемая как методом ГЖХ, так и методом ХМС в режиме полного ионного тока (ПИС), составила примерно единицу (рис. 2). Но такая величина соответствует ОВ морского генезиса, в то время как такая нечетность высокомолекулярных *n*-алканов характерна для континентального ОВ. Однако оказалось, что вместе с фитаном элюирует алкилдифенил (рис. 2), характеристический ион для которого *m/z* 167. Такого совпадения пиков мы не наблюдали ни в одной нефти. Поэтому относительное содержание изопренанов мы определяли методом масс-спектрометрии в режиме SIM по характеристическому иону *m/z* 71. Как видно из табл. 1, величина отношения пристан/фитан, как и следовало ожидать, высокая и варьирует в пределах 4.7–6.2. Нетрудно заметить и то, что это отношение увеличивается с глубиной залегания угля.

Многочисленными работами по термолузу нерастворимого ОВ пород (керогена) или его более низкомолекулярных аналогов, находящихся в нефтях и растворимом ОВ пород – асфальтенах – показано, что и кероген и асфальтены содержат те же углеводородные фрагменты, которые находятся в виде молекул в нефтях. Мы нашли, что в результате мягкого термолуза смол и асфальтенов образуются такие нефтяные биомаркеры, как *n*-алканы, изопренаны, стераны, терпаны и т.д. Причем в условиях мягкого термолуза (330°C) не происходит даже эпимеризация УВ. Поэтому мягкий термолуз керогена и асфальтенов может быть использован для генетических корреляций и установления геохимической истории каустобиолитов. Ранее в работе [45] по исследованию влияния степени термической зрелости на изменение состава продуктов термолуза асфальтенов западносибирских нефтей было показано, что с увеличением температуры термолуза асфальтенов от 320 до 380°C соотношение пристан/фитан увеличивается почти в 2 раза. Следовательно, можно предположить, что увеличение этого отношения с глуби-

ной залегания исследованных нами углей также может свидетельствовать об увеличении их степени зрелости.

Интересно отметить, что в угле, залегающем на 190 м, *n*-алканы C₁₇ и C₁₈ превалируют над пристаном и фитаном (отношения пристан/*n*-C₁₇ и фитан/*n*-C₁₈ составляют 0.5 и 0.1, соответственно), в отличие от нижезалегающих углей, где относительное содержание пристана и фитана значительно больше *n*-алканов C₁₇ и C₁₈: отношения пристан/*n*-C₁₇ и фитан/*n*-C₁₈ составляют 3.0 и 0.5 для угля, залегающего на глубине 205 м и 2.2 и 0.3, соответственно, для угля с глубины 322 м.

В образце угля, залегающего на 190 м коэффициент нечетности ($K_{\text{нечет}} = 3.5$) значительно выше, чем в образцах, залегающих значительно глубже (205 и 322 м), где $K_{\text{нечет}}$ меньше – 1.8, что свидетельствует о том, что степень зрелости углей с увеличением глубины увеличивается.

Что касается соотношений низкомолекулярных алканов к высокомолекулярным алканам (*n*-C₁₅/*n*-C₂₅), то они близки и варьируют в пределах 0.1–0.2.

Стераны и терпаны

Как показали наши исследования, растворимое ОВ углей содержит те же насыщенные циклические УВ-биомаркеры, что и нефти: в них, помимо *n*-алканов и изопренанов, нами были также обнаружены стераны и терпаны.

В изученных углях распределение регулярных стеранов C₂₇–C₂₉ близко между собой, причем наблюдается более высокое содержание стерана состава C₂₉ (69–79%) по сравнению со стеранами C₂₇ и C₂₈. Такое содержание свидетельствует о том, что в образовании углей участвовали высшие растения.

Из табл. 2 и рис. 3 видно, что по распределению регулярных стеранов состава C₂₉ наблюдается очень низкая степень зрелости углей: $K_{\text{зр}}^1$ и $K_{\text{зр}}^2$ варьируют в пределах 0.04–0.08 и 0.22–0.34, соответственно (в равновесии их величины составляют 0.55 и 0.85). Вместе с тем, с глубиной залегания углей эти коэффициенты степени зрелости не-

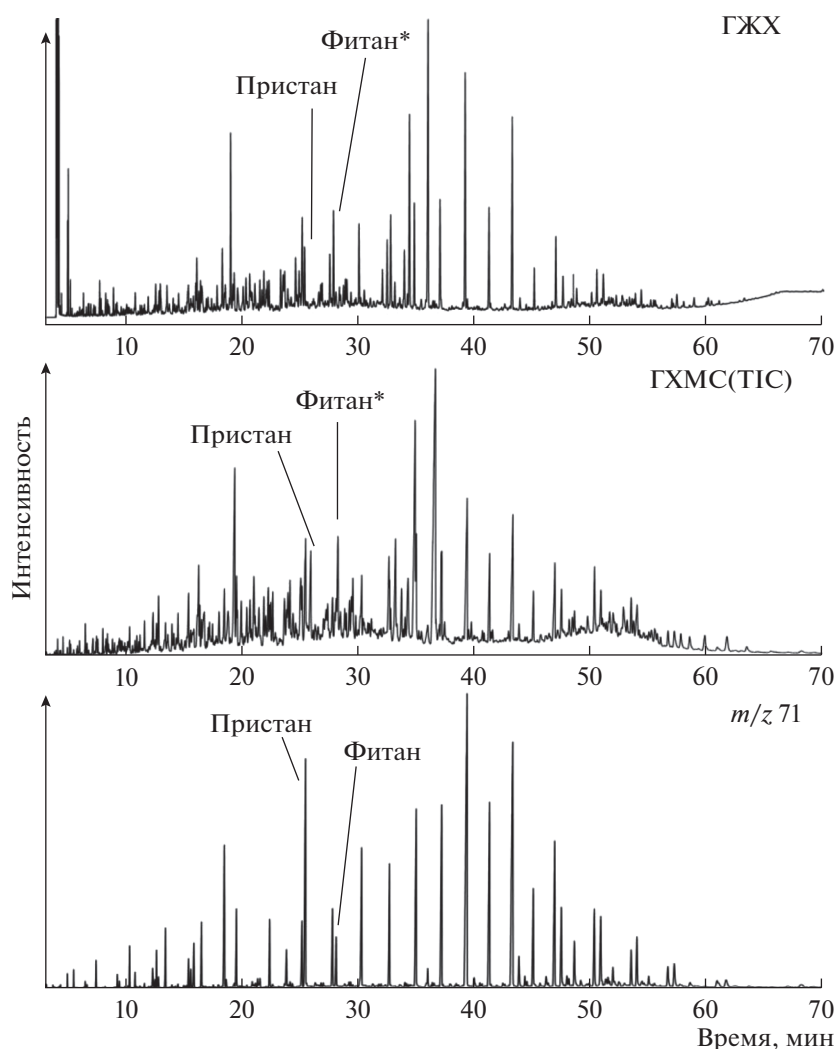


Рис. 2. Хроматограмма (ГЖХ), масс-хроматограмма (ХМС) по полному ионному току (TIC) и по иону m/z 71 угля Виноградского разреза, гл. 205 м (*с алкилдицилилом).

значительно увеличиваются ($K_{зр}^1$ увеличивается от 0.04 до 0.08, а $K_{зр}^2$ от 0.22 до 0.34), также увеличиваются и величины отношений диа/рег стеранов состава C_{27} (от 0.17 до 0.28).

В табл. 3 и на рис. 4 представлена геохимическая характеристика углей по терпанам. Видно, что аналогично распределению стеранов, распре-

деление терпанов в углях также близко, а коэффициенты зрелости также незначительно увеличиваются с увеличением глубины залегания.

Об очень низкой степени зрелости свидетельствуют и величины отношения Ts/Tm (0.02–0.13) и моретан/гопан (0.63–0.72). Более того, величины отношений S/R эпимеров гопанов состава C_{31} и C_{32} , которые легче других достигают равновес-

Таблица 2. Геохимическая характеристика углей Виноградского разреза (Кузбасс) по стеранам

Глубина, м	C_{27}/C_{29}	C_{28}/C_{29}	$C_{27} : C_{28} : C_{29}$	$K_{зр}^1$	$K_{зр}^2$	Диа/рег
190	0.10	0.16	8 : 13 : 79	0.04	0.22	0.17
205	0.15	0.22	11 : 16 : 73	0.04	0.30	0.27
322	0,8	0.27	13 : 19 : 69	0.08	0.34	0.28

Примечание: $K_{зр}^1 = \alpha S / (\alpha S + \alpha R)$, $K_{зр}^2 = \alpha \beta \beta / (\alpha \beta \beta + \alpha R)$, диа – диахолестаны 10 α 13 β 17 α 20S и 20R C_{27} , рег – регулярные стераны C_{27} , C_{28} , C_{29} .

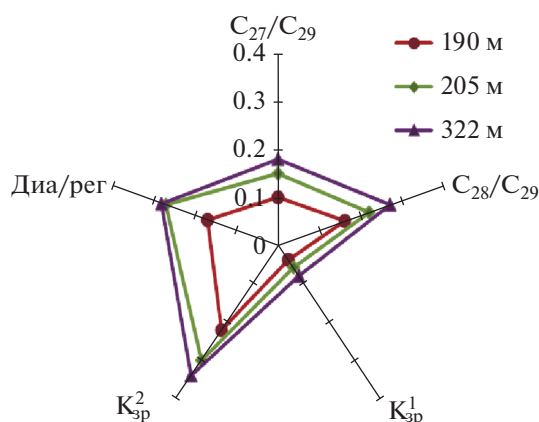


Рис. 3. Сравнительная характеристика углей Виноградского разреза (Кузбасс) по стеранам.

ных концентраций, в изученных углях варьируют в узких пределах — 0.18–0.26 (в равновесии это отношение равно 1.50). Вместе с тем, здесь также наблюдается незначительное увеличение этих коэффициентов с увеличением глубины залегания угля, что свидетельствует о незначительном увеличении степени зрелости (рис. 4).

Таким образом, распределение насыщенных УВ-биомаркеров (*n*-алканов, изопренанов, стеранов и терпанов) свидетельствует о том, что с увеличением глубины залегания (от 190 до 322 м) углей одного и того же генотипа Виноградского разреза (Кузбасс, г. Белово), степень их термической зрелости незначительно увеличивается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены закономерности распределения УВ-биомаркеров (как алифатических, так и алициклических) в углях одного и того же генотипа, залегающих на разных глубинах.

По распределению насыщенных УВ-биомаркеров (*n*-алканов, изопренанов, стеранов и терпанов) можно заключить, что изученные угли имеют очень низкую степень зрелости. Тем не менее, с увеличением глубины всего лишь на 132 м, наблюдается ее незначительное увеличение. Такой вывод подтверждается ростом величин коэффициентов зрелости по *n*-алканам, изопренанам

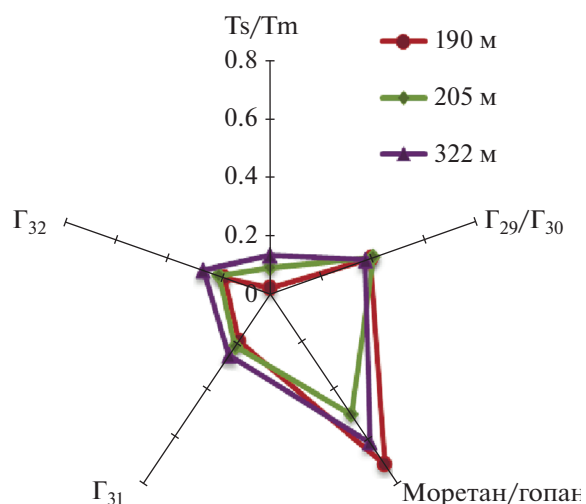


Рис. 4. Сравнительная характеристика углей Виноградского разреза.

стеранам и терпанам, а также уменьшением относительного содержания моретана.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Выполнено при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания (номер темы FSZE-2017-0009, проект № 4.5438.2017/БЧ).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Гордадзе Гурам Николаевич, д. г.-м. н., к. х. н., профессор, ORCID — <https://orcid.org/0000-0002-5300-3059>

Гируц Максим Владимирович, д. х. н., доцент, ORCID — <https://orcid.org/0000-0001-5057-6532>

Пошибаева Александра Романовна, к. х. н., доцент, ORCID — <https://orcid.org/0000-0002-8013-3270>

Алферова Анна Александровна, магистр

Юсупова Алина Айдаровна, аспирант, ORCID — <https://orcid.org/0000-0002-2454-4200>

Таблица 3. Геохимическая характеристика углей Виноградского разреза (Кузбасс) по терпанам

Глубина, м	Ts/Tm	Γ_{29}/Γ_{30}	Моретан/гопан	$\Gamma_{27} : \Gamma_{29} : \Gamma_{30} : \Gamma_{31}$	$\Gamma_{31}, S/R$	$\Gamma_{32}, S/R$
190	0.02	0.39	0.72	16 : 12 : 30 : 42	0.20	0.18
205	0.09	0.40	0.51	22 : 14 : 38 : 26	0.22	0.20
322	0.13	0.37	0.63	21 : 12 : 33 : 34	0.26	0.26

Примечание: Ts — 22,29,30-трисноргопан-17 α -метил, 18 α ; Tm — 22,29,30-трисноргопан-18 α -метил, 17 α ; Γ — гопан — пентациклический терпан C₃₀ — 17 α ,21 β ; моретан — пентациклический терпан C₃₀ — 17 β ,21 α .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. 559 с.
2. Арефьев О.А., Забродина М.Н., Русинова Г.В., Петров Ал.А. // Нефтехимия. 1993. Т. 33. № 5. С. 488.
3. Арефьев О.А., Забродина М.Н., Русинова Г.В., Петров Ал.А. // Нефтехимия. 1994. Т. 34. № 6. С. 483.
4. Баженова О.К., Арефьев О.А. // Геохимия. 1998. № 3. С. 286.
5. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. М.: Недра, 1987. 180 с.
6. Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В. // Материалы V Международной конференции "Химия нефти и газа". Томск: ИХН СО РАН. 2003. С. 127.
7. Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. // Геохимия. 2005. № 11. С. 1208.
8. Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. // Геохимия. 2006. № 3. С. 332.
9. Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 6. С. 422 [Petrol. Chemistry. 2007. V. 47. № 6. P. 389].
10. Гордадзе Г.Н., Матвеева И.А., Иванов В.Ф. // Геология нефти и газа. 2000. № 6. С. 27.
11. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н. // Территория нефтегаз. 2010. № 3. С. 96.
12. Каширцев В.А. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. 160 с.
13. Каширцев В.А. // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 7. С. 895.
14. Конторович А.Э., Стасова О.Ф. // Геология и геофизика. 1964. № 2. С. 13.
15. Конторович А.Э., Петерс К.Е., Молдован Дж.М., Андрусевич М.Е., Демейсон Д.Дж., Стасова О.Ф., Хьюзинге Б.Дж. // Геология и геофизика. 1991. № 10. С. 3.
16. Конторович А.Э., Каширцев В.А., Филл Р.П. // Доклады РАН. 1995. Т. 345. № 1. С. 106.
17. Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Тимошина И.Д., Махнева Е.А. // Доклады РАН. 2000. № 1. С. 92.
18. Окунова Т.В., Бадмаев Ч.М., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 99 [Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. № 2. P. 87].
19. Окунова Т.В., Бадмаев Ч.М., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. // Химия и технология топлив и масел. 2010. № 2. С. 39.
20. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 260 с.
21. Петров Ал.А. // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 1. С. 25.
22. Didyk V.M., Simoneit B.R.T., Brassell S.C., Eglinton G. // Nature. 1978. № 272. P. 216.
23. Deroo G., Tissot B., McCrossan R.G., Der F. // Canadian Society of Petroleum Geologists Memoir 3. 1974. P. 148.
24. Fowler M.G., Douglas A.G. // Org. Geochem. 1987. № 11. P. 201.
25. Fu J.M., Sheng G., Xu J. // Org. Geochem. 1990. № 16. P. 69.
26. Grantham P.J. // Org. Geochem. 1986. V. 9. № 1. P. 1.
27. Grantham P.J., Wakefield L.L. // Org. Geochem. 1988. № 12. P. 61.
28. Kening F., Huc A.-Y., Purser B.H. and Oudin J.L. // Org. Geochem. 1990. № 16. P. 735.
29. Moldowan J.M., Seifert W.K., Arnold E., Clardy J. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. № 48. P. 1651.
30. Moldowan J.M., Seifert W.K., Gallegos E.J. // Am. Association of Petroleum Geologists Bulletin. 1985. № 69. P. 1255.
31. Seifert W.K., Moldowan J.M. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1978. V. 43 № 1. P. 77.
32. Bechtel A., Karayigit A.I., Bulut Y., Mastalerz M., Sachsenhofer R.F. // Org. Geochem. 2016. № 94. P. 52.
33. Monika J. Fabiańska, Stanisław R. Ćmiel, Magdalena Misz-Kennan. // Intern. J. of Coal Geology. 2013. № 107. P. 96.
34. Furmann A., Mastalerz M., Brassell S.C., Schimmelmann A., Picardal F. // Intern. J. Coal Geology. 2013. № 107. P. 141.
35. Dević G.J., Popović Z.V. // Intern. J. Coal Geology. 2013. № 105. P. 48.
36. Patra S., Dirghangi S.S., Rudra A., Dutta S., Ghosh S., Varma A. K., Shome D., Kalpana M.S. // Intern. J. Coal Geology. 2018. № 196. P. 63.
37. Oskay R.G., Bechtel A., Karayigit A.İ. // Intern. J. Coal Geology. 2019. № 210. P. 103.
38. Wang S., Tang Y., Schobert H.H., Jiang Y., Yang Z., Zhang X. // Marine and Petroleum Geology. 2018. № 93. P. 205.
39. Каширцев В.А., Москвин В.И., Фомин А.Н., Чалая О.Н. // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 4. С. 516.
40. Bushnev D.A., Burdelnaya N.S., Kuzmin D.V., Mokeev M.V., Burtsev I.N. // Vestnik IG Komi SC UB RAS. 2016. № 11. С. 23.
41. Boushnev D.A., Valyaeva O.V., Kotik I.S., Burdelnaya N.S., Burtsev I.N. // Vestnik IG Komi SC UB RAS. 2016. № 6. С. 3.
42. Docovic N., Mitrovic D., Zivotic D., Bechtel A., Sachsenhofer R.F., Matic V., Glamocanin L., Stojanovic K. // Intern. J. of Coal Geology. 2018. № 195. P. 139.
43. Гуляева Н.Д., Арефьев О.А., Емец Т.П., Соколов В.Л., Петров Ал.А. // Химия твердого топлива. 1978. № 1. С. 45.
44. Stojanović K., Životić D. // Intern. J. Coal Geology. 2013. № 107. P. 3.
45. Гордадзе Г.Н., Петров Ал.А. // Геология нефти и газа. 1986. № 3. С. 31.