УГОЛЬ ВОРКУТСКОГО РАЙОНА: СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДОВ БИОМАРКЕРОВ, ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЕЗЗОЛЕННОГО КОНЦЕНТРАТА

Д. А. Бушнев¹, Н. С. Бурдельная¹, С. В. Рябинкин¹, Д. В. Кузьмин¹, М. В. Мокеев²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; burdelnaya@geo.komisc.ru

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

Методом хромато-масс-спектрометрии исследован состав биомаркеров битумоида углей Воркутского района из шахт Воргашорская, Комсомольская, Октябрьская. Значения коэффициентов P_{aq} и P_{wax} свидетельствуют о выраженном вкладе водной растительности в состав исходной органической массы углей, при этом распределение стерановых углеводородов C_{27} — C_{29} характеризуется доминированием стерана состава C_{29} . Угли Воркутского района неоднородны по составу ароматической фракции битумоида. Доминирование ретена характерно для углей ш. Воргашорской, для углей шахт Комсомольской и Октябрьской этот углеводород не выделяется на фоне остальных ароматических соединений. Для трёх образцов угля экстракцией N-метилпирролидоном получен обеззоленный уголь. Полученный гиперуголь исследован методом ^{13}C ЯМР в твёрдом теле. Значительных отличий в химической структуре исходного угля, гиперугля и остатка не зафиксировано.

Ключевые слова: Воркутский район, гиперуголь, биомаркеры, ^{13}C ЯМР в твёрдом теле.

COAL OF VORKUTA REGION: COMPOSITION OF HYDROCARBONS OF BIOMARKERS, POSSIBILITY OF OBTAINING AN ASHLESS CONCENTRATE

D. A. Bushnev¹, N. S. Burdelnaya¹, S. V. Ryabinkin¹, D. V. Kuzmin¹, M. B. Mokeev²

¹Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

²Institute of Macromolecular compounds Russian Academy of Science, St. Petersburg

The biomarkers composition of bitumen isolated from the Vorkuta region coals (the Vorgashorskaya, Komsomolskaya and Oktyabrskaya mines) was studied by gas-chromatography-mass spectrometry. The values of P_{aq} and P_{wax} coefficients indicate a pronounced contribution of aquatic vegetation to the composition of the initial organic mass of the coals, while the distribution of C_{27} — C_{29} sterane hydrocarbons is characterized by the dominance of C_{29} sterane. The coals of the Vorkuta region were heterogeneous in composition of the aromatic fraction of bitumen. The predominance of the retene is characteristic for the coals of Vorgashor, as for coal of Komsomolskaya and Oktyabrskaya, this hydrocarbon does not stand out against the background of other aromatic compounds. For the three coal samples ashless extracts were obtained with N-methylpyrrolidone. The resulting hypercoal was studied by solid state ^{13}C NMR. Significant differences in the chemical structure of the initial coal, hypercoal and residue are not recorded.

Keywords: Vorkuta region, hypercoal, biomarkers, solid state ^{13}C NMR.

Получение так называемых гиперуглей является в настоящее время одним из актуальных направлений развития технологии переработки ископаемых углей [16, 20—22]. Решение этого вопроса связано с несколькими основными задачами: изучением химизма взаимодействия растворителя и органической массы угля [20, 22], изучением влияния известных технологических свойств углей разных марок на выход обеззоленного экстракта [16, 21], поиском возможной взаимосвязи между геохимическими характеристиками органической массы угля (то есть состава биомаркеров) и возможностью получения из него обеззоленного концентрата.

Геохимия биомаркеров углей Печорского бассейна ранее изучалась на материале Неченского месторождения [5], шахты Интинская [3] и разрезов по р. Сырья Воркутского района [4]. Выделение и анализ химической структуры гиперугля осуществлялся на материале углей марки Д шахты Интинская [3].

Целями настоящего исследования является изучение состава углеводородов биомаркеров, содержащихся в би-

тумоиде углей Воркутского и Воргашорского месторождений, а также изучение возможностей получения обеззоленных экстрактов из этих углей при экстракции N-метилпирролидоном.

Экспериментальная часть

Выделение хлороформенного битумоида (ХБА), анализ содержания органического углерода (C_{org}), фракционирование ХБА [1], его анализ методами газовой хроматографии (ГЖХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС) проводились комплексом ранее отработанных методов [2].

Анализ элементного состава угля проведён в ИБ Коми НЦ УрО РАН.

Для получения обеззоленного экстракта применяли методику [3] с тем отличием, что стадия предварительного обогащения в тяжёлой жидкости была исключена.

Результаты и их обсуждение

Для исследования было отобрано 5 проб углей (см. табл. 1). Исследованные угли относятся к пласту Мощ-

Таблица 1. Геохимическая характеристика исследованных углей

Table 1. Geochemical characteristics of studied coals

Образец Sample	ш. Воргашорская, пласт Мошный, 30—60 см от подошвы Vorgashorskaya Mine, Moshchny bed, 30—60 cm from floor	ш. Воргашорская, пласт Мошный, 120—150 см от подошвы Vorgashorskaya Mine, Moshchny bed, 120—150 cm from floor	ш. Воргашорская, пласт Мошный, 180—200 см от подошвы Vorgashorskaya Mine, Moshchny bed, 180—200 cm from floor	ш. Октябрьская, гор-т 2, пласт Мошный, 150—188 см от подошвы Oktyabrskaya Mine, horizon 2, Moshchny bed, 150—188 cm from floor	ш. Комсомольская, пласт Мошный, 240—270 см от подошвы Komsomolskaya Mine, Moshchny bed, 240—270 cm from floor
Возраст / Age	P ₁ k	P ₁ k	P ₁ k	P ₁ k	P ₁ k
Литология Lithology	Блестящий/полублестящий Bright/semibright				Блестящий Bright
1	2	3	4	5	6
Валовая характеристика / Gross characteristics					
C _{орг} , %	78.28	74.70	76.27	79.41	81.00
ХБА, %	0.55	0.67	0.67	0.48	0.35
A, %	6.6	-	-	6.2	5.6
H/C	0.76			0.73	0.76
O/C	0.090			0.079	0.064
Состав углеводородов битумоида / Bitumoid hydrocarbon composition					
Pr/Ph	8.32	11.66	8.45	6.41	5.19
Pr/C ₁₇	2.82	8.37	3.04	1.72	0.65
2*C ₁₇ /C ₁₆ +C ₁₈	1.04	1.05	1.00	1.02	1.02
2*C ₂₇ /C ₂₆ +C ₂₈	1.28	1.77	2.04	1.15	1.30
Paq	0.88	0.84	0.92	0.83	0.91
Pwax	0.27	0.38	0.24	0.33	0.23
CPI ₂₅₋₃₁	1.39	1.67	2.16	1.29	1.41
22S/22S+R	0.60	0.59	0.59	0.58	0.59
β _α , % C ₃₀	16.72	28.91	18.36	13.07	10.80
20S/20S+R	0.45	0.39	0.46	0.46	0.42
C ₂₉ αββ/αββ+ααα	0.42	0.24	0.35	0.46	0.50
C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉ αββ-стераны	11:15:74	19:16:65	9:14:76	9:18:73	7:19:74
MPI-1	0.54	0.40	0.45	0.61	0.58
Rc, %	0.70	0.61	0.64	0.73	0.72
Экстракция N-метилпирролидоном / Extraction by methylpyrrolidone					
Выход экстракта, % Yield, %	16.3	-	-	20.0	32.5
A (ГПУ), %	0.4	-	-	0.4	0.1
A (остатка), % A (residue)	7.0	-	-	6.1	6.7

Примечание:

A — зольность, %

C_{орг} — содержание органического углерода, %

ХБА — хлороформенный битумоид A, %

Pr/Ph — пристан/фитан по данным ГЖХ

Pr/C₁₇ — пристан/н-гептадекан по данным ГЖХ

CPI₂₅₋₃₁ — соотношение н-алканов по данным ГЖХ: $0.5 \cdot (C_{25} + 2 \cdot C_{27} + 2 \cdot C_{29} + C_{31}) / (C_{26} + C_{28} + C_{30})$

$2 \cdot C_{17} / (C_{16} + C_{18})$ — 2*н-гептадекан/(н-гексадекан+н-октадекан) по данным ГЖХ

αββ-стераны C₂₇:C₂₈:C₂₉ на примере C₂₇ — $100 \cdot (C_{27} \alpha \beta \beta \ 20S + 20R) / (C_{27} \alpha \beta \beta \ 20S + 20R + C_{28} \alpha \beta \beta \ 20S + 20R + C_{29} \alpha \beta \beta \ 20S + 20R)$ по данным хромато-масс-спектрометрии с использованием масс-хроматограммы по 218 иону.

C₂₉ αββ/αββ+ααα — $(\alpha \beta \beta \ 20S + 20R) / (\alpha \beta \beta \ 20S + 20R + \alpha \alpha \alpha \ 20S + 20R)$ C₂₉-стеранов по данным хромато-масс-спектрометрии (m/z = 217).

20S/(20S+R) — ααα 20S/(ααα 20S+20R) C₂₉-стеранов по данным хромато-масс-спектрометрии (m/z = 217).

22S/(22S+R) — αβ 22S/(αβ 22S+22R) C₃₁-гопанов по данным хромато-масс-спектрометрии (m/z = 191).

β_α, % C₃₀ — $100 \cdot \text{моретан } C_{30} / (\text{моретан } C_{30} + \text{гопан } C_{30})$ по данным хромато-масс-спектрометрии (m/z = 191).

ный ($p_{14+13+12+11}$) двух месторождений — Воргашорского (ш. Воргашорская) и Воркутского (ш. Октябрьская и ш. Комсомольская). Известно, что по метаморфизму углей этих месторождений несколько отличаются: для Воркутского характерно наличие углей марок 1-2Ж, для Воргашорского — марок Д-1Ж. По своему микрокомпонентному составу углей пласта Мощный характеризуются как преимущественно витринитовые (70 %), с подчинённым содержанием фюзенита (20 %) и незначительным семивитринита и липтинита (до 10 %) [6]. Содержание органического углерода в пробах угля, выход хлороформенного битумоида А и элементный состав приведены в таблице 1.

Состав *n*-алканов и изопреноидов битумоида углей

Насыщенная фракция битумоида углей Воргашорского месторождения характеризуется максимальным содержанием пристана, для этих образцов отношение Pr/Ph превышает 8, а величина отношения Pr/C_{17} больше 3 и достигает 8 в образце 120—150 см. В битумоидах углей Воркутского месторождения отношение Pr/Ph составляет величину 5—6, а отношение Pr/C_{17} меньше 2 (рис. 1, табл. 1). Такие высокие отношения Pr/Ph являются характерными для терригенного органического вещества, накапливавшегося в окислительных обстановках [17]. Известно, что величина отношения Pr/Ph зависит от метаморфизма угля и достигает максимума в интервале 0.5—1.12 % R_o [12, 18]. Для битумоидов угля характерно выраженное доминирование *n*-алканов состава C_{21} , C_{23} , C_{25} , C_{27} , C_{29} , C_{31} над соседними гомологами (рис. 1, табл. 1). Происхождение этих реликтовых углеводородов связывают в случае C_{27} — C_{31} с захоронением остатков высшей растительности, а конкретно с её эпикутикулярными восками. Присутствие углеводородов C_{21} — C_{25} может отражать вклад в состав исходного ОВ сфагнома, погруженных макрофитов, микроводорослей и цианей. Для количественного отражения вклада этих двух групп ископаемого ОВ предложено к использованию два коэффициента [8, 14, 24]:

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

Для всех исследованных нами образцов $P_{aq} \gg P_{wax}$. Это соотношение коэффициентов характерно для ископаемого органического вещества с существенным вкладом водной растительности.

Состав полициклических биомаркеров

Полициклические биомаркеры стеранового и гопанового рядов несут в своём составе информацию об исходном органическом веществе, условиях его накопления в осадке и термической зрелости [16]. К показателям зрелости органического вещества относят такие отношения, как $20S/20S+R$ и $\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$, определённые по регулярным стеранам состава C_{29} , $22S/22S+R$, рассчитанные по $\alpha\beta$ -гопанам состава C_{31} или C_{32} , а также долям оретановых углеводородов $\beta\alpha$, % C_{30} (табл. 1).

В нашем случае показатель $22S/22S+R$, определённый по составу C_{31} -гопанов, достиг равновесной величины, что указывает на катагенез ОВ выше 0.5 % R_o . Показатели, определённые по стеранам состава C_{29} ($20S/20S+R$ и $\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$), не достигли равновесия, что говорит о термической зрелости ниже 0.8—0.9 % R_o . Наименьшей зрелостью среди исследованных, по данным полициклических биомаркеров, характеризуется образец ш. Воргашорская 120—150 см, а наибольшей — образцы ш. Октябрьская и Комсомольская.

Одним из показателей зрелости, особенно эффективных на начальных стадиях катагенеза, является отношение $\beta\alpha/\alpha\beta+\beta\alpha$ -гопанов, то есть доля моретанов. Эта величина в обычных нефтематеринских породах резко убывает до величины 0.05 при достижении величины R_o 0.7 %. В случае же углей иногда наблюдается отношение ba/ab , равное 0.3 при величине R_o в интервале 0.6—0.7 % [15]. В нашем случае высокое содержание моретана фиксируется в образце ш. Воргашорская 120—150 см (табл. 1).

Одним из основных показателей, отражающих состав исходного органического вещества осадков, является распределение регулярных стеранов состава C_{27} — C_{29} . Для исследованных углей не выявлено значимой разницы в составе стеранов, для всех них характерно доминирование стерана C_{29} при подчинённом положении стеранов состава C_{27} и C_{28} . Доля данного углеводорода составляет здесь 65—76 %. Эта картина практически не отличается от зафиксированной ранее в углях из верхнепермских отложений по р. Сырьяга (Воркутский район) [3], в то время как для углей из Интинского и Неченского (Интинский район) месторождений характерно ещё более высокое содержание стерана C_{29} , которое составляет здесь 68—90 % [4, 5]. В любом случае высокая концентрация стерана C_{29} выступает в качестве признака значительного вклада терригенного органического вещества в осадок [17].

Notes for the table 1:

A — ash content, %

C_{org} — content of organic carbon, %

XBA — chloroform bitumoid A, %

Pr/Ph — pristane/phytane according to GC

Pr/C_{17} — pristane/*n*-heptadecane according to GC

CPI_{25-31} — the ratio of *n*-alkanes according to GC: $0.5 * 0.5 * (C_{25} + 2 * C_{27} + 2 * C_{29} + C_{31}) / (C_{26} + C_{28} + C_{30})$

$2 * C_{17} / (C_{16} + C_{18})$ — 2 * *n*-heptadecane/(*n*-hexadecane + *n*-octadecane) according to GC

$\alpha\beta\beta$ -steranes $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ on example C_{27} — $100\% * (C_{27} \alpha\beta\beta 20S+20R) / (C_{27} \alpha\beta\beta 20S+20R + C_{28} \alpha\beta\beta 20S+20R + C_{29} \alpha\beta\beta 20S+20R)$ by chromato-mass spectrometry using a 218-ion mass-chromatogram.

$C_{29} \alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$ — $(\alpha\beta\beta 20S+20R) / (\alpha\beta\beta 20S+20R + \alpha\alpha\alpha 20S+20R)$ C_{29} -steranes according to chromato-mass spectrometry ($m/z = 217$).

$20S/(20S + R)$ — $\alpha\alpha\alpha 20S/(\alpha\alpha\alpha 20S + 20R)$ C_{29} -steranes according to chromato-mass spectrometry ($m/z = 217$).

$22S/(22S+R)$ — $\alpha\beta 22S/(\alpha\beta 22S+22R)$ C_{31} -hopanes according to chromato-mass spectrometry ($m/z = 191$).

$\beta\alpha$, % C_{30} — $100 * \text{moretane } C_{30} / (\text{moretane } C_{30} + \text{hopane } C_{30})$ according to chromato-mass spectrometry ($m/z = 191$).

Рис. 1. Хроматограммы алифатической фракции битумоида углей

Fig. 1. Chromatograms of aliphatic fraction of coal bitumoid

Состав ароматических углеводородов битумоида

В ароматической фракции хлороформных экстрактов изученных углей присутствует сходный набор ароматических компонентов, представленных преимущественно метил-, диметил- и триметилнафталинами, фенантrenom и его метил-, диметил- и триметилпроизводными, метил- и этилзамещенными бифенилами, а также метил- и диметилбензофуранами (рис. 2, табл. 2). В подчиненных концентрациях находятся пирен и его метилзамещенные гомологи, а также бензо[b]наптофураны. Все перечисленные выше соединения являются основными компонентами битумоида, свойственного гумусовому ОВ [3, 13, 23].

Из представленной выборки образцов можно выделить два типа распределения ароматических компонентов фракции (рис. 2). Для образцов из ш. Комсомольская и Октябрьская производные нафталина, фенантрена, бифенила и дибензофурана являются доминирующими в ароматической фракции, для экстрактов углей из ш. Воргашорская на фоне этих компонентов резко выделяется пик, относящийся к ретену (48), представляющему конечный

продукт преобразования абиетиновой кислоты, входящей в состав смолы хвойных растений (рис. 3). В образцах из ш. Комсомольская и Октябрьская концентрация ретена находится на уровне алкилзамещенных нафталинов и фенантренов. Наличие ретена и метилретена (вероятно, 2-метилретена, образующегося из абиетана при перемещении одной из метильных групп в гем-диметильном фрагменте (рис. 3), свидетельствует о вкладе хвойной растительности в формирование состава органической массы углей [23].

В составе ароматической фракции битумоидов углей раннепермского возраста Интинского месторождения Печорского угольного бассейна наряду с ретенom и метилретенom в значительных концентрациях были обнаружены промежуточные продукты трансформации абиетиновой кислоты (рис. 3) — дегидроабиетан и симмонеллит [10]. Эти соединения можно обнаружить исключительно в незрелых углях, в которых отражательная способность витринита не превышает 0.7—0.8 % [13]. Отсутствие дегидроабиетана и симмонеллита в воркутинских экстрактах подтверждает значительную зрелость углей. Кадален, предшественником которого является бициклический сес-

Рис. 2. Масс-хроматограммы по общему ионному току ароматических фракций битумоида углей

Fig. 2. Mass-chromatograms for total ion current of aromatic fractions of coal bitumoid

квитерпен — кадинен, обнаруживаемый во многих травянистых растениях, бурых водорослях, мохообразной растительности, грибах и ряде других источников [9], также присутствует в значительных концентрациях в составе ароматической фракции интинских экстрактов углей. В воркутинских углях его содержание ничтожно. Отношение содержания кадалена к ретену активно используется в интерпретации изменения видового состава растительности и возраста пород [7, 19]. Поскольку источником обоих компонентов является терригенная растительность, то преобладание одного из них в исследуемых углях может свидетельствовать либо о смене растительности, либо об удалении (приближении) береговой линии от места накопления (палеобассейна). Так, повышенное содержание ретена относительно кадалена авторы [7] связывают с удаленностью от источника сноса, поскольку ретен, входящий в состав смолистых веществ, является более устойчивым к транспортировке.

Установленная нами разница в распределении ароматических компонентов между битумоидами Воркутских углей сопровождается также и неодинаковым содержанием ароматической фракции в битумоиде. Для углей из ш. Воргашорская выход ароматической фракции составил более 20 % в пересчете на исходный битумоид, для углей из ш. Комсомольская и Октябрьская — 13 и 15 % соответственно.

Элементный состав угля

Атомные отношения Н/С и О/С, нанесённые на диаграмму Ван Кревелена (рис. 4), указывают на соответствие метаморфизма изучаемых углей каменноугольной стадии. При этом зрелость органического вещества угля из ш. Воргашорская ниже, чем для углей ш. Октябрьская и Комсомольская, что подтверждает результаты, полученные при анализе углеводородов битумоида. Результаты элементного анализа могут указывать на более высокий катагенез органического вещества угля по сравнению с данными по полициклическим биомаркерам битумоида.

Получение гиперуглей

Получение обеззоленных углей является важнейшей технологической задачей, решение которой способно принципиально изменить баланс в топливно-энергетической сфере. Предыдущие исследования показали возможность получения обеззоленного концентрата из углей марки Д шахты Интинская [3]. При экстракции N-метилпирролидоном здесь был получен гиперуголь с выходами 11—31 % на породу. Выходы обеззоленных экстрактов из углей, рассматриваемых в данной работе, составляют 16—32 % на породу (табл. 1). Наиболее высокие выходы экстракта были получены после обработки исходных углей из ш. Комсомольская и Октябрьская.

Таблица 2. Расшифровка пиков ароматических соединений на рис. 2

Table 2. Decoding of peaks of aromatic compounds at Fig. 2

	Название соединения / Compound	Характеристические ионы Characteristic ions	Название соединения / Compound	Характеристические ионы Characteristic ions
1	2-метилнафталин / 2-methylnaphthalene	142 (M ⁺)	1-метилдibenзофуран / 1-methyldibenzofuran	26
2	1-метилнафталин / 1-methylnaphthalene	142 (M ⁺)	1,3,6,7-тетраметилнафталин / 1,3,6,7-tetramethylnaphthalene	27
3	Бифенил / biphenyl	154 (M ⁺)	Кадален / cadalen	28
4	2-этилнафталин / 2-ethylnaphthalene	141, 156 (M ⁺)	Диметилдibenзофуран / dimethyldibenzofuran	29
5	1-этилнафталин / 1-ethylnaphthalene	141, 156 (M ⁺)	Диметилдibenзофуран / dimethyldibenzofuran	30
6	2,6- + 2,7-диметилнафталины / 2,6- + 2,7-dimethylnaphthalenes	141, 156 (M ⁺)	Диметилдibenзофуран / dimethyldibenzofuran	31
7	1,3- + 1,7-диметилнафталины / 1,3- + 1,7-dimethylnaphthalenes	141, 156 (M ⁺)	Фенантрен / phenanthrene	32
8	1,6-диметилнафталин / 1,6-dimethylnaphthalene	141, 156 (M ⁺)	Триметилдibenзофуран ? / trimethyldibenzofuran ?	33
9	1,4 + 2,3-диметилнафталины / 1,4 + 2,3-dimethylnaphthalenes	141, 156 (M ⁺)	3-метилфенантрен / 3-methylphenanthrene	34
10	1,5-диметилнафталин / 1,5-dimethylnaphthalene	141, 156 (M ⁺)	2-метилфенантрен / 2-methylphenanthrene	35
11	1,2-диметилнафталин / 1,2-dimethylnaphthalene	141, 156 (M ⁺)	2-метилантрацен / 2-methylanthracene	36
12	2-метил-бифенил / 2-methyl-biphenyl	168 (M ⁺)	9-метилфенантрен / 9-methylphenanthrene	37
13	?-метил-бифенил / ?-methyl-biphenyl	168 (M ⁺)	1-метилфенантрен / 1-methylphenanthrene	38
14	2-изопропилнафталин / 2-isopropyl-naphthalene	155, 170 (M ⁺)	2-фенилнафталин / 2-phenylnaphthalene	39
15	Дибензофуран / dibenzofuran	139, 168 (M ⁺)	3,5 + 2,6-диметилфенантрены / 3,5 + 2,6-dimethylphenanthrenes	40
16	1,3,7-триметилнафталин / 1,3,7-trimethylnaphthalene	155, 170 (M ⁺)	1,3 + 3,9 + 2,10 + 3,10-диметилфенантрены / 1,3 + 3,9 + 2,10 + 3,10-dimethylphenanthrenes	41
17	1,3,6-триметилнафталин / 1,3,6-trimethylnaphthalene	155, 170 (M ⁺)	1,6 + 2,9 + 2,5-диметилфенантрены / 1,6 + 2,9 + 2,5-dimethylphenanthrenes	42
18	1,4,6- + 1,3,5-триметилнафталины / 1,4,6- + 1,3,5-trimethylnaphthalenes	155, 170 (M ⁺)	1,7-диметилфенантрен / 1,7-dimethylphenanthrene	43
19	2,3,6-триметилнафталин / 2,3,6-trimethylnaphthalene	155, 170 (M ⁺)	1,9 + 4,9 + 4,10-диметилфенантрены / 1,9 + 4,9 + 4,10-dimethylphenanthrenes	44
20	1,2,7- + 1,6,7- + 1,2,6-триметилнафталины ? / 1,2,7- + 1,6,7- + 1,2,6-trimethylnaphthalenes ?	155, 170 (M ⁺)	Флуорантен / fluoranthene	45
21	1,2,5-триметилнафталин / 1,2,5-trimethylnaphthalene	155, 170 (M ⁺)	Пирен / pyrene	46
22	? диметилбифенил / ? dimethylbiphenyl	167, 182 (M ⁺)	Метилэтилфенантрен ? / methylphenanthrene ?	47
23	? диметилбифенил / ? dimethylbiphenyl	167, 182 (M ⁺)	Ретен / retene	48
24	4-метилдibenзофуран / 4-methyldibenzofuran	182 (M ⁺)	2-метилретен / 2-methylretene	49
25	3- + 2-метилдibenзофуран / 3- + 2-methyldibenzofuran	182 (M ⁺)	Хризен / chrysene	50

Примечание: «?» — достоверность идентификации вызывает сомнения; M⁺ — молекулярный ион.

Note: «?» — identification confidence is doubted; M⁺ — molecular ion.

Рис. 3. Схема превращения абиединовой кислоты в ретен [3]

Fig. 3. Scheme of conversion of abietic acid to retene [3]

Спектроскопия ^{13}C ЯМР угля и гиперугля

Отличием ЯМР-спектроскопии от ряда других спектральных или термических методов в получении информации о структуре органической массы углей является целостность представления о строении углеродного каркаса (матрицы) угля и экстракта в данном случае. Так, в полученных спектрах ^{13}C CP/MAS ЯМР исходных углей и экстракта отражены сигналы, характерные для ароматического (100–145 м.д.) и алифатического (10–45 м.д.) углерода (рис. 5) [26]. Самый интенсивный сигнал при 127 м.д. соответствует протонированному и межциклическому углероду в ароматической системе структуры угля (в спектре они перекрываются), сигнал при 138 м.д. относится к углероду в ароматическом кольце, замещенному алкильным радикалом. В алифатической области четко выделяются два сигнала, отвечающие углероду в концевых метильных группах (21 м.д.) и углероду в метиленовых группах (30 м.д.) соответственно [26]. Сигнал в области 155 м.д. соответствует углероду, связанному с гидроксильными группами в ароматическом кольце (фенольный). Далее в структуре гиперуглей фиксируются сигналы, отвечающие углероду, связанному с азотом (CH_3N) (29–30 м.д.), углероду в группах $-\text{OCH}_3$ и $-\text{CH}_2-\text{N}$ (49 м.д.), сложноэфирных группах или циклических амидах (175 м.д.), что может являться результатом обработки углей N-метилпирролидоном [11, 25]. Можно сказать, что, судя по спектрам ЯМР, различия в составе структурных блоков органического вещества исходного угля, обеззолненного угля и остатка ми-

Рис. 4. Результаты элементного анализа углей Воркутского района на диаграмме Ван Кревелена

Fig. 4. Results of elemental analysis of coals of Vorkuta region on the Van Crevelen diagram

нимальны. Можно предположить, что полнота извлечения органической массы угля при экстракции N-метилпирролидоном определяется в основном молекулярными весами растворяющихся молекул и в меньшей мере особенностями их химического строения. Для спектров ЯМР гиперугля и остатка характерно наличие сигналов, отвечающих остаточным количествам растворителя.

Рис. 5. CP/MAS-спектры исходного угля, гиперугля и остатка для образца ш. Воргашорская 30–60 см от подошвы

Fig. 5. CP/MAS-spectra of initial coal, hypercoal and residue for sample from Vorgashorskaya mine 30–60 cm from floor

Заключение

Таким образом, анализ состава углеводородов биомаркеров, содержащихся в битумоиде углей Воркутского района, показал, что исходное органическое вещество этих углей представлено как остатками водной растительности, так и массой хвойных пород древесины. Зрелость органического вещества углей, по данным полициклических биомаркеров, не слишком велика и не превышает 0.8—0.9 % R_o , по результатам элементного анализа метаморфизм углей может быть оценён как более высокий.

В рамках настоящего исследования экспериментально проверена возможность получения обеззолённых углей из сырья Воркутского района. Гиперугли получены экстракцией N-метилпирролидоном с выходами 16—32 %. По данным ЯМР-спектроскопии, по химической структуре обеззолённые угли, исходные угли и органическое вещество остатка близки между собой.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ и Правительства Республики Коми № 16-45-110979 «Получение и структурные особенности гиперуглей из углей Печорского угольного бассейна».

Литература

1. Бушнев Д. А. Аноксический раннемеловой бассейн Русской плиты: органическая геохимия // Литология и полезные ископаемые. 2005. № 1. С. 25—34.
2. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 5. С. 375—382.
3. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Кузьмин Д. В., Мокеев М. В., Бурцев И. Н. Биомаркеры углей Интинского месторождения, выделение и анализ химической структуры гиперуглей // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2016а. № 11. С. 17—24.
4. 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 ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2016б. № 6. С. 3—10.
5. Валяева О. В., Бушнев Д. А., Бурцев И. Н. Геохимия углей Неченского месторождения // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 8. С. 2—5.
6. Воркутский угленосный геолого-промышленный район: структура запасов и направления комплексного освоения. Сыктывкар, 1994. 272 с.
7. Остроухов С. Б., Цыганкова В. А., Медведева Е. П. Геохимические индикаторы палеогеографической обстановки осадконакопления Северного Каспия в раннемеловое время // Трофимукские чтения — 2013: Материалы всероссийской молодежной научной конференции с участием иностранных ученых. Новосибирск, 2013. С. 467—470.
8. Andersson R. A., Kuhry P., Meyers P., Zebühr Y., Crill P., Mörrth M. Impacts of paleohydrological changes on n-alkane biomarker compositions of a Holocene peat sequence in the eastern European Russian Arctic // Organic Geochemistry. 2011. V. 42. P. 1065—1075.
9. Bordoloi M., Shukla V. S., Nath S. C., Sharma R. P. Naturally occurring candinenes // Phytochemistry. 1989. Vol. 28. No. 8. Pp. 2007—2037.
10. Burdelynaya N. S., Bushnev D. A., Kuzhmin D. V., Burtsev I. N. Pechora basin coals organic geochemistry and hypercoal

production // Book of Abstracts 28th International Meeting on Organic Geochemistry, Prague. September 17—22. 2017.

11. Cai M. F., Smart R. B. Quantitative analysis of N-methyl-2-pyrrolidinone in coal extracts by TGA-FTIR // Energy and Fuels. 1993. V. 7 (1). P. 52—56.
12. Diessel C.F.K. Coal-Bearing Depositional Systems / C.F.K. Diessel Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992. 721 p.
13. Fabianska M. J., Cmiel S. R., Misz-Kennan M. (2013) Biomarkers and aromatic hydrocarbons in bituminous coals of Upper Silesian Coal Basin: Example from 405 coal seam of the Zaleskie Beds (Poland) // International Journal of Coal Geology. 107. P. 96—111.
14. Ficken K. J., Li B., Swain D. L., Eglinton G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // Organic Geochemistry. 2000. V. 31. P. 745—749.
15. Norgate C. M., Boreham C. J., Wilkins A. J. Changes in hydrocarbon maturity indices with coal rank and type, Buller Coalfield, New Zealand // Organic Geochemistry, 1999, V. 30, P. 985—1010.
16. Okuyama N., Komatsu N., Shigehisa T., Kaneko T., Tsuruya S. Hyper-coal process to produce the ash-less coal // Fuel Processing Technology. 2004. Vol. 85. P. 947—967.
17. Peters K. E., Walters C. C., Moldowan, J. M. The Biomarker Guide. Second Edition. Cambridge, New York, Melbourne: Cambridge University Press, 2005. 1132 p.
18. Radke M., Schaefer R. G., Leythaeuser D. Composition of soluble organic matter in coals: relation to rank and liptinite fluorescence // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1980. Vol. 44. P. 1787—1800.
19. Saito R., Kaiho K., Oba M., Takahashi S., Chen Z-Q., Tong J. A terrestrial vegetation turnover in the middle of the Early Triassic // Global and Planetary Change. 2013. Vol. 105. P. 152—159.
20. Shui H., Zhou Y., Li H., Wang Z., Lei Z., Ren S., Pan C., Wang W. Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents // Fuel. 2013. Vol. 108. P. 385—390.
21. Takanohashi T., Shishido T., Kawashima H., Saito I. Characterisation of Hyper Coals of various ranks // Fuel. 2008. Vol. 87. Pp. 592—598.
22. Takanohashi T., Yanagida T., Iino M., Mainwaring D. E. Extraction and swelling of low-rank coals with various solvents at room temperature // Energy & Fuels. 1996. Vol. 10. P. 1128—1132.
23. Tewari A., Dutta S., Sarkar T. (2017) Biomarker signatures of Permian Gondwana coals from India and their palaeobotanical significance // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 468. P. 414—426.
24. Zheng Y., Zhou W., Meyers P., Xie S. Lipid biomarkers in the Zoigk-Hongyuan peat deposit: Indicators of Holocene climate changes in West China // Organic Geochemistry. 2007. V. 38. P. 1927—1940.
25. Wei Z., Gao X., Zhang D., Da J. Assessment of thermal evolution of kerogenopolymers with their structural parameters measured by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy // Energy and Fuels. 2005. No. 19. Pp. 240—250.
26. White C. M., Rohar P. C., Veloski G. A., Anderson R. R. Practical notes on the use of N-methyl-2-pyrrolidinone as a solvent for extraction of coal and related materials // Energy and Fuels. 11 (1997). P. 1105—1106.

References

1. Bushnev D. A. Anoksicheskie ranne-melovoi bassein Russkoi plity: Organicheskaya geohimiya (Anoxic Early Cretaceous ba-

sin of Russian plate). *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 2005, No.1, pp. 25—34.

2. Bushnev D. A., Burdelnaya N. S. *Nefti i organicheskoe veschestvo pozdnedevonskih otlozhenii Timano-Pechorskogo basseina, sopostavlenie po molekulyarnym i izotopnym dannym* (Oils and organic matter of Late Devonian deposits of Timan-Pechora basin, comparison by molecular and isotope data). *Neftehimiya*, 2015, V. 55, No. 5, pp. 375—382.

3. Bushnev D. A., Burdelnaya N. S., Kuzmin D. V., Mo-keev M. V., Burtsev I. N. *Biomarkery uglei Intinskogo mestorozhdeniya, vydelenie i analiz himicheskoi struktury giperuglei* (Biomarkers of coals of Inta deposit, determination and analysis of chemical structure of hypercoals). *Vestnik IG Komi SC UB RAS*, 2016a, No. 11, pp. 17—24.

4. Bushnev D. A., Valyaeva O. V., Kotik I. S., Burdelnaya N. S., Burtsev I. N. *Sostav biomarkerov bitumoidov iz uglei i vmeschayuschih otlozhenii severo-vostoka Pechorskogo ugolnogo basseina* (Composition of biomarkers of bitumen from coals and enclosing rocks of North-East Pechora coal basin). *Vestnik IG Komi SC UB RAS*, 2016b, No. 6, pp. 3—10.

5. Valyaeva O. V., Bushnev D. A., Burtsev I. N. *Geohimiya uglei Nechenskogo mestorozhdeniya* (Geochemistry of coals of Nechenskoe deposit). *Vestnik IG Komi SC UB RAS*, Syktyvkar, 2012, No. 8, 212, pp. 2—5.

6. *Vorkutskii ugleonosnyi geologo-promyshlennyy raion: struktura zapasov i napravleniya kompleksnogo osvoeniya* (Vorkuta coal-bearing geological-industrial region): structure of reserves and directions of development). Syktyvkar, 1994, 272 pp.

7. Ostrouhov S. B., Tsygankova V. A., Medvedeva E. P. *Geohimicheskie indikatory paleogeograficheskoi obstanovki osadkonakopleniya Severnogo Kaspiya v rannemelovoe vremya* (Geochemical indicators of paleogeographical environments of Northern Caspian Sea in Early Cretaceous period). *Trofimukov Readings — 2013: Proceedings of conference*. Novosibirsk, 2013, pp. 467—470.

8. Andersson R. A., Kuhry P., Meyers P., Zebühr Y., Crill P., Mörtz M. Impacts of paleohydrological changes on n-alkane biomarker compositions of a Holocene peat sequence in the eastern European Russian Arctic. *Organic Geochemistry*, 2011, V. 42, pp. 1065—1075.

9. Bordoloi M., Shukla V. S., Nath S. C., Sharma R. P. Naturally occurring candinenes. *Phytochemistry*, 1989, V. 28, No. 8, pp. 2007—2037.

10. Burdelnaya N. S., Bushnev D. A., Kuzhmin D. V., Burtsev I. N. Pechora basin coals organic geochemistry and hypercoal production. Book of Abstracts 28th International Meeting on Organic Geochemistry, Prague. September 17—22, 2017.

11. Cai M. F., Smart R. B. Quantitative analysis of N-methyl-2-pyrroldione in coal extracts by TGA-FTIR. *Energy and Fuels*, 1993, V. 7 (1), pp. 52—56.

12. Diessel C.F.K. *Coal-Bearing Depositional Systems*. C.F.K. Diessel Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992, 721 p.

13. Fabianska M. J., Cmiel S. R., Misz-Kennan M. (2013) Biomarkers and aromatic hydrocarbons in bituminous coals of Upper Silesian Coal Basin: Example from 405 coal seam of the Zaleskie Beds (Poland). *International Journal of Coal Geology* 107, 96—111.

14. Ficken K. J., Li B., Swain D. L., Eglinton G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, 2000, V. 31, pp. 745—749.

15. Norgate C. M., Borehamb C. J., Wilkins A. J. Changes in hydrocarbon maturity indices with coal rank and type, Buller Coalfield, New Zealand. *Organic Geochemistry*, 1999, V. 30, pp. 985—1010.

16. Okuyama N., Komatsu N., Shigehisa T., Kaneko T., Tsuruya S. Hyper-coal process to produce the ash-less coal // *Fuel Processing Technology*, 2004. V. 85, pp. 947—967.

17. Peters K. E., Walters C. C., Moldowan, J. M. *The Biomarker Guide*. Second Edition. Cambridge, New York, Melbourne: Cambridge University Press. 2005. 1132 pp.

18. PriceRadke M., Schaefer R. G., Leythaeuser D. Composition of soluble organic matter in coals: relation to rank and liptinite fluorescence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, V. 44, pp. 1787—1800.

19. Saito R., Kaiho K., Oba M., Takahashi S., Chen Z-Q., Tong J. A terrestrial vegetation turnover in the middle of the Early Triassic. *Global and Planetary Change*, 2013, V. 105, pp. 152—159.

20. Shui H., Zhou Y., Li H., Wang Z. Lei Z., Ren S., Pan C. Wang W. Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents. *Fuel*, 2013, V. 108, pp. 385—390.

21. Takanohashi T., Shishido T., Kawashima H., Saito I. Characterisation of HyperCoals of various ranks. *Fuel*, 2008, V. 87, pp. 592—598.

22. Takanohashi T., Yanagida T., Iino M., Mainwaring D. E. Extraction and swelling of low-rank coals with various solvents at room temperature. *Energy & Fuels*, 1996, V. 10, pp. 1128—1132.

23. Tewari A., Dutta S., Sarkar T. (2017) Biomarker signatures of Permian Gondwana coals from India and their palaeobotanical significance. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 468, 414—426.

24. Zheng Y., Zhou W., Meyers P., Xie S. Lipid biomarkers in the Zoigk-Hongyuan peat deposit: Indicators of Holocene climate changes in West China. *Organic Geochemistry*, 2007, V. 38, pp. 1927—1940.

25. Wei Z., Gao X., Zhang D., Da J. Assessment of thermal evolution of kerogen geopolymers with their structural parameters measured by solid-state ¹³C NMR spectroscopy. *Energy and Fuels*, 2005, No. 19, pp. 240—250.

26. White C. M., Rohar P. C., Veloski G. A., Anderson R. R. Practical notes on the use of N-methyl-2-pyrroldione as a solvent for extraction of coal and-related materials. *Energy and Fuels* 11 (1997), pp. 1105—1106.