

<https://doi.org/10.3176/oil.1991.2.03>

УДК 552.58 : 66.094.3

*Р. Э. ВЕСКИ, С. М. СИДОРОВА,
Х. А. ТААЛЬ, Л. Я. ПОВУЛЬ*

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ВЕРХНЕТУОНЧАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ. 3. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

*R. VESKI, S. SIDOROVA, H. TAAL,
L. POBUL*

INVESTIGATION OF TUTONCHANA OIL SHALE. 3. OXIDATIVE AND THERMOOXIDATIVE DESTRUCTION DATA

Публикуемая статья продолжает описание комплексного исследования верхнепермских горючих сланцев Верхнетуончанского месторождения, проведенного под руководством **И. Р. Клесмента** на пробе, полученной от А. И. Гинзбург. Согласно данным химического и петрографического анализа, органическое вещество (ОВ) изученных сланцев относится к собственно сапропелитовому генетическому типу и находится на газовой стадии [1], согласно битуминологическим исследованиям, оно находится на стадии не ниже газовой [2].

Верхнетуончанские горючие сланцы (далее по тексту — сапропелит) представляют интерес не только своей доступностью и запасами [1], но и как объект теоретических исследований — в качестве катагенетически преобразованного сапропелита, сохранившего существенную часть своего нефтематеринского потенциала — судя по выходу смолы полукоксования, 38,5 % от ОВ [1], или 31,6 % от керогена сапропелита [3].

Цель настоящего исследования — получить новые данные, позволяющие уточнить генезис и строение этого сапропелита. В отличие от предыдущих исследований [1—3] на этот раз использованы методы окислительной и термоокислительной деструкции.

Экспериментальная часть

В опытах по окислительной деструкции использована обработанная HCl и дебитумоидированная проба верхнетуончанского сапропелита (A^d 20,4 %, S_t^o 1,3 % [2, 3]), полученная из объединенной (образцы 214 и 221) исходной пробы (A^d 31,2 %, $(CO_2)_M^d$ 5,5 %, S_t^d 0,8 %, содержание ОВ (по разнице) 63,3 % [2]).

Окисление сапропелита и анализ полученных продуктов проводили по описанной ранее методике [4]. Продолжительность окисления 70 %-ной HNO_3 при комнатной температуре 1—3 мес. Выбранные условия являются мягкими, так как выходы остатков после экстрагирования

Таблица 1. Выход продуктов окисления сапропелита, % на кероген
Table. 1. Yield of sapropelite oxidative destruction products, % on kerogen

| Условия окисления | Экстракт | | | Остаток экстраги-рования | Суммарный выход |
|---------------------------|------------|---------|------------|--------------------------|-----------------|
| | гексановый | эфирный | ацетоновый | | |
| HNO ₃ , 1 мес | 0,2 | 23 | 13 | 93 | 129,2 |
| HNO ₃ , 2 мес | 1,9 | 23 | 25 | 82 | 131,9 |
| HNO ₃ , 3 мес | 0,1 | 42 | 20 | 71 | 133,1 |
| KMnO ₄ , 95 °C | 0 | 15 | 8 | 0 | 23,0 |

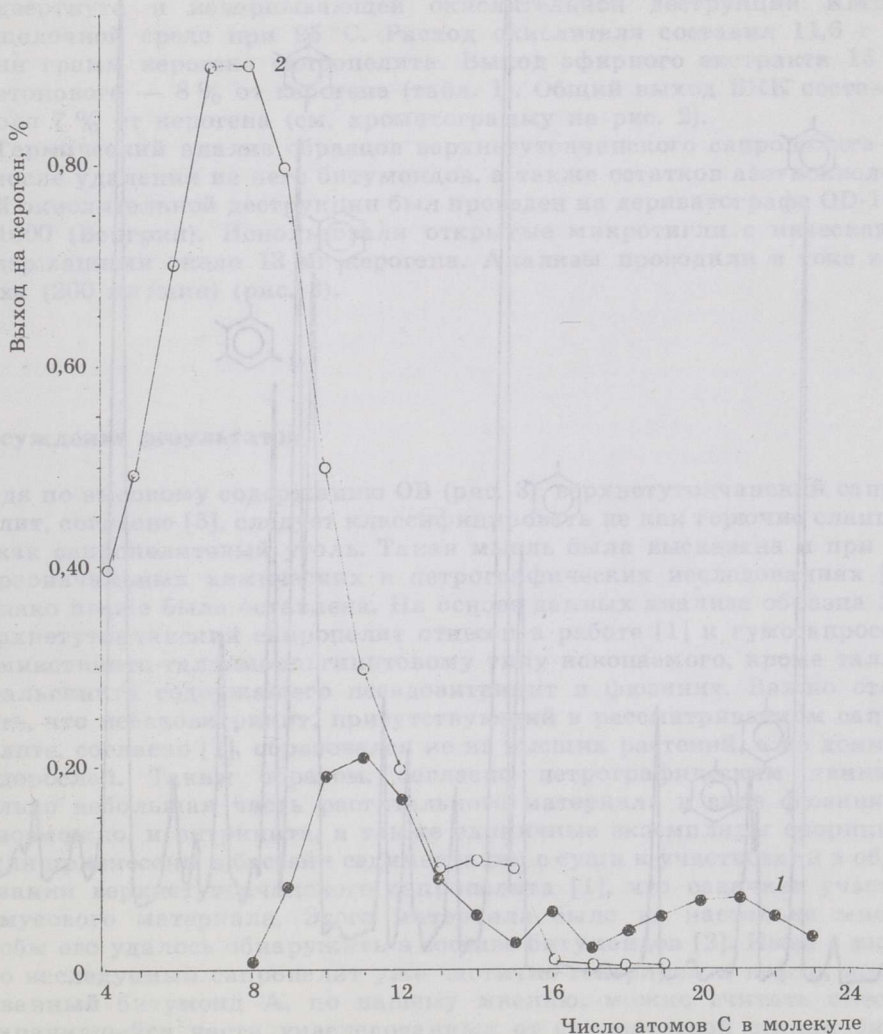


Рис. 1. Выход алифатических моно- (1) и дикарбоновых кислот (2) соответственно при 1- и 3-месячном окислении сапропелита HNO₃ при комнатной температуре

Fig. 1. Yield of aliphatic mono- (1) and dicarboxylic acids (2) resulting from 1- and 3-month nitric acid destruction of sapropelite at room temperature, respectively

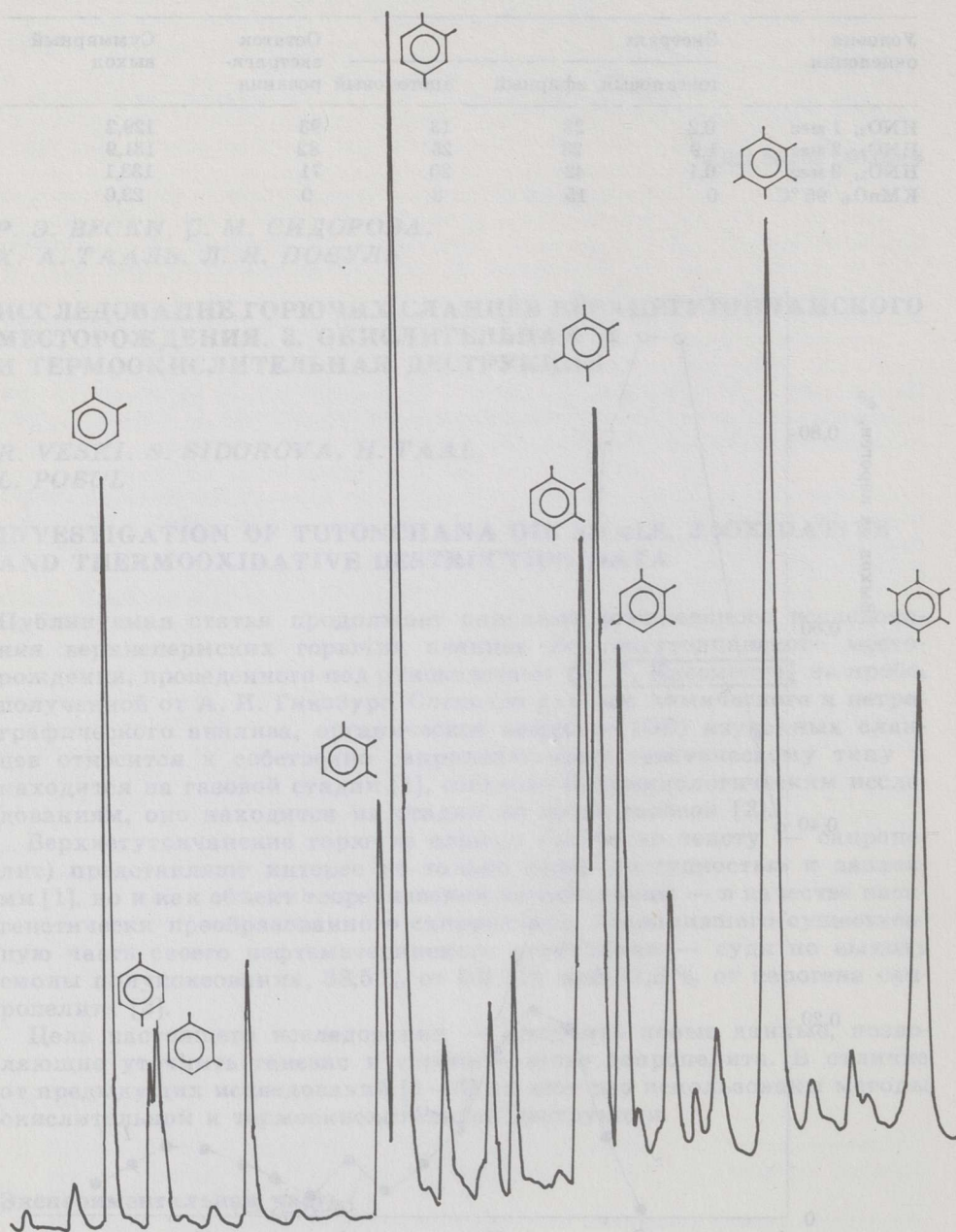


Рис. 2. Хроматограмма бензолкарбоновых кислот суммарного эфи́ро-ацетонового экстракта исчерпывающего окисления сапропелита $KMnO_4$ в щелочной среде при $95^\circ C$
Fig. 2. A chromatogram of the benzene carboxylic acids of the total ether-acetone extract formed by $KMnO_4$ exhaustive oxidative destruction of sapropelite sample in alkali solution at $95^\circ C$

в расчете на кероген высокие (71—93 % — табл. 1). Наибольший выход алифатических монокарбоновых кислот (МКК) получен при двухмесячном окислении — 0,4 %, алифатических дикарбоновых кислот (ДКК) — в трехмесячном опыте — 5,5 % от керогена сапропелита. Эти значения соответствуют наивысшим выходам гексанового и эфирного экстрактов (табл. 1). Среди идентифицированных МКК относительно велика доля кислот C_9 — C_{12} (рис. 1). Образовавшиеся ДКК по сравнению с МКК более короткоцепочечные (C_4 — C_{19}) и имеют максимум в области C_7 — C_8 (рис. 2).

При азотнокислотной окислительной деструкции при комнатной температуре бензолкарбоновые кислоты (БКК) из керогена сапропелитов, как правило, не образуются. Поэтому исследуемая проба была подвергнута и исчерпывающей окислительной деструкции $KMnO_4$ в щелочной среде при 95 °С. Расход окислителя составил 11,6 г на один грамм керогена сапропелита. Выход эфирного экстракта 15 %, ацетонового — 8 % от керогена (табл. 1). Общий выход БКК составил около 7 % от керогена (см. хроматограмму на рис. 2).

Термический анализ образцов верхнетунчанского сапропелита до и после удаления из него битумоидов, а также остатков азотнокислотной окислительной деструкции был проведен на дериватографе OD-102, Q-1000 (Венгрия). Использовали открытые микротигли с навесками, содержащими около 13 мг керогена. Анализы проводили в токе воздуха (200 мл/мин) (рис. 3).

Обсуждение результатов

Судя по высокому содержанию ОВ (рис. 3), верхнетунчанский сапропелит, согласно [5], следует классифицировать не как горючие сланцы, а как сапропелитовый уголь. Такая мысль была высказана и при их первоначальных химических и петрографических исследованиях [1], однако позже была оставлена. На основе данных анализа образца 221 верхнетунчанский сапропелит отнесен в работе [1] к гумосапросорбмикстинито-талломоальгинитовому типу ископаемого, кроме талломоальгинита содержащего псевдовитринит и фюзинит. Важно отметить, что псевдовитринит, присутствующий в рассматриваемом сапропелите, согласно [1], образовался не из высших растений, а из донных водорослей. Таким образом, согласно петрографическим данным, только небольшая часть растительного материала в виде фюзинита, а возможно, и витринита, а также единичные экземпляры споринита были привнесены в бассейн седиментации с суши и участвовали в образовании верхнетунчанского сапропелита [1], что означает участие гумусового материала. Этого материала было не настолько много, чтобы его удалось обнаружить в составе битумоидов [2]. Имея в виду, что исследуемый сапропелит уже частично генерировал нефть, исследованный битумоид А, по нашему мнению, можно считать смесью сохранившейся части унаследованных от сапропелевой стадии битумоидов и протонафтида. По этой причине выводы относительно битумоида А распространяются и на протонафтид.

Здесь следует подчеркнуть, что смола полукоксования изученного сапропелита (искусственный нафтоид) тоже не несет явных признаков присутствия гумусового материала, и только большой выход кокса позволяет исследователям считать объект исследования особым типом сапропелево-гумусового вещества [3].

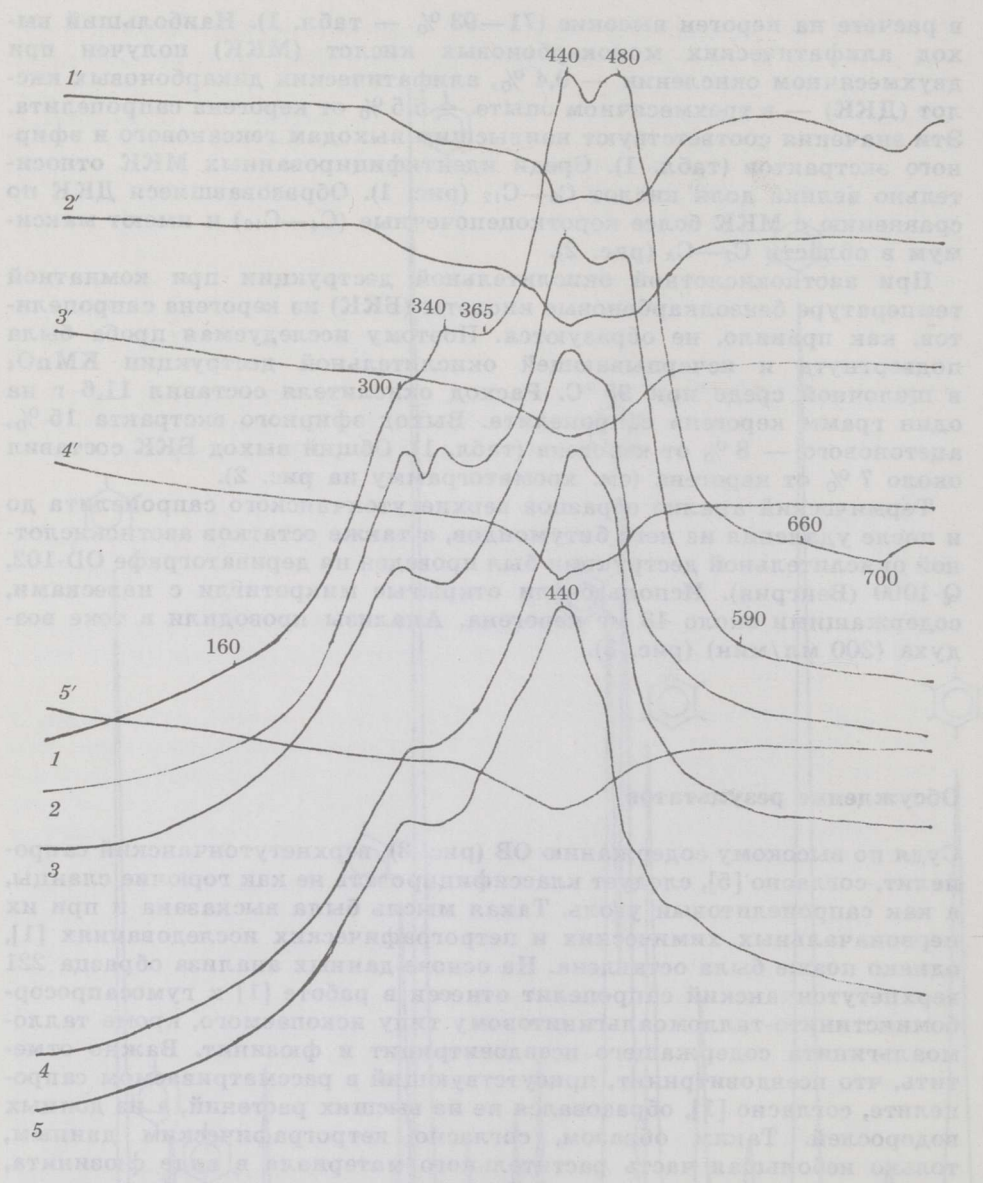


Рис. 3. Кривые ДТА (1—5) и ДТГ (1'—5') верхнетуто́нчанского сапропелита: 1 — исходный сапропелит (содержание ОВ 58,5 %, $(\text{CO}_2)_M^d$ 8,7 %), 2 — дебитумоидированный и декарбонатизированный сапропелит (содержание керогена 80,8 %), 3—5 — остатки после экстрагирования остатков 1-, 2- и 3-месячного азотнокислотного окисления (содержание ОВ 79,9, 76,0 и 75,2 %)

Fig. 3. DTA (1—5) and DTG (1'—5') curves for the Tutonchana sapropelite: 1 — untreated sample (organic matter content 58.5 %, $(\text{CO}_2)_M^d$ 8.7 %), 2 — after removing carbonates and bitumoids (kerogen content 80.8 %), 3—5 — after removing the organic solvent-soluble components from the residue after 1-, 2- and 3-month nitric acids destruction, correspondingly

Отсутствие длинноцепочечных алифатических МКК и ДКК (рис. 1) в продуктах мягкой окислительной деструкции, так же, как и состав парафинов и олефинов, образовавшихся при полукоксовании, свидетельствуют об отсутствии в керогене верхнетунчанского сапропелита характерных для высших растений длинных алифатических структурных единиц.

Судя по данным группового состава [3], в смоле полукоксования этого сапропелита, в расчете на кероген, алканов и алкенов столько же или даже в 1,5 раза больше, чем в смолах катагенетически менее преобразованных собственно сапропелитов, кукурсита и оленёкского богхеда.

Судя по данным термического анализа, в верхнетунчанском сапропелите мало легкодеструктурируемых структурных единиц, поскольку площадь пиков первого экзотермического периода H_1 термоокислительной деструкции (эффекты с максимумами при 300 и 340 °С) значительно меньше площади пиков второго периода H_2 (эффекты с максимумами при 440 и 480 °С, рис. 3). Отношение площади H_1 к суммарной площади пиков H изученного сапропелита $((H_1/H) \times 100, \%)$ составляет около 38 %, что несколько уступает аналогичному показателю для, например, кукурсита — около 50 %. При этом относительная потеря массы керогена верхнетунчанского сапропелита во время первого экзотермического периода $((m_1/m) \times 100, \%)$ составляет всего 20 %, будучи значительно меньше аналогичной потери для керогена кукурсита — около 45 % (табл. 2), и симптоматически равняется тому же показателю для остатка низкотемпературного ожигания (290 °С, 4 ч, растворитель — бензол) керогена кукурсита [6], то есть искусственно метаморфизованного сапропелита. При этом их кривые ДТА значительно различаются морфологически.

При сопоставлении кривых ДТА верхнетунчанского сапропелита и изученных ранее сапропелитовых углей ряда метаморфизма [7] морфологически наиболее близким к первому оказался сапропелит из Львовско-Волынского угольного бассейна, находящийся не на газовой, а на длиннопламенной стадии и имеющий фактор ароматичности f_a определенный по данным спектров ЯМР ^{13}C при кросс-поляризации и вращении образца под магическим углом к магнитному полю, 0,61 [8].

Фактор ароматичности, рассчитанный по формуле $f_a = (100 - V^{daf}) \times 1200 / 1240 C^{daf}$ [9], для верхнетунчанского сапропелита и длиннопламенного сапропелевого угля составляет 0,44 и 0,57 соответственно. По порядку уменьшения атомного отношения H/C и увеличения степени ароматичности, то есть показателей, характеризующих химическую структуру, верхнетунчанский сапропелит располагается в ряду катагенеза до стадии Д (табл. 2). Отметим, что оленёкский богхед, менее преобразованный по сравнению с верхнетунчанским сапропелитом, но близкий к нему по возрасту и территориальному расположению, теряя при искусственном катагенезе от исходной стадии Д до стадии Г примерно две трети от первоначального керогена, по значениям $(H/C)_{ат}$ и f'_a в ряду катагенеза занимает место между сапропелитами, находящимися на стадии Б (ср. данные таблиц 2 и 3). Аномальное положение как верхнетунчанского сапропелита, так и оленёкского богхеда среди остальных сапропелитов объясняется, по всей вероятности, аномально высоким остаточным содержанием в них длинноцепочечных алифатических структурных единиц.

Помимо многих косвенных свидетельств о наличии ароматических структурных элементов в керогене верхнетунчанского сапропелита,

Таблица 2. Показатели, характеризующие долю ароматических структурных единиц в керогене верхнетуто́нчанского сапропелита сравнительно с другими сапропелитами [1, 6—10]

Table 2. Indices characterizing the portion of aromatic structural units in Tutonchana sapropelite in comparison with some other sapropelites [1, 6—10]

| Сапропелит | $(H/C)_{ат}$ | | f'_a | H_1/H | m_1/m | Расход KMnO ₄ , г на 1 г керогена | Выход БКК, % на керо- ген | Стадия преобра- зован- ности |
|---------------------|--------------|--------|--------|---------|---------|---|------------------------------------|---------------------------------------|
| | f_a | f'_a | | | | | | |
| Кукерсит | 1,52 | 0,11 | 0,19 | 50 | 45 | | ~1 | Б(Д) |
| Подмосковный | 1,35 | 0,33 | 0,36 | 58 | 9 | 15,1 | 3 | Б |
| Верхнетуто́нчанский | 1,19 | — | 0,44 | 38 | 20 | 11,6 | 7 | Г |
| Львовско-Волынский | 0,96 | 0,61 | 0,57 | 27 | 8 | 10,3 | 5 | Д |
| Донецкий | 0,83 | 0,62 | 0,72 | 32 | | 8,6 | 6 | Г |

нами получены и прямые доказательства этого, а именно: при окислительной деструкции было выделено и идентифицировано около 7 % БКК на кероген. Судя по низкой доле 1,4-, 1,3- и 1,3,5-БКК (рис. 2), которые не могут образоваться из конденсированных ароматических структурных единиц, и значительной доли высокоосновных БКК, ароматические структурные единицы, ответственные за образование БКК, являются высококонденсированными.

ОВ остатков окисления азотной кислотой при комнатной температуре верхнетуто́нчанского сапропелита содержит стойкие структурные элементы, которые деструктируются при термическом анализе во втором экзотермическом периоде (рис. 3), отличаясь этим от ОВ аналогичного остатка катагенетически менее преобразованных сернистых сырьевых горючих сланцев, обладающих более низким выходом смолы полукоксования, чем у сапропелита (ср. также рис. 3 и рис. 6 в [4]).

Таблица 3. Изменения керогена оленёкского богхеда при искусственном катагенезе [11]

Table 3. Changes in Olenyok boghead kerogen by artificial catagenesis [11]

| Стадия преобразованности | Выход, % | C^{daf} , % | H^{daf} , % | $(H/C)_{ат}$ | V^{daf} , % | f'_a |
|--------------------------|----------|---------------|---------------|--------------|---------------|--------|
| Исходный кероген | | | | | | |
| Д | 100 | 80,3 | 9,9 | 1,48 | 92,5 | 0,09 |
| Преобразованный кероген | | | | | | |
| Не опр. | 90 | 84,4 | 10,7 | 1,52 | 89,7 | 0,12 |
| Г | 24 | 83,6 | 10,4 | 1,50 | 76,9 | 0,27 |
| Г—Ж | 20 | 87,4 | 10,1 | 1,39 | Не опр. | — |
| Ж | 13 | 79,0 | 7,1 | 1,08 | 43,1 | 0,70 |

В литературе ароматические и тем более высококонденсированные структурные элементы часто относят к гумусовой составляющей каустобиолитов, как будто изначально алифатические структурные единицы малообразованных сапропелитов не способны в ходе катагенетических изменений преобразовываться в ароматические.

В случае верхнетуто́нчанского сапропелита, в котором доля гумусового материала мала, а сам сапропелит катагенетически преобразован, было бы справедливым отнести большую часть ароматических структурных элементов не к гумусовой, а к сапропелевой составляющей.

Выводы

1. По высокому содержанию органического вещества верхнетуончанские горючие сланцы следует отнести к классу сапропелитовых углей.
2. При окислительной деструкции керогена верхнетуончанского сапропелита образуются алифатические моно- и дикарбоновые кислоты, длина цепи которых не характерна для низших растений, и многоосновные бензолкарбоновые кислоты, свидетельствующие о наличии в керогене высококонденсированных структурных единиц.
3. Полученные прямые и косвенные доказательства наличия в керогене верхнетуончанского сапропелита ароматических структурных элементов, в том числе высококонденсированных, не опровергают мнение о сапропелевом происхождении последних, так как ароматические структуры свойственны и катагенетически преобразованным собственно сапропелитам.

SUMMARY

The present communication is a continuation of investigations of Upper Permian Tutonchana oil shales (further sapropelite) from the Tunguska coal basin, the river Upper Tutonchana [1—3]. The organic-rich sapropelite arouses interest not only for its reserves and easy accessibility, but also from a theoretical viewpoint as a catagenetically transformed rock (the gaseous stage), having preserved a considerable part of its oil-generating potential when judging by semicoking oil yield.

To obtain new evidence of the genesis and structure of sapropelite, the oxidative and thermooxidative destruction methods described earlier [4] were used. By mild HNO_3 oxidative destruction at room temperature, the sapropelite kerogen afforded extracts in high yield. By gas chromatographic analysis of the latter, aliphatic mono- (C_9 — C_{23}) and dicarboxylic acids (C_4 — C_{19}) (Fig. 1) were identified whose chain lengths are similar to that of the acids formed from the transformation products of lower plants. Exhaustive KMnO_4 oxidation in alkaline medium yields about 7% of benzenecarboxylic acids, including polybasic ones (Fig. 2).

According to thermal analysis data the content of easy-to-decompose structural units in the kerogen of sapropelite is low (Fig. 3), being almost as low as that in the low-temperature liquefaction residue of kukersite kerogen (290°C , 6 h, solvent benzene [6]), i. e. artificially metamorphosed sapropelite. A comparison of DTA curves for the Tutonchana sapropelite and sapropelitic coals (stages from brown to antracite) showed that sapropelite of the long-flame stage rather than of the gaseous one is morphologically most similar to the investigated sapropelite.

According to ^{13}C NMR spectra by cross-polarization and rotation of the sample under the magic angle to the magnetic field, the aromaticity factor f_a of the long-flame sapropelite equals 0.61 [8]. The aromaticity factor f'_a calculated according to [9] for Verkhne Tutonchana sapropelite and long-flame coals is 0.44 and 0.57, respectively. The data characterizing the portion of aromatic structural elements in sapropelites (Table 2) indicate that Tutonchana sapropelite occupies the place before rather than behind long flame stage when sapropelites are arranged in the order of decreasing H/C atomic ratio and increasing degree of aromaticity, i. e. by the indices characterizing their chemical structure. The same peculiarities have the data characterizing the artificial metamorphism of Olenyok boghead of the same geological age and location as Tutonchana sapropelite. The boghead losing about 2/3 of its initial kerogen, goes over to lean stage without changes in its elemental composition, but losing gradually the volatiles (Table 3).

Thus, by organic composition Tutonchana sapropelite should belong to sapro-

pelitic coals (according to [5]). The sapropelite kerogen contains both aliphatic and aromatic structural units. The presence of the latter in the sapropelite kerogen does not disprove their sapropelitic origin, as these units are, in fact, characteristic of catagenetically transformed sapropelites. An increase in aromatic structural units in the Olenyok boghead and the Tutonchana sapropelite kerogen by catagenesis proceeds more slowly than by transformation of the sapropelites earlier studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлев И. К., Гинзбург А. И., Летушова И. А. Горючие сланцы и сапропелево-гумусовые угли Верхне-Тунчанского месторождения Тунгусского бассейна // Химия тв. топлива. 1981. № 3. С. 87—94.
2. Бондарь Е. Б., Куузук М. Г. Исследование горючих сланцев Верхнетунчанского месторождения. 1. Общая характеристика и состав битумоида // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 3. С. 256—269.
3. Салусте С. Я., Клесмент И. Р. Исследование горючих сланцев Верхнетунчанского месторождения. 2. Состав смолы полукоксования // Там же. 1987. Т. 4, № 1. С. 66—75.
4. Вески Р. Э., Побуль Л. Я., Сидорова С. М., Тааль Х. А. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 7. Окислительная и термоокислительная деструкция органического вещества сланца // Там же. 1986. Т. 3, № 3. С. 293—300.
5. Вески Р. Об определяющих признаках горючих сланцев // Изв. АН ЭССР. Хим. 1981. Т. 30, № 1. С. 1—4.
6. Вески Р., Клесмент И., Побуль Л. и др. Состав продуктов низкотемпературного ожигения кукурсита по данным окислительной деструкции // Там же. 1986. Т. 35, № 4. С. 255—264.
7. Вески Р. Э., Тааль Х. А., Сидорова С. М. и др. Окислительная и термоокислительная деструкция сапропелитовых углей ряда метаморфизма // Докл. АН УССР. Сер. В. Геол., хим. и биол. науки. 1990. № 2. С. 41—44.
8. Кучер Р. В., Базарова О. В., Тээяр Р. Э. Структурный анализ сапропелитов методом ^{13}C ЯМР высокого разрешения // Там же. 1984. № 7. С. 42—44.
9. Ван-Кревелен Д. В., Шуер Ж. Наука об угле. — М., 1960.
10. Vitorović D., Vučelić D., Gašić M. J. et al. NMR-method for qualitative and quantitative analysis of the organic matter in oil shales // Adv. Org. Geochem. Preprint. 18 pp.
11. Глебовская Е. А., Мельцанская Т. Н., Легер Л. А. и др. Ступени катагенетических превращений органического вещества // Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1976. С. 299—308.

Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн

Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn

Представил Ю. Канн
Поступила в редакцию
20.03.90

Presented by J. Kann
Received 20.03.90