

ГЕОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА УГЛЕЙ УЛУГ-ХЕМСКОГО БАСЕЙНА

Д.А. Бушнев¹, С.А. Ондар², Н.С. Бурдельная¹

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, Россия

²Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, 667007, Кызыл, ул. Интернациональная, 117А, Россия

Изучен состав органического вещества (ОВ) углей Улуг-Хемского бассейна. По данным пиролиза Rock-Eval, ОВ углей представлено керогеном III типа, иногда заметно окисленным. Уголь низких стадий метаморфизма характеризуется значительным углеводородным потенциалом. На основании данных о распределении *n*-алканов, изопреноидов, полициклических биомаркеров и ароматических углеводородов, полученных методами ГЖХ и ХМС, сделаны выводы о составе исходного ОВ углей и стадии метаморфизма органического вещества. Исходное ОВ углей представлено остатками преимущественно водной растительности со значительным вкладом терригенного органического вещества. Для последнего характерно наличие хвойных пород, что диагностировано по наличию в составе алифатической фракции битумоида 4β(H)-19-норизопимарана и по доминированию ретена над кадаленом и 6-изопропил-1-изогексил-2-метилнафталином в составе ароматической фракции.

Органическое вещество, каменный уголь, Улуг-Хемский бассейн, Тыва

GEOCHEMISTRY OF THE ORGANIC MATTER OF ULUG-KHEM BASIN COALS

D.A. Bushnev, S.A. Ondar, N.S. Burdel'naya

The composition of the organic matter (OM) of coals in the Ulug-Khem Basin has been studied. According to Rock-Eval pyrolysis data, this OM is a type III kerogen, sometimes significantly oxidized. The coal of low-grade metamorphism has a high hydrocarbon potential. Based on the gas-liquid chromatography and chromatography-mass spectrometry data on the distribution of *n*-alkanes, isoprenoids, polycyclic biomarkers, and aromatic hydrocarbons, we have established the composition of the primary OM of the coals and the grade of OM metamorphism. The primary OM of the coals consists mainly of remains of aquatic vegetation and terrigenous OM. The latter includes conifer remains, which are identified from the presence of 4β(H)-19-norisopimarane in the aliphatic fraction of bitumen and from the domination of retene over cadalene and 6-isopropyl-1-isohexyl-2-methylnaphthalene in the aromatic fraction.

Organic matter, coal, Ulug-Khem Basin, Tyva

ВВЕДЕНИЕ

Улуг-Хемский угольный бассейн расположен в центральной части Республики Тыва и в геологическом отношении приурочен к северо-восточной части палеозойского Тувинского прогиба. Структура бассейна типа наложенной мульды имеет длину более 70 км и ширину 30—50 км, а ее общая площадь составляет порядка 2700 км².

Согласно действующей региональной стратиграфической схеме, угленосные и перекрывающие их отложения Улуг-Хемского бассейна (УХБ) представлены тремя отделами и расчленены на четыре свиты — элегестскую (J_{1el}), эрбекскую (J_{2er}), салдамскую (J_{2-3sl}) и бомскую (J_{3bm}) [Решения..., 1981].

Максимально угленасыщенной и продуктивной является эрбекская свита среднеюрского возраста. Она имеет циклическое строение, сложена преимущественно разнозернистыми песчаниками и алевролитами, в подчиненном количестве содержит гравелиты и мелкогалечные конгломераты, приуроченные к основаниям циклопачек, и включает основные рабочие угольные пласты, в том числе имеющий наибольшее промышленное значение пласт Улуг. Его мощность варьирует от 0.50 до 19.65 м, составляя обычно 5—6 м. По кровле пласта Улуг свита подразделяется на нижнеэрбекскую и верхнеэрбекскую подсвиты. Аален-байосский и батский возраст пород, соответствующих нижне- и верхнеэрбекской подсвитам, уточнен в [Берзон, Петрухина, 2016; Смокотина, 2017]. Пласт Улуг подстилается углистыми аргиллитами с постепенным переходом в уголь, вверх по разрезу имеет резкую границу с перекрывающими крупнозернистыми массивными песчаниками с включениями гальки.

Установлено закономерное увеличение метаморфизма углей в направлении от северо-восточной части бассейна (месторождения Чихачевское и Каа-Хемское), к юго-западной части (месторождение

Эрбекское), и дальнейшее увеличение на месторождениях Усть-Элегестское и Межегейское. В северо-восточной части бассейна угли имеют газовую стадию метаморфизма, а в самых юго-западных точках УХБ стадия метаморфизма определена как жирная высшая [Лосев, 1964]. Высокая спекающая способность углей марки ГЖ (месторождение Каа-Хемское), почти не уступающая по этим свойствам углям марки Ж, значительно расширила потенциал УХБ как перспективного поставщика углей дефицитных марок для черной металлургии [Угольная база..., 2002]. Коксующиеся каменные угли УХБ характеризуются высокими спекаемостью и выходом летучих в сравнении с изометаморфизованными углями других бассейнов. Одни исследователи объясняют это химическими условиями торфообразования (Амосов, 1952 г.), а другие — исходным составом организмов-углеобразователей (Афанасьева, 1952 г.) [Травин и др., 1951; Вялов и др., 1991].

Таким образом, планомерное изучение Улуг-Хемского бассейна, начавшееся в середине прошлого столетия, велось с различных позиций: геологическое строение, стратиграфия, петрография, технологические свойства, разработка технологии глубокой переработки на основе тувинских углей. Но ранее угли не были изучены современными методами органической геохимии. Изучение углеводородов-биомаркеров позволяет получить важную геохимическую информацию об условиях накопления ОВ, стадии термического преобразования, типе исходного ОВ. Это и является целью данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлороформенный битумоид А экстрагировался из растертой породы в аппарате Сокслета в течение 40 ч. Удаление элементной серы из экстракта достигалось добавлением в приемник губчатой меди.

Фракционирование ХБА проводилось после осаждения асфальтенов из растворенного в 1 мл бензола битумоида 40 мл *n*-гексана. Полученная мальтеновая фракция разделялась на оксиде алюминия (Fluka) на фракцию аполярных соединений — элюирование 20 %-м раствором хлороформа в *n*-гексане и фракцию полярных соединений (смола) — элюирование 50 %-м раствором хлороформ-этанола. Аполлярная фракция разделялась на колонке с силикагелем (Fluka) на фракцию насыщенных углеводородов при элюировании *n*-гексаном и ароматических углеводородов — элюент — бензол.

Газовая хроматография выполнялась на приборе Кристалл-2000М, программирование температур колонки осуществлялось от 110 до 300 °С со скоростью 5 °С/мин. Выдержка при начальной и конечной температурах 1 и 19 мин соответственно. Колонка SPB-1, 30 м × 0.32 мм, 0.25 мкм.

Хромато-масс-спектрометрия алифатических и ароматических фракций была выполнена на приборе Shimadzu QP2010 Ultra. Для разделения использовалась колонка DB-5, 30 м × 0.25 мм, 0.10 мкм. Температура термостата колонок программировалась от 100 до 300 °С со скоростью 5 °С/мин. Температура интерфейса составляла 250 °С, а ионного источника 200 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Объект исследования. Для изучения геохимических особенностей органического вещества углей основного рабочего пласта Улуг были отобраны и исследованы образцы угля из разных частей бассейна, характеризующиеся разной степенью углефикации. Образцы № 229-5, 4-14 и Э-17 отобраны соответственно в северной части УХБ (обнажение на г. Бегреда), южном фланге разреза Каа-Хемский и на Элегестском месторождении (рис. 1). В целом по бассейну показатель отражательной способности витринита R_{vI}° меняется от 0.64 на северо-востоке бассейна до 1.12 на юго-западе.

Образец № 229-5 отобран в северной части УХБ (район горы Бегреда), где пласт Улуг выходит на дневную поверхность практически под прямым углом. Изучение обнажения стало доступным благодаря дорожным буровзрывным работам на участке федеральной трассы Р-257, в результате которых удалось отобрать более свежие образцы угля с глубины 0.5 м от поверхности. На этом участке видимая мощность пласта составляет 3.25 м, а исследуемый образец отобран в 1.5 м от кровли базальных конгломератов, перекрывающихся углистым аргиллитом (0.45 м), переходящим в уголь пласта Улуг. Образец № 4-14 представляет собой пластовую пробу угля в 0.1 м от кровли пласта Улуг на южном фланге разреза Каа-Хемский, где его мощность составляет 6 м. Образец № Э-17 — товарная проба угля Элегестского месторождения.

Изотопный состав углерода. Значения $\delta^{13}\text{C}$ углей Улуг-Хемского бассейна (табл. 1) являются вполне типичными для органического вещества углей терригенного происхождения [Галимов, 1973]. По значениям изотопного состава углерода между исследованными образцами Улуг-Хемского бассейна значительной разницы не наблюдается.

Пиролиз Rock-Eval. Результаты пиролиза Rock-Eval образцов угля Улуг-Хемского бассейна показали, что изученные образцы содержат как слабопреобразованное органическое вещество 4-14, 229-5, так и умеренно преобразованное — Э-17. Об этом свидетельствуют зафиксированные значения величины $T_{\text{макс}}$ пиролиза Rock-Eval (см. табл. 1). Органическое вещество обр. 4-14 имеет довольно значитель-

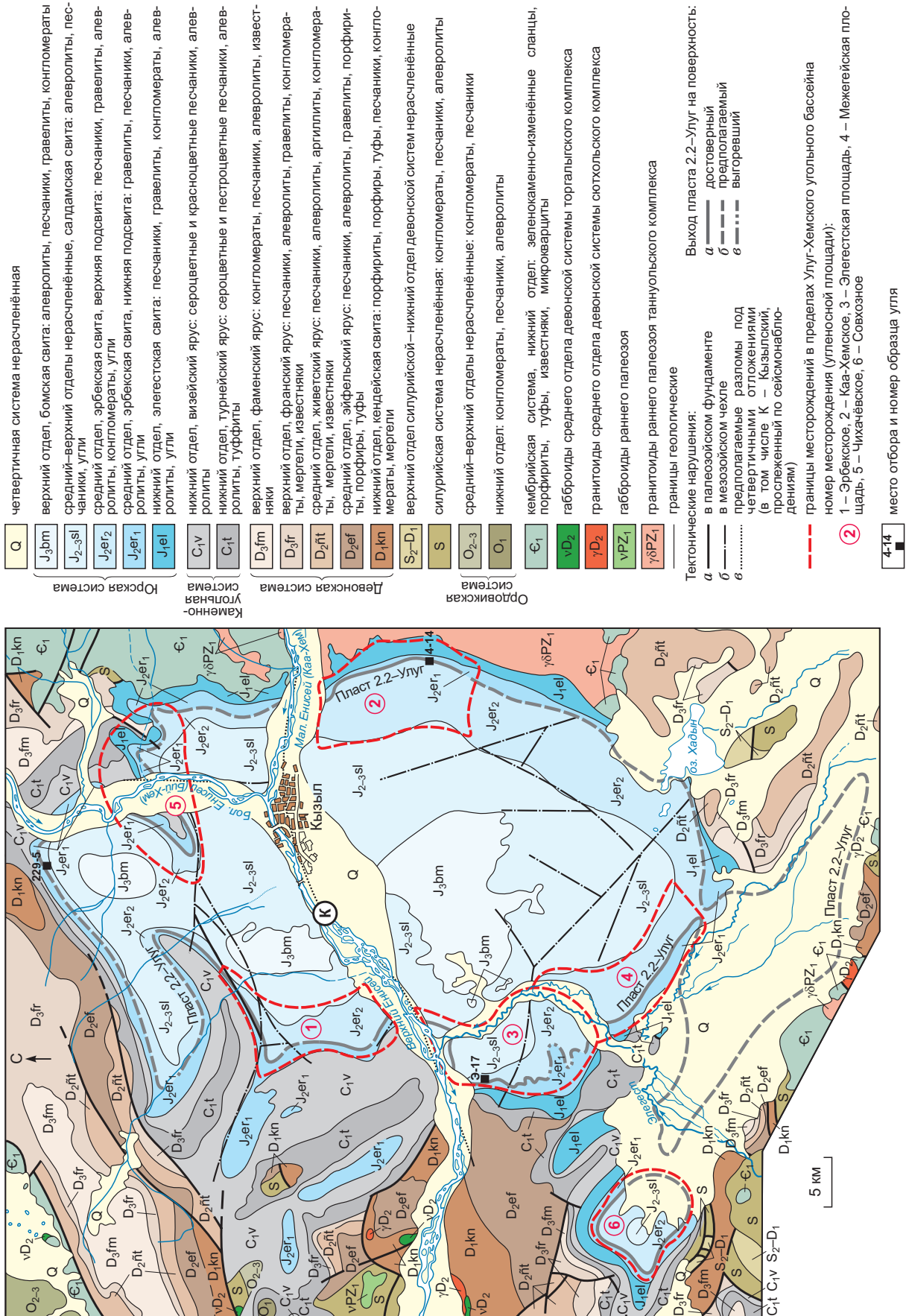


Рис. 1. Геологическая карта района исследований с точками отбора образцов (по В.И. Шибанову, 1994).

Таблица 1.

Геохимическая характеристика углей Улуг-Хемского бассейна

Параметр	229-5	4-14	Э-17	
	Уголь черный, полублестящий, хрупкий	Уголь черный, блестящий, массивный	Уголь черный, блестящий, сланцеватый	
Битуминологическая характеристика				
$C_{орг}$, %	61.75	63.05	72.90	
ХБА, %	1.08	2.72	1.47	
β^{XB} , %	1.75	4.31	2.02	
Изотопный состав углерода				
$\delta^{13}C$, ‰	-25.2	-25.9	-25.1	
Данные пиролиза Rock-Eval				
T_{max} , °C	429	427	447	
HI	106	296	116	
OI	42	4	21	
Состав насыщенных углеводородов				
Ациклические УВ	Pr/Ph	9.98	8.13	5.95
	$(Pr + Ph)/(C_{17} + C_{18})$	0.35	0.56	2.45
	$2 \cdot C_{27}/(C_{26} + C_{28})$	2.07	1.46	1.01
	$P_{aq} = (C_{23} + C_{25})/(C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$	0.95	0.78	0.83
	$P_{wax} = (C_{27} + C_{29} + C_{31})/(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31})$	0.17	0.35	0.30
	CPI_{25-31}	1.79	1.52	1.13
Стераны	$\alpha\beta$ 20S + 20R $C_{27} : C_{28} : C_{29}$	—	8:18:74	9:17:74
	$\alpha\alpha$ 20R $C_{27} : C_{28} : C_{29}$	2:17:81	3:16:81	2:10:88
	20S/(20S + 20R) C_{29} $\alpha\alpha$	0.24	0.35	0.44
	$\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha) C_{29}$	0.22	0.24	0.50
Гопаны	$22S/(22S + 22R) C_{31}$ $\alpha\beta$	0.57	0.58	0.60
	$\beta\alpha/(\alpha\beta + \beta\alpha) C_{30}$	35.88	34.29	10.25
	Ts/Tm	0.04	0.01	0.16
Состав ароматических углеводородов				
	MPI	0.22	0.35	1.08
	Rc	0.50	0.58	1.02

ный для угля водородный индекс (HI) и минимальный кислородный (OI), обладает высоким углеводородным потенциалом и характеризуется как неокисленное. Углеводородный потенциал обр. Э-17 в значительной мере реализован, так как низкое значение HI в нем сочетается с повышенным значением T_{max} . Органическое вещество обр. 229-5, по данным Rock-Eval, является довольно окисленным и обедненным углеводородными структурами.

***n*-Алканы и изопреноиды.** Распределение ациклических углеводородов, к которым относятся нормальные и изопреноидные алканы, изучалось методом ГЖХ в составе алифатической фракции хлороформенных битумоидов исходных образцов углей. Распределение *n*-алканов мономодальное с максимумом на *n*- C_{23} (рис. 2). Поскольку различные нечетные *n*-алканы происходят из различных первоначальных организмов-источников, можно оценить состав исходного органического вещества. Углеводороды состава *n*- $C_{27, 29, 31}$ относятся к эпикутикулярным воскам высшей наземной растительности, а алканы *n*- $C_{21, 23, 25}$ могут принадлежать как сосудистым растениям, так и микроводорослям, цианобактериям, погруженным макрофитам, сфагнуму [Ficken et al., 2000; Andersson et al., 2011]. Низкомолекулярные нечетные алканы *n*- $C_{11, 13, 15, 17, 19}$ синтезируются морскими организмами [Хант, 1982].

Оценка вклада водной и терригенной видов растительности в состав органической массы углей может быть проведена на основании коэффициентов P_{aq} и P_{wax} :

$$P_{aq} = (C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31});$$

$$P_{wax} = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}).$$

Значения этих коэффициентов в образцах угля Улуг-Хемского бассейна не отличаются принципиально от значений этих коэффициентов в углях Печорского угольного бассейна [Бушнев и др., 2017]. В изучаемых углях коэффициент P_{aq} выше, чем P_{wax} (см. табл. 1), что может свидетельствовать о выраженном вкладе водной растительности в состав исходного органического вещества.

Нечетные *n*-алканы, входящие в состав тканей разнообразных организмов продуцентов, при попадании в осадок и на начальных стадиях катагенеза органического вещества являются доминирующими в составе алифатической фракции битумоида. Рост метаморфизма углей приводит к выравниванию концентраций четных и нечетных *n*-алканов [Гуляева и др., 1976]. В случае исследуемых проб угля из менее метаморфизованных северной (229-5) и восточной (4-14) частей УХБ наблюдается доминирование нечетных гомологов *n*-алканов над четными в высокомолекулярной области (см. табл. 1), а в обр. Э-17 из претерпевшей более глубокую степень углефикации западной части бассейна оно не выражено.

В изученных образцах алканы нормального строения преобладают над изопреноидными структурами. Доля *n*-алканов возрастает в ряду образцов Э-17, 4-14, 229-5 и составляет 71, 92 и 95 % соответственно. Наибольшие их концентрации наблюдаются в образце угля с горы Бегреда, а наименьшие — в угле Элегестского месторождения.

Исследуемые образцы существенно отличаются по распределению ациклических изопреноидов. На долю изопреноидных УВ приходится от 4.5 до 29.0 % от суммы всех идентифицированных алканов. Наибольшие концентрации пристана (Pr) и фитана (Ph) выявлены в битумоиде обр. Э-17. Величина отношения Pr/Ph в изученных образцах варьирует от 6 до 10. Высокое значение отношения пристана к фитану является характерным для органического вещества терригенного происхождения, накопление которого происходило в окислительных обстановках [Peters et al., 2005]. Известно, что в ископаемых углях величина отношения Pr/Ph зависит от метаморфизма. Согласно опубликованным данным, наибольших значений это отношение достигает в интервале 0.5—1.12 % R_{vt}^0 [Radke et al., 1980; Diessel, 1992]. В любом случае наблюдаемые значения Pr/Ph характерны для окислительных обстановок накопления терригенного органического вещества.

Полициклические биомаркеры. Углеводороды ряда стеранов изучены методом хромато-масс-спектрометрии в составе алифатических фракций битумоида угля на основании масс-хроматограмм, построенных по 217 и 218 фрагментарным ионам (рис. 3). Соотношение $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ стеранов является широко применяемым для изучения состава ископаемого органического вещества маркером [Петров,

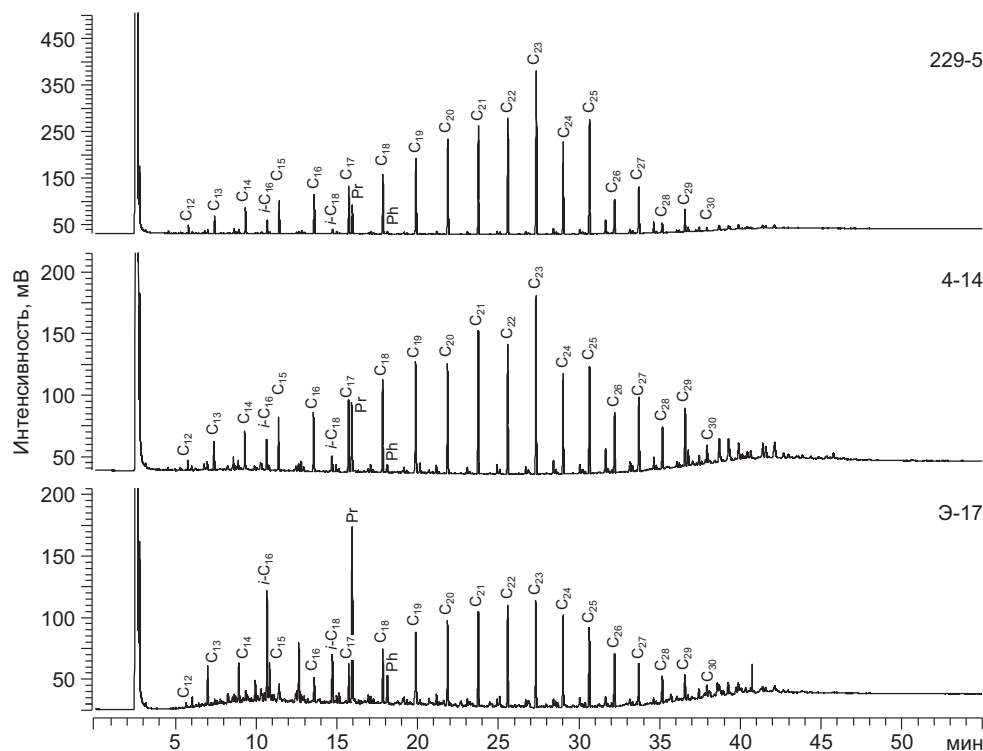


Рис. 2. Хроматограммы алифатических фракций битумоида исследуемых углей.

Pr — пристан, Ph — фитан, C(число) — *n*-алканы.

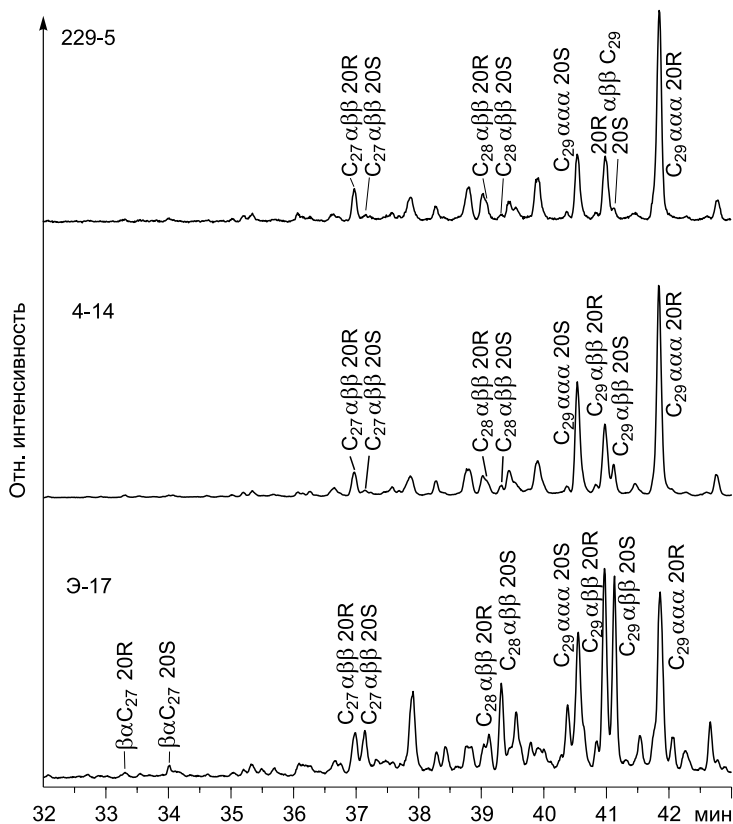


Рис. 3. Масс-хроматограммы алифатических фракций битумоида углей Улуг-Хемского бассейна, построенные по иону с m/z 217, — стерановые углеводороды.

1984; Peters et al., 2005]. В битумоидах изученных углей резко доминируют углеводороды состава C_{29} , что указывает на органическое вещество высшей растительности как на основной источник биомассы палеобассейна. В меньших концентрациях находятся стераны состава C_{28} , а концентрации холестанов — минимальны (см. рис. 3; табл. 1). Данные по $\alpha\alpha\alpha$ 20R стеранам и $\alpha\beta\beta$ 20R + 20S стеранам несколько отличаются. Если по $\alpha\alpha\alpha$ 20R стеранам концентрация холестана составляет 2—3 % от суммы стеранов C_{27} — C_{29} , то для стеранов $\alpha\beta\beta$ 20R + 20S содержание холестанов 8—9 %. При этом общий вывод об источнике ископаемого ОВ углей не изменяется.

Пространственная конфигурация диастереомеров стерановых углеводородов изменяется при катагенезе [Петров,

1984]. Для битумоидов изученных образцов угля характерно присутствие и стеранов, находящихся в биологической $\alpha\alpha\alpha$ 20R конфигурации, и геостеранов, имеющих $\alpha\beta\beta$ 20R + 20S и $\alpha\alpha\alpha$ 20S конфигурацию. Соотношения 20S/(S + R) и $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ изомеров, рассчитанные по составу стеранов состава C_{29} , наиболее часто используются для оценки катагенеза [Peters et al., 2005]. Значения данных коэффициентов растут в ряду образцов 229-5—4-14—Э-17. Из данных табл. 1 следует, что наиболее высокий катагенез угля в обр. Э-17 соответствует началу мезокатагенеза.

Распределение углеводородов ряда гопана изучено в алифатических фракциях путем построения масс-хроматограмм по 191 фрагментарному иону (рис. 4). Гопаны представлены углеводородами состава C_{27} — C_{35} , причем концентрации углеводородов состава C_{34} и особенно C_{35} мало отличимы от фоновых. Такое распределение гомогпанов является свидетельством окислительных обстановок накопления исходного органического вещества, способствующих потере по-

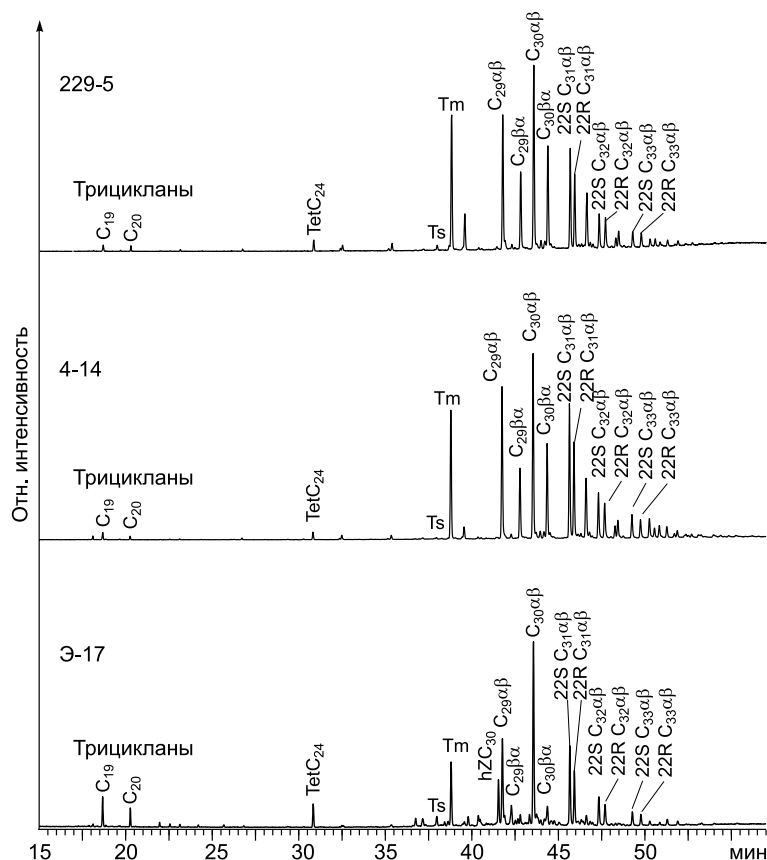


Рис. 4. Масс-хроматограммы битумоида угля, построенные по фрагментарному иону с m/z 191, — распределение трициклических терпанов и углеводородов ряда гопана.

лиольного «хвоста» исходного бактериогопантетрола [Peters, Moldowan, 1991]. В исследуемых битумоидах присутствуют углеводороды, имеющие $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$ конфигурацию, а биологические — $\beta\beta$ гопаны — отсутствуют. Для уточнения данных о термической зрелости ископаемого ОВ наиболее часто используются данные об отношении моретанов и нефтяных гопанов ($\beta\alpha/\alpha\beta$), а также значения величины $22S/(S + R)$ для гомогопана. Значения второго коэффициента для всех изученных проб (см. табл. 1) неотличимы друг от друга и соответствуют достаточно высокой зрелости органического вещества. Отношение моретан/гопан $\beta\alpha/(\alpha\beta + \beta\alpha)C_{30}$ в изученных образцах неодинаково. Наибольшая концентрация моретана обнаружена в битумоиде 229-5, а наименьшая, отвечающая наиболее высокой зрелости органического вещества, в обр. Э-17.

На масс-хроматограмме алифатической фракции битумоида Э-17, построенной по 191 фрагментарному иону, присутствует необычный пик со временем удерживания несколько ниже, чем у $\alpha\beta C_{29}$ (см. рис. 4). Это пик C(14a)-гомо-26-нор-17 α -гопана состава C_{30} [Trendel et al., 1993], а в небольших концентрациях присутствуют также углеводороды аналогичного строения, имеющие состав C_{29} и C_{31} . Особенностью химического строения данного углеводорода, в отличие от обычных гопанов, является присутствие семичленного цикла C, этот факт влияет на направление масс-спектрального распада, снижая интенсивность иона с m/z 191 в случае углеводорода C_{30} и делая этот пик не характеристичным для углеводородов C_{29} и C_{31} . Этот углеводород еще называют гопан Z (hZ, см. рис. 4), он был обнаружен ранее в нефтях оз. Байкал и мезозойских отложениях Енисей-Хатангского регионального прогиба [Каширцев и др., 2006; Ким, Родченко, 2016].

В битумоиде образца угля Э-17 также установлено присутствие высоких концентраций бициклических сесквитерпанов (рис. 5), концентрации соединений такого типа здесь сопоставимы с концентрациями *n*-алканов и изопренанов, элюирующихся в той же области. Основными компонентами здесь

Таблица 2. Ароматические соединения

№ п/п	Соединение	Основной фрагментарный ион, молекулярный ион	№ п/п	Соединение	Основной фрагментарный ион, молекулярный ион
1	2-метилнафталин	141, 142	26	9-метилфенантрен	191, 192
2	1-метилнафталин	141, 142	27	1-метилфенантрен	191, 192
3	2-этилнафталин	141, 156	28	2-фенилнафталин	101, 202, 204
4	2,6- + 2,7-диметилнафталины	141, 156	29	Диметилфенантрены	191, 206
5	1,3- + 1,7-диметилнафталины	141, 156	30	Флуорантен	101, 202
6	1,6-диметилнафталин	141, 156	31	Пирен	101, 202
7	1,4 + 2,3-диметилнафталины	141, 156	32	Бензо[b]нафто[2,1-d]фуран	189, 218
8	1,2-диметилнафталин	141, 156	33	Бензо[b]нафто[1,2-d]фуран	189, 218
9	Дибензофуран	139, 168	34	Метилэтилфенантрен?	205, 220
10	1,3,6-триметилнафталин	155, 170	35	Ретен	219, 234
11	1,4,6- + 1,3,5-триметилнафталины	155, 170	36	Метилретен	233, 248
12	1,2,7- + 1,6,7- + 1,2,6-триметилнафталины	155, 170	37	Хризен	113, 228
13	1,2,5-триметилнафталин	155, 170	38	Метилхризен	119, 242
14	4-метилдибензофуран	181, 182	39	Бензогопан C_{32}	191, 432
15	3- + 2-метилдибензофуран	181, 182	40	Бензогопан C_{33}	191, 446
16	1-метилдибензофуран	181, 182	41	Бензогопан C_{34}	191, 460
17	Кадален	183, 198			
18	Изокадален	183, 198			
19	Диметилдибензофураны	195, 196			
20	1,3,6,7-тетраметилнафталин	169, 184			
21	Фенантрен	178			
22	2-метил-1-(4-метилпентил)нафталин	155, 226			
23	Тетраметилбифенил	195, 210			
24	3-метилфенантрен	191, 192			
25	2-метилфенантрен	191, 192			

Примечание. Расшифровку пиков см. на рис. 7.

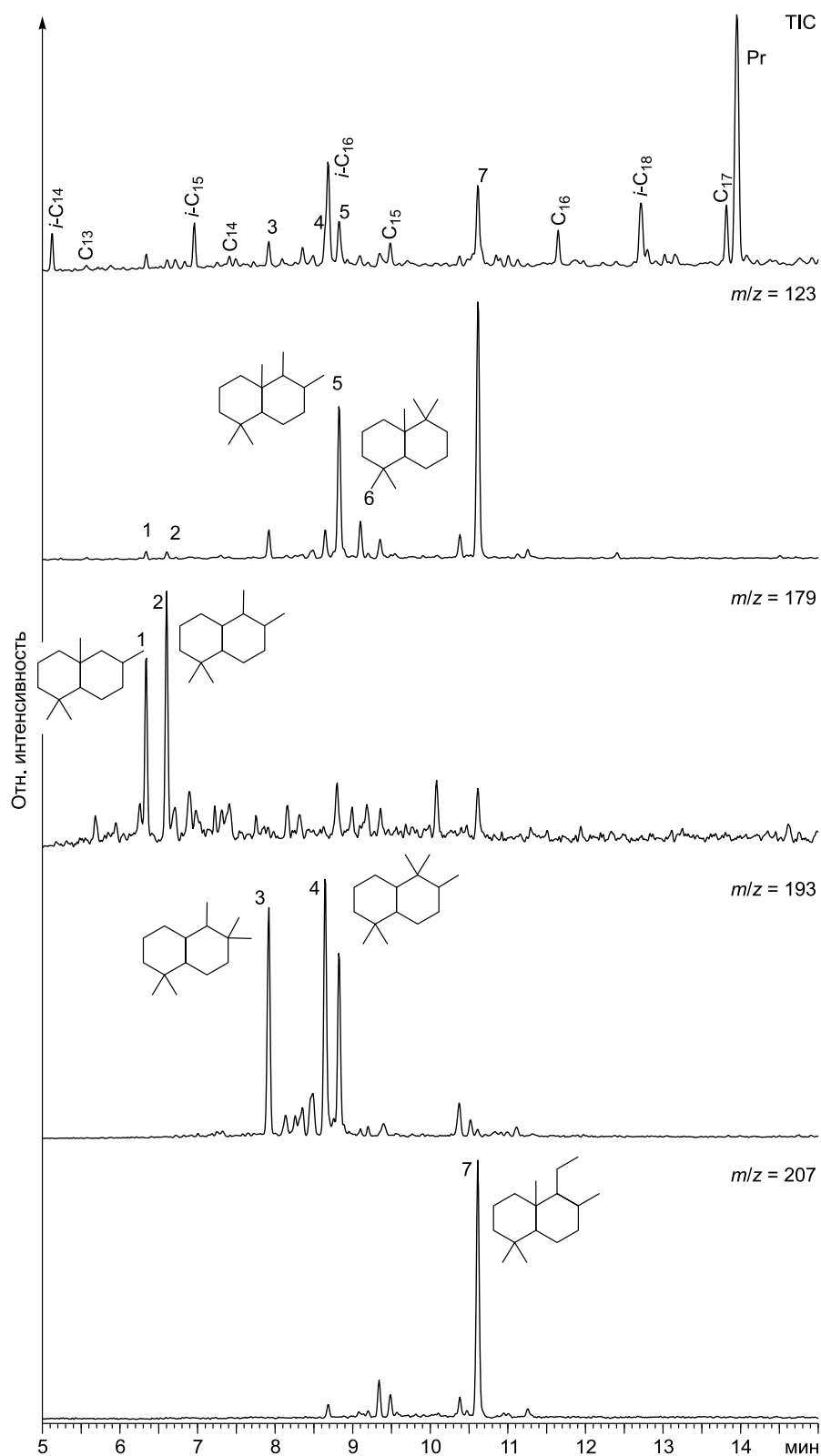


Рис. 5. Масс-хроматограмма по ТИС и масс-хроматограммы по характеристичным ионам алифатической фракции битумоида Э-17.

Сесквитерпанные углеводороды: 1 — 4,4,8,10-тетраметилдекалин, 2 — 4,4,8,9- тетраметилдекалин, 3 — 4,4,8,8,9-пентаметилдекалин, 4 — 4,4,8,9,9- пентаметилдекалин, 5 — 8β(Н)-дриман, 6 — 4,4,9,9,10- пентаметилдекалин, 7 — 8β(Н)-гомодриман.

являются дриман и гомодриман. Происхождение данных сесквитерпанов и их производных до настоящего времени не прояснено окончательно. В разные годы их связывали с остатками высшей растительности [Philp et al., 1981], продуктами бактериального разложения бактериальных же гопанов при раскрытии цикла [Alexander et al., 1983, 1984].

Среди дитерпанов в составе алифатической фракции битумоида углей был идентифицирован 4β(H)-19-норизопимаран (рис. 6). Максимальная концентрация данного углеводорода по отношению к *n*-алкану состава C₂₀ наблюдается в обр. 4-14. Происхождение этого соединения связывают [Westont et al., 1989] с преобразованием изопимаровой кислоты при ее декарбоксилировании и восстановлении кратных связей. Отметим, что ранее в углях Печорского бассейна также был обнаружен норизопимаран [Бушнев и др., 2016]. Вероятно, что образование 4β(H)-19-норизопимарана происходит через стадию образования 4α(H)-18-норизопимарана из изопимаровой кислоты [Paul, Dutta, 2015].

Ароматические углеводороды. Состав компонентов, входящих в состав ароматических фракций битумоида всех трех изученных нами образцов угля, довольно резко отличается друг от друга (рис. 7, табл. 2). Угли 229-5 и 4-14 имеют, судя по данным анализа биомаркеров и данным пиролиза Rock-Eval, близкий метаморфизм. При этом, по данным Rock-Eval, органическое вещество угля 4-14 обогащено богатыми водородом углеводородными структурами (см. табл. 1, III). Для его ароматической фракции характерно наличие высоких концентраций алкилнафталинов с различными типами замещения, среди фенантронов значительно выделяется ретен. В отличие от данного образца, в битумоиде 229-5 в составе ароматической фракции присутствуют высокие концентрации дибензофурана, его метильных производных, а также бензонафтофураны и их метильные производные. Высокие концентрации метилдибензофуранов в битумоиде углей обычно связывают с такой исходной группой организмов, как лишайники, при этом считается, что кислород фуранозного цикла является первичным, а не добавляется при окислительных процессах [Radke et al., 2000]. С другой стороны, в литературе присутствуют указания на то, что повышение концентраций дибензофуранов и бензонафтофуранов [Reckendorf, 2003] в ископаемом органическом веществе может быть обусловлено процессами гипергенеза [Marynowski et al., 2004]. Концентрации нафталинов здесь ниже, чем фенантронов, среди которых доминируют голоядерный углеводород и его монометилпроизводные. Концентрация ретена также довольно значительна. Арома-

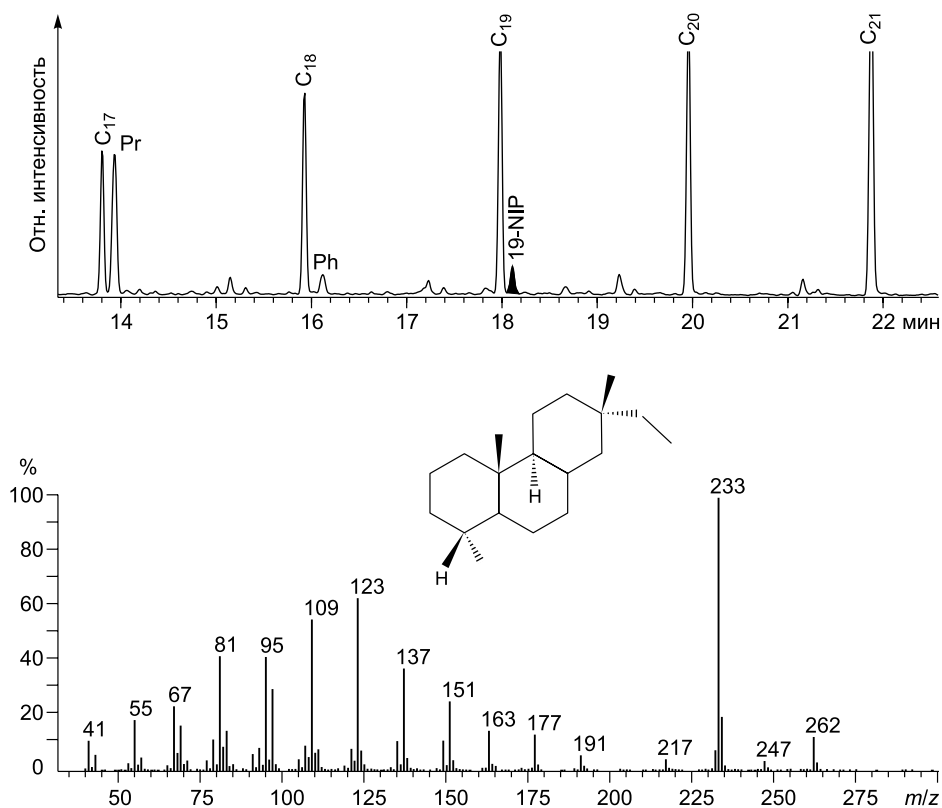


Рис. 6. Масс-хроматограмма алифатической фракции битумоида 4-14, пик и масс-спектр 4β(H)-19-норизопимарана (19-NIP).

тическая фракция битумоида угля Э-17, имеющего наибольший метаморфизм, обогащена алкилпроизводными фенантрена, здесь фиксируются высокие концентрации метил- и диметилфенантронов, ретен.

Наличие в составе ароматической фракции ретена, кадалена, 6-изопропил-1-изогекил-2-метилнафталина [Ellis et al., 1996] свидетельствует в пользу вывода о высших наземных растениях как одном из важнейших источников исходного органического вещества каа-хемских углей [van Aarssen et al., 2000]. Среди трех упомянутых маркеров высшей растительности в углях Каа-Хемского бассейна доминирует ретен, что свидетельствует о значительном вкладе хвойных пород в состав терригенной растительности, поступавшей в осадок. Это согласуется с результатами реконструкции ботанического состава исходной растительности по данным фитерального и палинологического анализов, в соответствии с которыми установлено, что в пределах области древнего торфонакопления произрастала пышная лесная растительность из разнообразных хвойных с подлеском из папоротников различных видов и своеобразных мезозойских плауновидных. Из хвойных доминирует *Parvisaccites*, произрастали *Podocarpaceae*, *Pinaceae*, *Araucariaceae*, гингоцикадофиты. Из папоротниковых, кроме осмундовых, следует отметить *Coniopteris* [Вялов и др., 1991]. Отметим, что соотношение кадален/ретен может также отражать удаленность области осадконакопления от источников сноса [Остроухов и др., 2013].

Значение метилфенантронового индекса (МПИ, см. табл. 1) исследованных образцов и рассчитанных на его основе значений R_{Vt}^o подтверждают выводы об уровнях термической преобразованности разных образцов угля, сделанные на основе данных Rock-Eval и насыщенных углеводородов-биомаркеров.

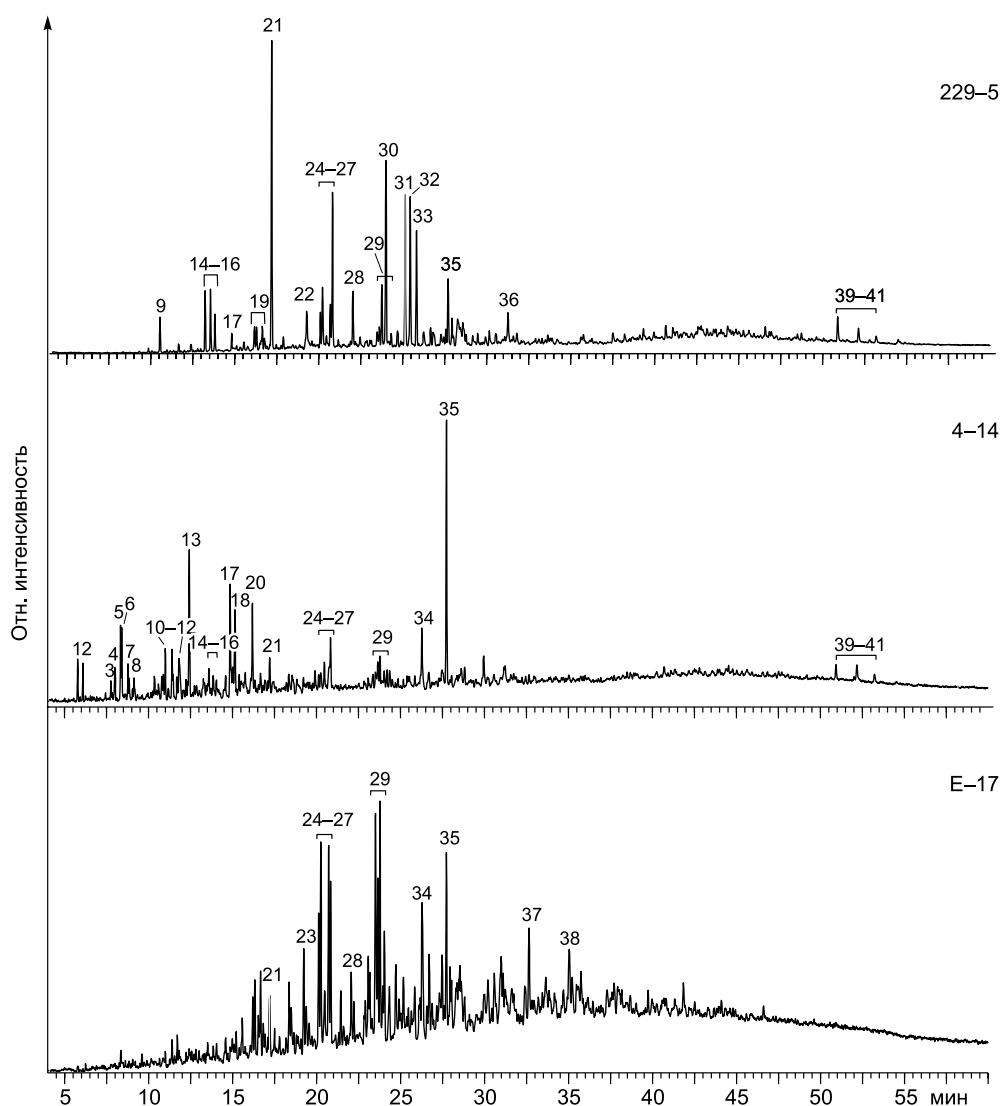


Рис. 7. Масс-хроматограммы ароматических фракций битумоида углей.

Идентификация пиков, см. табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Органическое вещество исследованных проб угля Улуг-Хемского месторождения имеет варьирующие стадии термической зрелости. Это следует из данных Rock-Eval, показателей распределения полициклических биомаркеров и известных данных по маркам углей и показателям отражающей способности витринита. Анализ совокупности данных о составе углеводородов биомаркеров, содержащихся в битумоиде углей, позволяет сделать вывод об однородности исходного органического вещества исследованных проб. Состав исходного ОВ представлен прежде всего остатками терригенной и водной растительности. В пользу этого вывода свидетельствуют данные о распределении стерановых углеводородов, а также *n*-алканов. Значения коэффициентов P_{aq} и P_{max} указывают на более весомый вклад водной растительности по сравнению с терригенной в составе исходного органического вещества.

В пробе Э-17 обнаружены необычно высокие концентрации ряда сесквитерпановых углеводородов, концентрации которых превышают здесь содержания *n*-алканов, элюирующихся в том же временном интервале.

Выводы о видовом составе терригенной растительности могут быть сделаны на основании данных о присутствии в составе алифатической фракции битумоида углей 4β(H)-19-норизопимарана, образование которого связывают с трансформацией одной или нескольких смоляных кислот, а именно сандараконимаровой или изопимаровой [Noble et al., 1986]. Эти соединения являются нормальными компонентами хвойных, т. е. снос остатков хвойных в бассейн происходил с той или иной интенсивностью при накоплении угля пласта Улуг. Вывод о существенном вкладе хвойных в составе терригенного органического вещества также подтвержден данными о составе ароматической фракции. Здесь, среди маркеров высшей растительности: кадален, 6-изопропил-1-изогексил-2-метилнафталин, ретен, значительно доминирует ретен. Их источниками могли служить хвойные семейств Parvisaccites, Podocarpaceae, Pinaceae, Araucariaceae, гинкгоцикадофиты, произраставшие в пределах области древнего торфонакопления. Полученные методами органической геохимии данные о видовом составе терригенной растительности согласуются с результатами фитерального и палинологического анализов и в совокупности корректируют и дополняют представления о формировании вещества каменных углей Улуг-Хемского бассейна из травянистой и кустарниковой растительности [Шибанов, Яковлев, 1989].

ЛИТЕРАТУРА

Берзон Е.И., Петрухина О.Н. Стратиграфическое расчленение юрского разреза Улугхемского каменноугольного бассейна (Республика Тыва) // Региональная геология и металлогения, 2016, № 67, с. 1—12.

Бушнев Д.А., Валяева О.В., Котик И.С., Бурдельная Н.С., Бурцев И.Н. Состав биомаркеров битумоидов из углей и вмещающих отложений северо-востока Печорского угольного бассейна // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2016, № 8, с. 27—32.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Кузьмин Д.В., Рябинкин С.В., Мокеев М.В. Уголь Воркутского района: состав углеводородов биомаркеров, возможности получения обеззоленного концентрата // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2017, № 9, с. 3—11.

Вялов В.И., Корнилов Ю.Н., Черезов М.Ю. Петрографический состав и метаморфизм углей Улуг-Хемского бассейна // Советская геология, 1991, № 5, с. 3—7.

Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М., Недра, 1973, 384 с.

Гуляева Н.Д., Арефьев О.А., Соколов В.Л., Петров Ал.А. Закономерности распределения нормальных и изопреноидных алканов в углях различной стадии метаморфизма // Химия твердого топлива, 1976, №1, с. 106—111.

Каширцев В.А., Конторович А.Э., Москвин В.И., Данилова В.П., Меленевский В.Н. Терпаны нефтей озера Байкал // Нефтехимия, 2006, № 4, с. 243—250.

Ким Н.С., Родченко А.П. Гопановые углеводороды в битумоидах мезозойских отложений западной части Енисей-Хатангского регионального прогиба // Геология и геофизика, 2016, т. 57 (4), с. 758—770.

Лосев А.Л. Угольные бассейны и месторождения Тувинской АССР // Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 8. М., Недра, 1964, с. 677—723.

Остроухов С.Б., Цыганкова В.А., Попова П.Ф. Биомаркеры (кадален и ретен) юрско-меловых отложений Северного Каспия и возможности их использования при палеогеографических реконструкциях // Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории (материалы VII Всероссийского литологического совещания. Новосибирск, 28—31 октября 2013 г.). Новосибирск, ИНГГ СО РАН, 2013, с. 356—359.

Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 264 с.

Решения III Межведомственного регионального стратиграфического совещания по мезозою и кайнозою Средней Сибири. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1981, 91 с.

Смокотина И.В. Сравнительная палинostrатиграфия байоса средней юры Улугхемского угольного бассейна и Канско-Ачинского бассейна // Юрская система России: проблемы стратиграфии и палеогеографии (Седьмое Всероссийское совещание. Москва, 18—22 сентября 2017 г.). М., ГИН РАН, 2017, с. 201—204.

Травин А.Б., Пинус Г.В., Вехов В.А. К характеристике некоторых юрских углей Тувы // Докл. АН СССР, 1951, т. 77, № 5, с. 879—880.

Угольная база России. Т. III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири. Южная часть (Красноярский край, Канско-Ачинский бассейн; Республика Хакасия, Минусинский бассейн; Республика Тыва, Улугхемский бассейн и др. месторождения; Иркутская область, Иркутский бассейн и угольные месторождения Предбайкалья). М., Геоинформцентр, 2002, 488 с.

Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. М., Мир, 1982, 706 с.

Шибанов В.И., Яковлев И.Ю. Марочный состав углей пласта «Улуг» Улугхемского бассейна // Химия твердого топлива, 1989, № 6, с. 52—54.

Alexander R., Kagi R., Noble R. Identification of the bicyclic sesquiterpenes drimane and eudesmane in petroleum // J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, p. 226—228.

Alexander R.L., Kagi R.I.I., Noble R.L., Volkman J.K. Identification of some bicyclic alkanes in petroleum // Org. Geochem. 1984, v. 6, p. 63—70.

Andersson R.A., Kuhry P., Meyers P., Zebühr Y., Crill P., Mörth M. Impacts of paleohydrological changes on *n*-alkane biomarker compositions of a Holocene peat sequence in the eastern European Russian Arctic // Org. Geochem., 2011, v. 42, p. 1065—1075.

Diessel C.F.K. Coal-bearing depositional systems. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1992, 721 p.

Ellis L., Singh R.K., Alexander R., Kagi R.I. Formation of isohexyl alkylaromatic hydrocarbons from aromatization-rearrangement of terpenoids in the sedimentary environment: A new class of biomarker // Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, v. 60, № 23, p. 4747—4763.

Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // Org. Geochem., 2000, v. 31, p. 745—749.

Marynowski L., Pięta M., Janeczek J. Composition and source of polycyclic aromatic compounds in deposited dust from selected sites around the Upper Silesia, Poland // Geol. Quart., 2004, 48 (2), p. 169—180.

Noble R.A., Alexander R., Kagi R.I., Nox J.K. Identification of some diterpenoid hydrocarbons in petroleum // Org. Geochem., 1986, v. 10, p. 825—829.

Paul S., Dutta S. Biomarker signatures of Early Cretaceous coals of Kutch Basin, western India // Curr. Sci., 2015, v. 108 (2), p. 211—217.

Peters K.E., Moldowan J.M. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum // Org. Geochem., 1991, v. 17 (1), p. 47—61.

Peters K.E., Walters C.W., Moldowan J.M. The biomarker guide. Cambridge, Cambridge University Press, 2005, 706 p.

Philp R.P., Gilbert T.D., Friedrich J. Bicyclic sesquiterpenoids and diterpenoids in Australian crude oils // Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, p. 1173—1180.

Radke M., Schaefer R.G., Leythaeuser D. Composition of soluble organic matter in coals: relation to rank and liptinite fluorescence // Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, p. 1787—1800.

Radke M., Vriend S.P., Ramanampisoa L.R. Alkyldibenzofurans in terrestrial rocks: Influence of organic facies and maturation // Geochim. Cosmochim. Acta, 2000, v. 64 (2), p. 275—286.

Reckendorf R.M. Pattern change of several polycyclic aromatic furans and analogous thiophenes on oxidative pyrolysis of pitches in flue gases, and the relevance to their quantitative analysis // Chromatographia, 2003, v. 58 (1—2), p. 103—113.

Trendel J.M., Graff R., Wehrung P., Albrecht P., Dessort D., Connan J. C(14a)-homo-26-nor-17 α -hopanes, a novel and unexpected series of molecular fossils in biodegraded petroleum // J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1993, Issue 5, p. 461—463.

Van Aarssen B.G.K., Alexander R., Kagi R.I. Higher plant biomarkers reflect palaeovegetation changes during Jurassic times // Geochim. Cosmochim. Acta, 2000, v. 64 (8), p. 1417—1424.

Westont R.J., Philp P.R., Sheppard C.M., Woolhouse A.D. Sesquiterpanes, diterpanes and other higher terpanes in oils from the Taranaki Basin of New Zealand // Org. Geochem., 1989, v. 14 (4), p. 405—421.

Поступила в редакцию 20 ноября 2019 г.,
подписана в печать 17 июня 2020 г.