

УДК 550.4:552.57/.58 (547.2+547.6+547.7)

СОСТАВ РАСТВОРИМОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ДМИТРИЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КУЗБАССА

Коваленко Елена Юрьевна¹,
azot@ipc.tsc.ru

Король Ирина Степановна²,
KorollS@ipgg.sbras.ru

Сагаченко Татьяна Анатольевна¹,
dissovet@ipc.tsc.ru

Мин Раиса Сергеевна¹,
lgosn@ipc.tsc.ru

¹ Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

² Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения информации о химической природе органического вещества горючих сланцев Дмитриевского месторождения Кузбасса для определения их энергетического и химического потенциала.

Цель работы: охарактеризовать состав углеводородных и гетероорганических соединений растворимого органического вещества горючего сланца Дмитриевского месторождения Кузбасса.

Методы исследования: экстракция, жидкостно-адсорбционная хроматография, ИК спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, двумерная газовая хроматография с времяпролетным масс-спектрометрическим детектором.

Результаты. С использованием комплекса современных физико-химических методов анализа детально исследована химическая природа растворимого органического вещества горючего сланца Дмитриевского месторождения Кузбасса. Установлено, что исследуемый битумоид является сложной смесью углеводородных и гетероорганических соединений, в составе которых присутствуют нормальные и изопреноидные алканы, моноциклоалканы, стераны и гопаны, триароматические стероиды, моно-, би-, три-, тетра-, пента- и гексациклические ароматические углеводороды, в том числе фенил- и нафтозамещенные, и гетероароматические компоненты, содержащие в структуре атом азота, серы и кислорода. Преобладают структуры с повышенной степенью ароматичности. Среди сернистых соединений установлены бензопроизводные тиофена, среди азотистых – карбазолы, фенилхинолины и акридиноны. Кислородорганические соединения представлены более широким набором структур. В их составе идентифицированы алифатические кислоты, ароматические кетоны, бензопроизводные фурана, гидроксипроизводные фенантрена, фенантридина и флуоренона, образование которых может быть обусловлено суммарным действием микробиологических и химических процессов. Полученные результаты позволяют рассматривать исследуемый сланец как сырье для производства ценных химических продуктов, в частности концентратов алифатических кислот – заменителей дорогостоящих индивидуальных аналогов.

Ключевые слова:

Горючие сланцы, органическое вещество, состав, насыщенные и ароматические углеводороды, гетероорганические соединения.

Введение

Интенсивное потребление нефти и природного газа, при ограниченности их легкодоступных ресурсов, обуславливает расширение масштабов использования альтернативных источников сырья для топливно-энергетической и химической промышленности страны, в частности горючих сланцев (ГС). Среди известных видов твердого топлива ГС занимают особое место, поскольку представляют собой сложный органоминеральный комплекс, содержащий условно от 20 до 50 % органического вещества (ОВ) преимущественно сапропелевой природы [1]. По запасам ГС Россия занимает одно из первых мест в мире и имеет опыт в области технологии их переработки и применения. В Кузбассе на территории Кемеровской области расположено Дмитриевское сланцевое месторождение, общие геологические за-

пасы которого оцениваются от 0,3 до 3,0 млрд т при мощности пластов от 20 до 50 м [2].

Однако, несмотря на значительные для переработки потенциальные запасы и условия добычи, благоприятные для карьерной и штольной выработки, кузнецкие ГС в настоящее время не разрабатываются и не имеют промышленного использования [2]. Такое неблагоприятное для региона положение дел связано с недостаточной степенью изученности месторождения. Научные публикации последних лет касаются главным образом общих сведений о свойствах дмитриевских ГС и состава продуктов термической и окислительной деструкции его керогена [2–5]. В то же время для определения энергетического и химического потенциала любых ГС необходим комплекс исследований, важным этапом которых является изучение хими-

ческой природы исходной органической массы сланцевого материала.

Цель предлагаемой работы – получение данных о составе и строении углеводородов и гетероатомных компонентов растворимого органического вещества горючего сланца Дмитриевского месторождения Кузбасса.

Экспериментальная часть

Характеристика используемого в работе образца ГС Дмитриевского месторождения приведена в табл. 1 [2].

Таблица 1. Характеристика образца горючего сланца Дмитриевского месторождения Кузбасса

Table 1. Characteristics of oil shale sample from the Dmitrievskoye deposit of Kuzbass

Технический анализ*, % Technical analysis*, %			Элементный состав, % на daf Elemental composition, % on daf				
W ^a	A ^d	V ^{vol}	C	H	S	N	O
1,2	72,9	81,0	77,5	10,0	0,2	1,0	11,3

* – W^a – влага аналитическая, A^d – зольность на сухое состояние топлива, V^{vol} – выход летучих веществ на сухое беззольное состояние топлива.

* – W^a – moisture of analysis sample, A^d – ash on dry fuel, V^{vol} – volatile matter yield on dry ash free.

Органическое вещество (битумоид) ГС экстрагировали этанол-хлороформной смесью по методике [6], согласно которой породу измельчали механическим путем до размера частиц 0,2...0,5 мм, взвешивали, помещали в гильзы из фильтровальной бумаги и экстрагировали 7,0%-м (по объему) раствором этанола в хлороформе при помощи Tecator Soxtec HT-системы в течение двух часов. Доэкстракцию проводили, поместив гильзы в колбу с тем же растворителем. Полученные растворы объединяли, испаряли и доводили до постоянной массы под вакуумом.

Подготовка битумоида к анализу включала стадию его деасфальтенизации избытком петролейного эфира и последующее хроматографическое разделение мальтенов на силикагеле АСК на масла и смолы.

Мальтены экстрагировали водным раствором серной кислоты [7] и спиртовым раствором щелочи [8] для получения концентратов гетероорганических соединений (ГОС), обогащенных основными и кислыми компонентами соответственно.

Элементный состав определяли с использованием CHNS-анализатора «Vario EL Cube». Содержание кислорода оценивали по разности между 100 % и суммой элементов С, Н, N, S.

ИК спектры исходного битумоида, его масляной фракции и концентратов ГОС регистрировали на FTIR-спектрометре «NICOLET 5700» в области 4000...400 см⁻¹.

Масла и концентраты ГОС анализировали методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ–МС) с использованием DFS прибора «Thermo Scientific» [9]. На основе хроматограмм по полному ионному току, с использованием характеристических ионов, ре-

конструировали масс-хроматограммы различных типов углеводородов (УВ) и ГОС. Идентификацию соединений проводили путем сравнения их полных масс-спектров с масс-спектрами, приведенными в литературе [10–13] и имеющимися в банке данных NIST 02, отмечая процент сходности экспериментального масс-спектра с эталоном. При совпадении масс-спектров более 90 % идентификацию считали однозначной, при более низком проценте совпадения этих величин – предположительной.

Масла дополнительно анализировали методом двумерной газовой хроматографии с времяпролетным масс-спектрометрическим детектором (ГХ–ГХ–МС) [14–16]. Разделение образца проводили на газовом хроматографе GC-Agilent 7890B с инжектором Split/Splitless, оснащенным термическим модулятором LECO GCxGC. Использовали колонки Rxi-17SilMS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной фазы 0,25 мкм и Rxi-5SilMS длиной 1 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной фазы 0,25 мкм. Газ носитель – гелий при постоянном расходе 1,4 мл/мин. Программы термостатов: для первой колонки – начальная температура – 80 °С (0,2 мин), подъем до 340 °С (5 °С/мин), выдержка при конечной температуре – 7,8 мин, для второй колонки – начальная температура – 90 °С (0,2 мин), подъем до 340 °С (10 °С/мин), выдержка при конечной температуре – 3,8 мин. Масс-спектры получены на приборе LECO Pegasus 4D-C GCxGC-TOFMS при энергии ионизирующих электронов – 70 eV, температуре ионизационной камеры – 250 °С. Сканирование масс-спектров осуществляли в диапазоне массовых чисел (m/z) от 45 до 600 а.е.м. Анализ и обработку данных проводили с помощью программы Leco ChromaTOF, версии 4.60.8.0. Для идентификации пиков использовали компьютерную библиотеку масс-спектров Национального института стандартов и технологий (NIST).

ИК и ГХ–МС спектры получены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования ТНЦ СО РАН.

Результаты и их обсуждение

По данным элементного анализа (табл. 2) битумоид дмитриевского ГС является сложной смесью углеводородных и гетероорганических соединений, среди которых преобладают структуры с повышенной степенью ароматичности (Н/С=1,05). В ИК спектре битумоида (рис. 1) ярко проявляются полосы поглощения ароматического кольца (3051, 1605, 877, 812, 749 см⁻¹) и алкильных СН_x-групп (2921, 2851, 1455 и 1377 см⁻¹), а также полосы в области 3470...3430 и при 1695, 1650, 1035 см⁻¹, отвечающие колебаниям связей в функциональных группах фенолов, кислот, бензопроизводных пиррола, амидов и сульфоксидов. Высокое содержание в битумоиде кислорода и низкое содержание серы и азота свидетельствуют о доминирующей роли соединений, содержащих в структуре атом кислорода.

Таблица 2. Характеристика битумоида

Table 2. Characteristics of the bitumoid

Выход, мас. % Yield, wt. %	Элементный состав, мас. % Elemental composition, wt. %					H/C
	C	H	S	N	O	
1,7	83,78	7,35	0,64	0,98	7,25	1,05

Результаты анализа масляной фракции битумоида методом ГХ-МС свидетельствуют о том, что в составе ОВ дмитриевского ГС присутствуют нормальные и изопреноидные алканы, стераны, терпаны, моно-, би-, три-, тетра-, пента- и гексациклические ароматические углеводороды (АУ) и ге-

тероароматические соединения, содержащие в структуре атом азота (АС) и кислорода (КС).

Алканы нормального строения представлены гомологическим рядом соединений состава C_{14} – C_{31} , изопреноиды – C_{16} – C_{21} . Доминируют н-алканы с повышенной концентрацией гомологов C_{20} и C_{21} .

Сканирование по характерному для стеранов фрагментному иону m/z 217 показало наличие в битумоиде дмитриевского сланца холестанов (X) состава X_{29} и триароматических стероидов C_{27} (рис. 2). Пики последних появляются на масс-хроматограмме m/z 217 с интенсивным молекулярным ионом 358, что позволяет идентифицировать их как триароматические стероиды C_{27} без метиль-

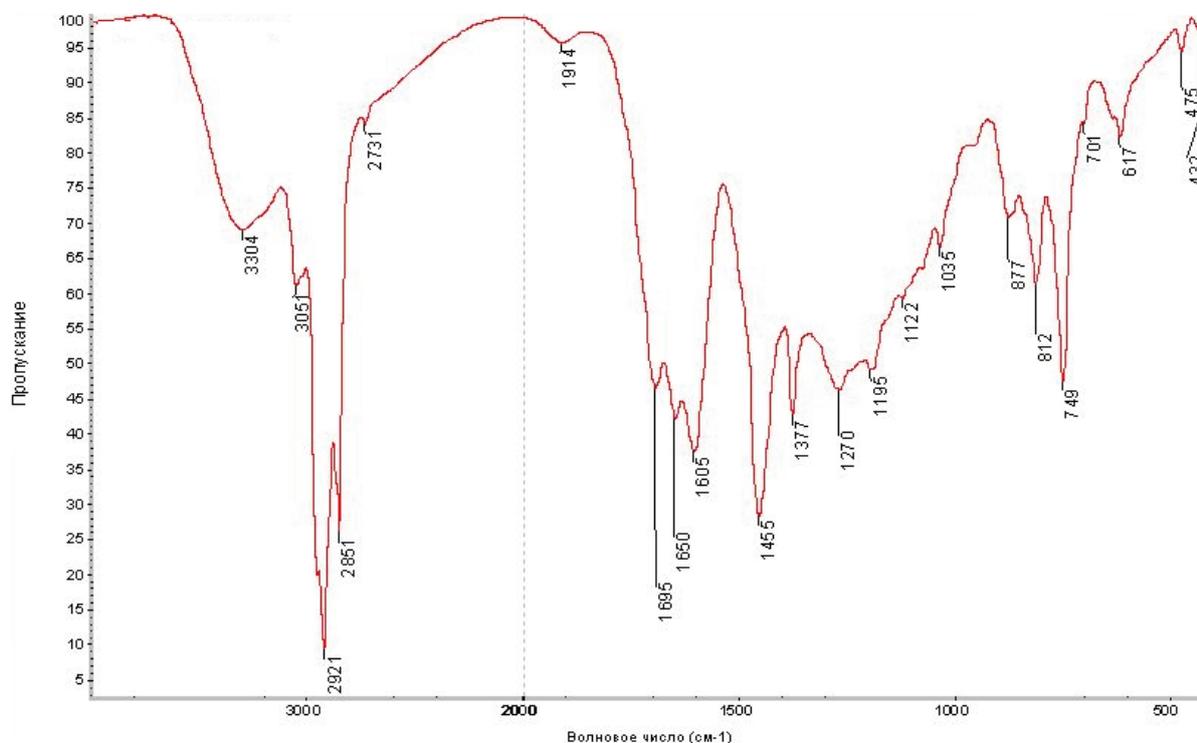


Рис. 1. ИК спектр битумоида Дмитриевского горючего сланца

Fig. 1. IR spectrum of the bitumoid from the Dmitrievskoye deposit

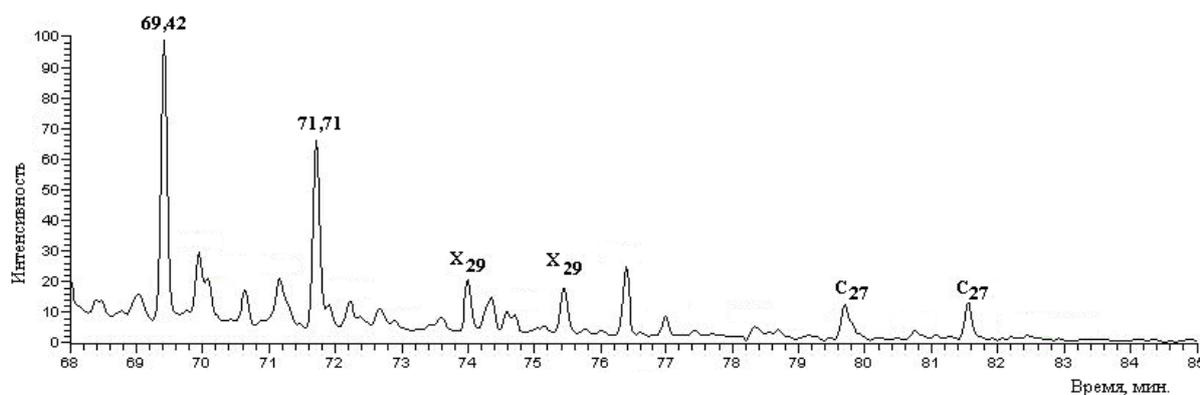


Рис. 2. Масс-хроматограмма масел битумоида горючего сланца Дмитриевского месторождения, построенная по иону m/z 217

Fig. 2. The m/z 217 ion mass-chromatogram of oils in the bitumoid of oil shale from the Dmitrievskoye deposit

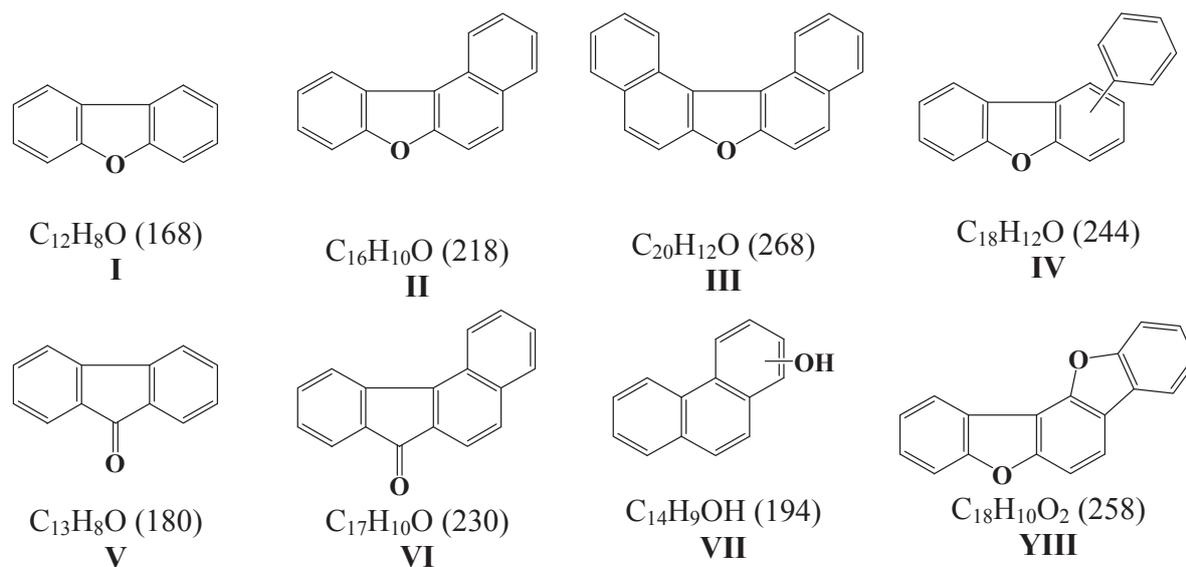


Рис. 3. Структуры некоторых кислородсодержащих соединений масел битумоида горючего сланца Дмитриевского месторождения

Fig. 3. Structures of some oxygen-containing compounds of oils in the bitumoid of oil shale from the Dmitrievskoye deposit

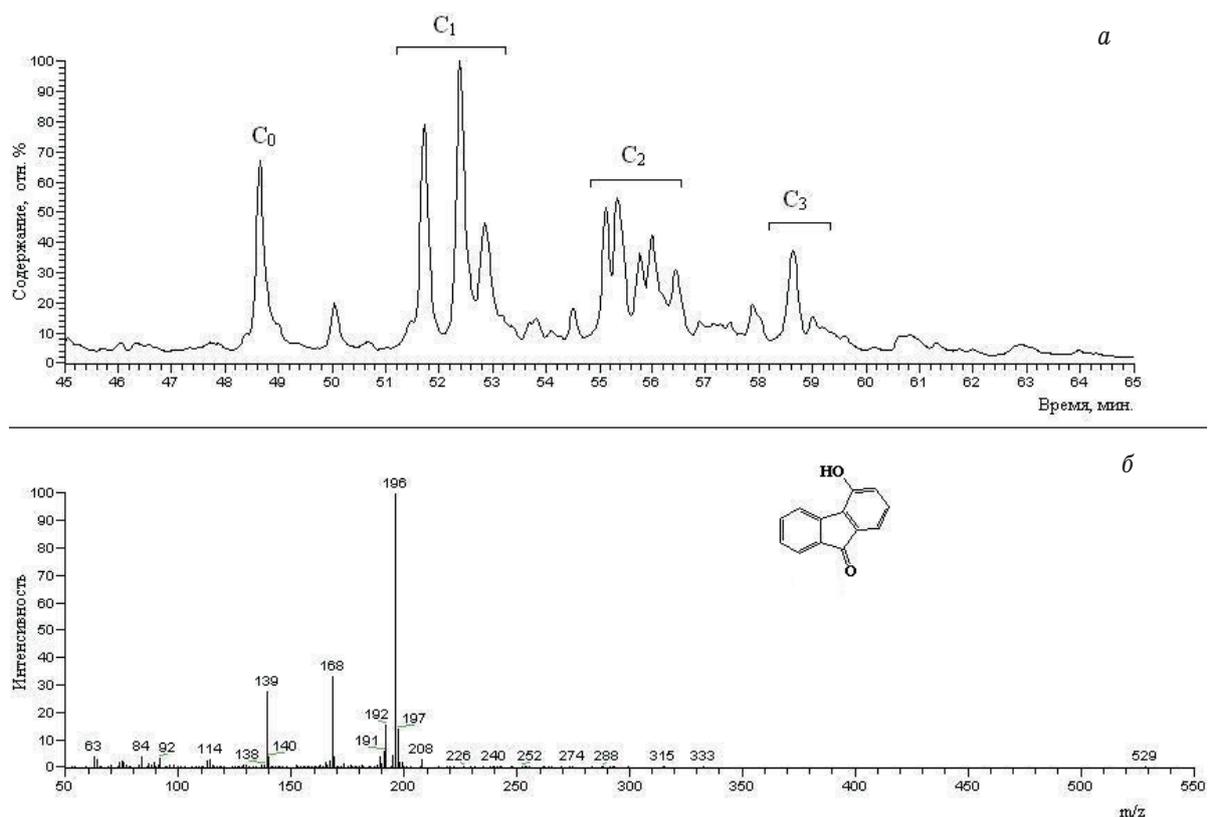


Рис. 4. Масс-хроматограмма кислотного экстракта битумоида горючего сланца Дмитриевского месторождения, построенная по ионам m/z 196+210+224+238 (а) и масс-спектр гидроксифлуоренона (б); (C_1 – C_3 – алкилгомологи гидроксифлуоренона)

Fig. 4. The m/z 196+210+224+238 ion mass-chromatogramm of acid extract of the bitumoid of oil shale from the Dmitrievskoye deposit (a) and a mass-spectrum of hydroxyfluorenone (b); (C_1 – C_3 alkyllhomologs of hydroxyfluorenone)

ной группы у С-17 [12]. Присутствие этих реликтовых УВ отмечено в битумоидах кембрийской горючесланцевой формации и в нефтях северного склона Алданской антеклизы [13]. На традиционной

для терпанов масс-хроматограмме m/z 191 проявились пики только пентациклических структур – гопанов состава C_{27} – C_{34} с максимальным содержанием гомологов C_{29} – C_{30} .

Реконструкция масс-хроматограмм по ионам, характерным для моноароматических УВ, позволила установить, что в битумоиде дмитриевского ГС они представлены только н-алкилбензолами (m/z 91, 92) состава C_{14} – C_{22} и алкилтолуолами (m/z 105, 106) состава C_{14} – C_{20} .

Среди полициклических АУ идентифицированы нафталин (m/z 128), фенантрен (m/z 178), пирен (m/z 278), хризен и трифенилен (m/z 228), бензо [a] пирен и перилен (m/z 252) и их алкилгомологи: (C_1 – C_4), (C_1 – C_4), (C_1), (C_1 – C_2), (C_1), (C_1) соответственно, дибензохризен и бензоперилен (m/z 276), бензо [b] трифенилен и бенз [b] хризен (m/z 278).

Определены также фенил- и нафтензамещенные структуры АУ. Фенилпроизводные АУ представлены дифенилом (m/z 154), фенилнафталинами (m/z 204), фенилфенантренами (m/z 254) и их C_1 – C_4 , C_1 – C_2 , C_1 – C_2 -алкилпроизводными, соответственно. Среди нафтенароматических УВ устано-

влено присутствие флуорена (m/z 166) и метилфлуоренов, бензо [a]-, бензо [b]-, бензо [c] флуоренов (m/z 216) и дибензофлуорена (m/z 266).

В составе АС масляной фракции битумоида идентифицированы только карбазол и его C_1 – C_2 -алкилпроизводные.

КС представлены более широким набором структур (рис. 3). Среди них установлены дибензофуран (I, m/z 168) и его алкилгомологи состава C_1 – C_3 , бензо [b] нафто [1,2-d]-, бензо [b] нафто [2,3-d]- и бензо [b] нафто [2,1-d] фураны (II, m/z 218) и их метилпроизводные, динафто [1,2-b:1',2'-d]-, динафто [2,1-b:1',2'-d] фураны (III, m/z 268) и фенилдибензофураны (IV, m/z 244), C_0 – C_1 флуорен-9-оны (V, m/z 180), бензо [b]-, бензо [c]- и бензо [a]-флуорен-9-оны (VI, m/z 230) и 1-,2-,3-,4- и 9-гидроксифенантрены (VII, m/z 194). Кроме того, в составе битумоида присутствуют КС с двумя атомами кислорода в молекуле – бензобисбензофураны (VIII, m/z 258).

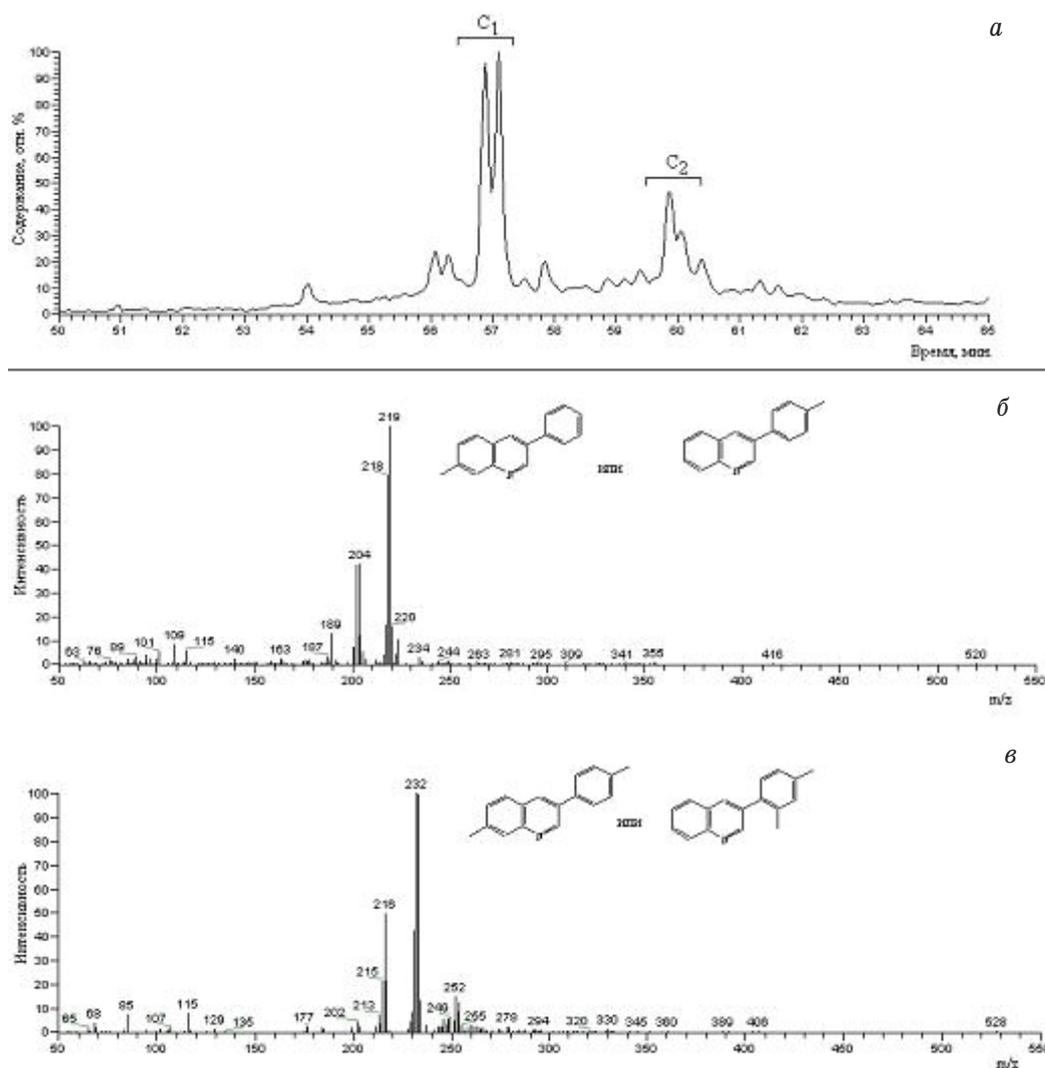


Рис. 5. Масс-хроматограмма кислотного экстракта битумоида горючего сланца Дмитриевского месторождения, построенная по ионам m/z 219+233 (а), и масс-спектры C_1 – C_2 алкилгомологов фенилхинолина (б, в)

Fig. 5. The m/z 219+233 ion mass-chromatogramm of acid extract of bitumoid of oil shale from the Dmitrievskoye deposit (а) and mass-spectra of C_1 – C_2 alkylhomologs of phenylquinoline (б, в)

Наличие идентифицированных в работе КС отмечено ранее в составе осадочных пород Аргентины [17], битумоидов куонамского сланца Республики Саха [18, 19] и в глинистых сланцах Германии [10]. Образование этих соединений может быть обусловлено суммарным действием микробиологических и химических процессов [10, 17, 20].

Анализ концентратов, выделенных методом кислотной и щелочной экстракции, позволил получить дополнительную информацию о природе ГОС битумоида дмитриевского сланца. Сканирование по фрагментным ионам m/z 196, 210, 224, 238 показало, что в составе кислотного экстракта присутствуют соединения, имеющие структуру гидроксифлуоренона и его C_1 – C_3 -алкилпроизводных (рис. 4), а по ионам m/z 219, 233 – C_1 – C_2 -фенилхинолинов. Последние могут быть представлены структурами, имеющими метильную группу в ядре хинолина и/или фенильного заместителя (рис. 5).

Среди соединений щелочного экстракта установлены 6-гидроксифенантридин, 9(10Н) акридинон (m/z 195) и их метилпроизводные, бензоакридинон (m/z 245) и гомологический ряд монокарбоновых кислот (m/z 60) состава C_{10} – C_{16} с преобладанием соединений с четным числом атомов углерода в молекуле (рис. 6). Отсутствие пиков с m/z 78, 88 в масс-спектрах, полученных для жирных кислот

(рис. 6, б), исключает наличие метильного и этильного заместителя у α -атома углерода и указывает на линейный характер идентифицированных соединений [21]. Наличие гидроксифенантридинов, акридинонов и бензоакридинонов установлено ранее в битумоидах куонамского сланца и ОВ верхней юры Западной Сибири [18, 19, 22], а идентифицированные n -монокарбоновые кислоты были обнаружены в продуктах озонолитического окисления керогена дмитриевского горючего сланца [2] и в битумоидах сапропелитовых углей [20].

Обращает на себя внимание тот факт, что методом ГХ-МС в составе масел не были обнаружены соединения серы. Вероятнее всего, это связано с низкой концентрацией сернистых соединений (СС) в растворимом органическом веществе ГС. Ее доля в составе битумоида составляет только 5,4 % отн. Определить СС в масляной фракции растворимого ОВ удалось с использованием метода ГХ-ГХ-МС. Полученные данные показывают, что в дмитриевском ГС присутствуют бензо-, дибензо- и бензоафтофены (рис. 7), а в составе дибензоафтофенов – 1,6-диметилпроизводные (рис. 8). Кроме того, результаты ГХ-ГХ-МС-анализа подтверждают присутствие в растворимом ОВ дмитриевского ГС алканов, стеранов, гопанов, моно-, би-, трициклических АУ и карбазолов (рис. 7), а также свидетельствуют о наличии в нем циклоалканов (рис. 7),

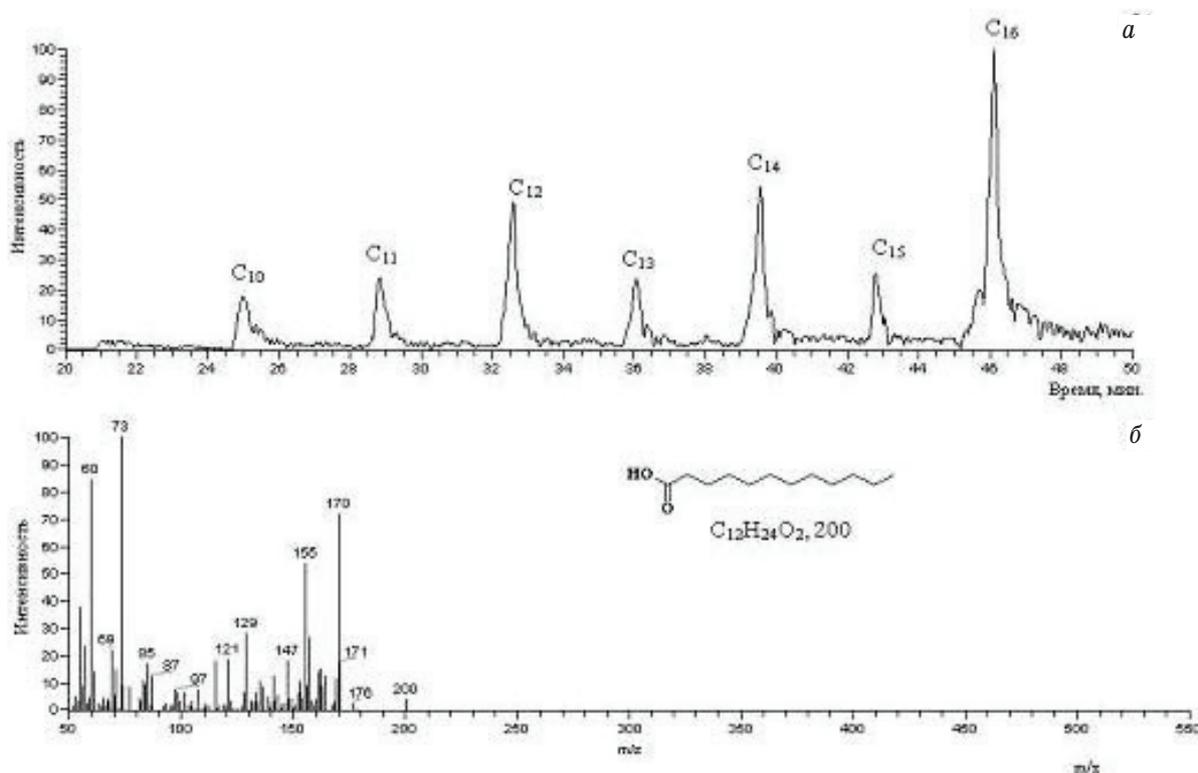


Рис. 6. Масс-хроматограмма щелочного экстракта битумоида горючего сланца Дмитриевского месторождения, построенная по иону m/z 60 (а), масс-спектр лауриновой ($C_{12}H_{24}O_2$) кислоты (б); (C_{10} – C_{16} – число атомов углерода в молекуле n -алкановой кислоты)

Fig. 6. The m/z 60 ion mass-chromatogramm of alkaline extract of bitumoid of oil shale from the Dmitrievskoye deposit (a) and mass-spectrum of lauric acid ($C_{12}H_{24}O_2$) (b); (C_{10} – C_{16} – the number of carbon atoms in a molecule of n -alkanoic acid)

4-метилдибензофурана, 1,2-диметилнафто [2,1-b] фурана и 4-метил-1-нафталальдегида (рис. 9).

Заклучение

Наиболее существенные результаты проведенного исследования заключаются в следующем. Образец растворимого ОВ дмитриевского ГС представляет собой сложную смесь насыщенных и ароматических УВ и гетероорганических соединений, среди которых преобладают структуры с повышенной степенью ароматичности. В составе насы-

щенных УВ присутствуют нормальные и изопре-ноидные алканы, моноциклоалканы, стераны и гопаны, в составе ароматических УВ – триароматические стероиды, моно-, би-, три-, тетра-, пента- и гексациклические структуры, в том числе фе-нил- и нафтензамещенные. Среди гетероорганических соединений установлены бензопроизводные тиофена и фурана, карбазолы, фенилхинолины, акридиноны и бензоакридиноны, алифатиче-ские кислоты, ароматические кетоны, гидрокси-производные фенантрена, фенантридина и флуо-

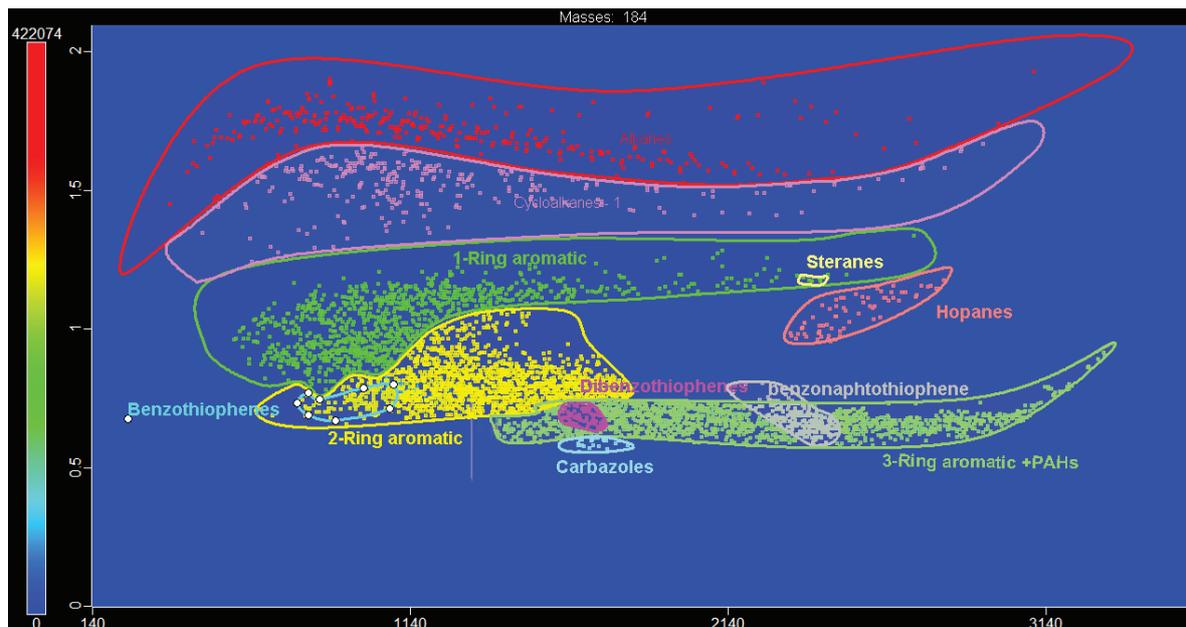


Рис. 7. ГХ-ГХ-МС- хроматограмма по полному ионному току масел битумоида горючего сланца Дмитриевского месторождения

Fig. 7. The GC-MS total ion chromatogram of oils in bitumoid of oil shale from the Dmitrievskoye deposit

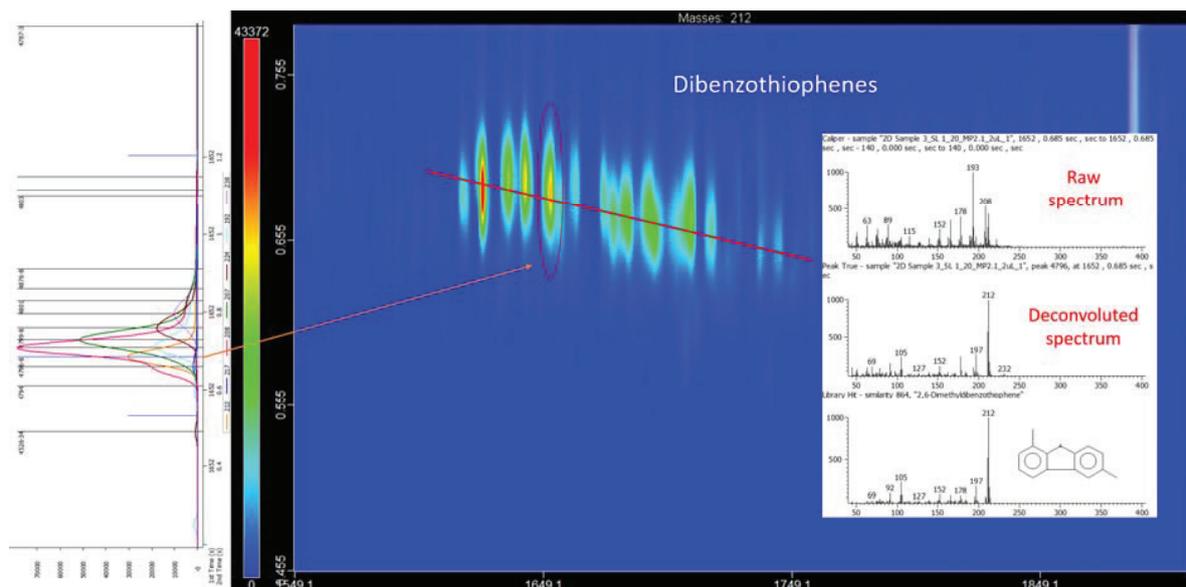


Рис. 8. ГХ-ГХ-МС-хроматограмма масел битумоида горючего сланца Дмитриевского месторождения, построенная по иону m/z 212 (дибензотиофены)

Fig. 8. The m/z 212 (dibenzothiophenes) ion GC-MS chromatogram of oils in the bitumoid of oil shale from the Dmitrievskoye deposit

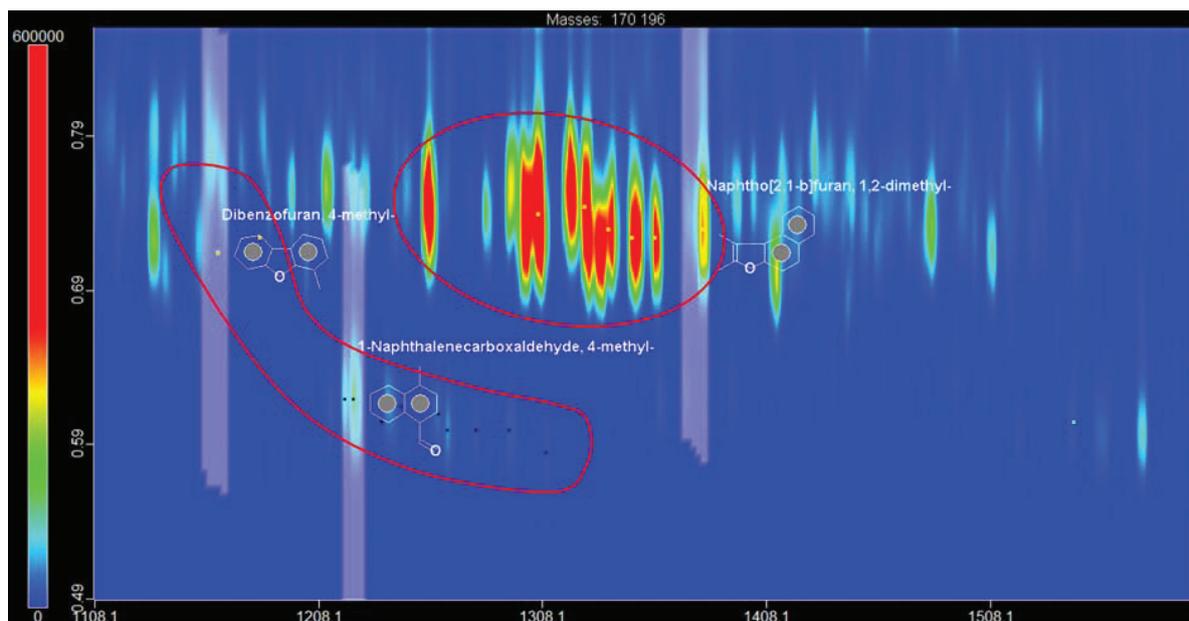


Рис. 9. ГХ-ГХ-МС-хроматограмма масел битумоида горючего сланца Дмитриевского месторождения, построенная по ионам m/z 170+182+196

Fig. 9. The m/z 170+182+196 ion GC-GC-MS chromatogram of oils in the bitumoid of oil shale from the Dmitrievskoye deposit

рена, бензобисбензофураны и 4-метил-1-нафталальдегид.

Полученные результаты расширяют представления о составе ОВ горючих сланцев и позволяют рекомендовать дальнейшее проведение исследовательских работ, направленных на решение пробле-

мы технологического использования сланцевого материала Дмитриевского месторождения Кузбасса с целью получения на его основе ценных химических продуктов, в частности концентратов алифатических кислот – заменителей дорогостоящих индивидуальных аналогов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И. Характеристика горючего сланца Дмитриевского месторождения Кузбасса // Химия твердого топлива. – 2008. – № 4. – С. 3–6.
2. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф. Деструкция керогена дмитриевского горючего сланца озонлизом // Химия твердого топлива. – 2009. – № 5. – С. 3–9.
3. Патраков Ю.Ф., Кузнецова Л.В., Анферов Б.А. Дмитриевское месторождение горючих сланцев Кузбасса – перспективы комплексного освоения // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2016. – № 4. – С. 33–43.
4. Рокосова Н.Н., Рокосова В.Ю., Рокосов Ю.В. Углеводороды в продуктах окислительно-гидролитической трансформации сапропелитов // Химия и технология топлив и масел. – 2016. – № 4. – С. 31–34.
5. Кислородсодержащие соединения в продуктах термогидролитического растворения горючего сланца Дмитриевского месторождения Кузбасса / Ю.В. Рокосов, П.В. Лапшина, В.Ю. Рокосова, А.И. Моисеев // Естественные и технические науки. – 2016. – № 9. – С. 24–31.
6. Effect of maturity and petroleum expulsion on pyrrolic nitrogen compound yields and distribution in Duvernay Formation petroleum source rocks in central Alberta, Canada / M.W. Li, H.X. Yao, L.D. Stasiuk, M.G. Fowler, S.R. Larter // Organic Geochemistry. – 1997. – V. 26. – № 11–12. – P. 731–744.
7. Чертков Я.Б., Спиркин В.Г. Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов. – М.: Химия, 1971. – 312 с.
8. Жильцов Н.И., Ершов В.А., Захарова Т.Ф. Карбоновые кислоты из нефтей Западной Сибири // Химия и технология топлив и масел. – 1982. – № 1. – С. 31–33.
9. Low-molecular-mass asphaltene compounds from Usa Heavy Oil / V.P. Sergun, E.Yu. Kovalenko, T.A. Sagachenko, R.S. Min // Petroleum Chemistry. – 2014. – V. 54. – № 2. – P. 83–87.
10. Fluoren-9-ones and carbazoles in the Posidonia Shale, Hils Syncline, northwest Germany / H. Wilkes, H. Clegg, U. Disko, H. Willsch, B. Horsfield // Fuel. – 1998. – V. 77. – № 7. – P. 657–668.
11. Oxygen compounds in Athabasca asphaltene / Z. Frakman, T.M. Ignasiak, E.M. Lown, O.P. Strausz // Energy and Fuels. – 1990. – V. 4. – № 3. – P. 263–270.
12. Каширцев В.А., Конторович А.Э. Алкилстераны и алкилтриароматические стероиды – новые биометки в докембрийских и кембрийских нефтях Непско-Ботубинской и Алданской антеклиз (Сибирская платформа) // Геология и геофизика. – 2006. – Т. 47. – № 6. – С. 812–819.
13. Хромато-масс-спектрометрическое определение триароматических стероидов в нефтях и горючих сланцах Алданской антеклизы (Сибирская платформа) / А.Г. Алексеев, И.К. Иванова, О.Н. Чалай, И.Н. Зуева, В.А. Каширцев // Наука и образование. – 2005. – № 1. – С. 36–40.
14. Analysis of unresolved complex mixtures of hydrocarbons extracted from Late Archean sediments by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC-GC) / G.T. Ventura, F. Kenig, C.M. Reddy, G.S. Frysinger, R.K. Nelson, B. Van Mooy, R.B. Gaines // Organic Geochemistry. – 2008. – V. 39. – № 7. – P. 846–867.
15. Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the characterization of biodegradation and unresolved complex mixtures in petroleum / T.C. Tran, G.A. Logan, E. Grosjean, D. Ryan, P.J. Marriott //

- Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2010. – V. 74. – № 22. – P. 6468–6484.
16. The composition, origin and fate of complex mixtures in the maltene fractions of hydrothermal petroleum assessed by comprehensive two-dimensional gas chromatography / G.T. Ventura, B.R.T. Simoneit, R.K. Nelson, C.M. Reddy // Organic Geochemistry. – 2012. – V. 45. – № 1. – P. 48–65.
17. First multi-proxy record of Jurassic wildfires from Gondwana: Evidence from the Middle Jurassic of the Neuquén Basin, Argentina / L. Marynowski, A.C. Scott, M. Zatoń, H. Parent, A.C. Garrido // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 2011. – V. 299. – № 1–2. – P. 129–136.
18. Composition of the heteroorganic compounds of oil shale in Cambrian rocks from the east of the Siberian platform / V.A. Kashirtsev, E.Y. Kovalenko, R.S. Min, T.A. Sagachenko / Solid Fuel Chemistry. – 2009. – V. 43. – № 4. – P. 197–200.
19. Heteroaromatic compounds of bitumenoids from the Cambrian oil shale formation / R.S. Min, T.A. Sagachenko, V.A. Kashirtsev, A.Yu. Kuchkina, O.N. Chalaya / Petroleum Chemistry. – 2009. – V. 49. – № 6. – P. 454–457.
20. Рокосова Н.Н., Рокосова В.Ю. Карбоновые кислоты в битумоидах сапропелитов // Химия твердого топлива. – 2012. – № 4. – С. 15–22.
21. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
22. Яновская С.С., Сагаченко Т.А. Слабоосновные соединения азота в нефтях и органическом веществе верхнеюрских отложений Западной Сибири // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 132–136.

Поступила 28.09.2017 г.

Информация об авторах

Коваленко Е.Ю., кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Король И.С., кандидат химических наук, научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук.

Сагаченко Т.А., доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Мин Р.С., доктор химических наук, заведующая лабораторией гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

UDC 550.4:552.57/.58 (547.2+547.6+547.7)

COMPOSITION OF A SOLUBLE ORGANIC MATTER OF OIL SHALE FROM THE DMITRIEVSKOYE DEPOSIT OF KUZBASS

Elena Yu. Kovalenko¹,
azot@ipc.tsc.ru

Irina S. Korol²,
KorollS@ipgg.sbras.ru

Tatyana A. Sagachenko¹,
dissovet@ipc.tsc.ru

Raisa S. Min¹,
Inlgosn@ipc.tsc.ru

¹ Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch Russian Academy of Sciences,
4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia.

² Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of Siberian Branch Russian Academy Sciences,
Tomsk Department,
4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia.

The relevance of this work is caused by the need to obtain information on chemical nature of organic matter of oil shale from the Dmitrievskoye deposit of Kuzbass for determining its energy and chemical potential.

The aim of the work is to characterize the composition of hydrocarbon and heteroorganic compounds of soluble organic matter in oil shale from the Dmitrievskoye deposit of Kuzbass.

Methods of investigation: extraction, liquid-adsorption chromatography, IR spectroscopy, chromatography-mass spectrometry, two-dimensional gas chromatography with a time-of-flight mass spectrometric detection.

Results. Using the complex of modern physicochemical methods of analysis, the authors have studied the chemical nature of soluble organic matter of oil shale from the Dmitrievskoye deposit of Kuzbass. It was found out that the bitumoid under study is a complex mixture of hydrocarbon and heteroorganic compounds containing normal and isoprenoid alkanes, monocycloalkanes, steranes, gopans, triaromatic steroids, mono-, bi-, tri-, tetra-, penta- and hexacyclic aromatic hydrocarbons, including phenyl- and naphthene-substituted, and heteroaromatic components having nitrogen, sulfur, and oxygen atoms in their structures. The structures with the increased degree of aromaticity prevail. Benzo-derivatives of thiophene were identified among the sulfur compounds, while carbazoles, phenylquinolines and acridinones were found out among the nitrogenous ones. Organic oxygen compounds were represented by a broader set of structures. They contain aliphatic acids, aromatic ketones, benzo-derivatives of furan, hydroxy-derivatives of phenanthrene, phenanthridine and fluorenone, which formation may be caused by the combined effect of microbiological and chemical processes. The results obtained allow considering the investigated oil shale as a raw material for production of valuable chemical products, in particular concentrates of aliphatic acids, which could be alternatives to expensive individual analogs.

Key words:

Oil shale, organic matter, composition, saturated and aromatic hydrocarbons, heteroorganic compounds.

REFERENCES

1. Patrakov Y.F., Fedorova N.I. Characterization of combustible shale from the Dmitrievskoe deposit in the Kuznetsk basin. *Solid Fuel Chemistry*, 2008, vol. 42, no. 4, pp. 193–196.
2. Semenova S.A., Patrakov Y.F. Degradation of combustible shale kerogen from the Dmitrievskoe deposit by ozonolysis. *Solid Fuel Chemistry*, 2009, vol. 43, no. 5, pp. 267–272.
3. Patrakov Yu.F., Kuznetsova L.V., Anferov B.A. Dmitrievskoye Oil Shale Deposit of Kuzbass: Prospects for Integrated Development. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2016, no. 4, pp. 33–43. In Rus.
4. Rokosova N.N., Rokosova V.Y., Rokosov Y.V. Hydrocarbons in the products of oxidative-hydrolytic transformation of sapropelites. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2016, vol. 52, no. 4, pp. 402–408.
5. Rokosov Yu.V., Lapsina P.V., Rokosova V.Yu., Moiseev A.I. Kislorodsoderzhaschie soedineniya v produktakh termogidroliticheskogo rastvoreniya goryuchego slantsa Dmitrievskogo mestorozhdeniya Kuzbassa [Oxygen-Containing Compounds in the Products of Thermohydrolytic Dissolution of the Oil Shale from the Dmitrievskoye Deposit of Kuzbass]. *Estestvennyye i tekhnicheskyye nauki*, 2016, no. 9, pp. 24–31.
6. Li M.W., Yao H.X., Stasiuk L.D., Fowler M.G., Larter S.R. Effect of maturity and petroleum expulsion on pyrrolic nitrogen compound yields and distribution in Duvernay Formation petroleum source rocks in central Alberta, Canada. *Organic Geochemistry*, 1997, vol. 26, no. 11–12, pp. 731–744.
7. Chertkov Ya.B., Spirkin V.G. *Sernistyye i kislorodnyye soedineniya neftyanykh distillyatov* [Sulfur and Oxygen Compounds of Oil Distillates]. Moscow, Khimiya Publ., 1971. 312 p.
8. Zhil'tsov N.I., Ershov V.A., Zakharova T.F. Carboxylic acids from West Siberian crudes. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1982, vol. 18, no. 1, pp. 36–39.
9. Sergun V.P., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Min R.S. Low-molecular-mass asphaltene compounds from Usa Heavy Oil. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol. 54, no. 2, pp. 83–87.
10. Wilkes H., Clegg H., Disko U., Willsch H., Horsfield B. Fluoren-9-ones and carbazoles in the Posidonia Shale, Hils Syncline, northwest Germany. *Fuel*, 1998, vol. 77, no. 7, pp. 657–668.

11. Frakman Z., Ignasiak T.M., Lown E.M., Strausz O.P. Oxygen compounds in Athabasca asphaltene. *Energy and Fuels*, 1990, vol. 4, no. 3, pp. 263–270.
12. Kashirtsev V.A., Kontorovich A.E. Alkyl steranes and alkyl triaromatic steroids: New biomarkers in Precambrian and Cambrian oils of the Nepa-Botuobiy and Aldan antecises (Siberian Platform). *Russian geology and geophysics*, 2006, vol. 47, no. 6, pp. 812–819.
13. Alekseev A.G., Ivanova I.K., Chalaya O.N., Zueva I.N., Kashirtsev V.A. Khromato-mass-spektrometricheskoe opredelenie triaromaticheskikh steroidov v neftyakh i goryuchikh slantsakh Aldanskoy anteklizy (Sibirskaya platforma) [Chromatographic-Mass-Spectrometric Determination of Triaromatic Steroids in Oils and Combustible Shales of the Aldan Antecise (Siberian Platform)]. *Nauka i obrazovanie*, 2005, no. 1, pp. 36–40.
14. Ventura G.T., Kenig F., Reddy C.M., Frysinger G.S., Nelson R.K., Van Mooy B., Gaines R.B. Analysis of unresolved complex mixtures of hydrocarbons extracted from Late Archean sediments by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC-GC). *Organic Geochemistry*, 2008, vol. 39, no. 7, pp. 846–867.
15. Tran T.C., Logan G.A., Grosjean E., Ryan D., Marriott P.J. Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the characterization of biodegradation and unresolved complex mixtures in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, vol. 74, no. 22, pp. 6468–6484.
16. Ventura G.T., Simoneit B.R.T., Nelson R.K., Reddy C.M. The composition, origin and fate of complex mixtures in the maltene fractions of hydrothermal petroleum assessed by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Organic Geochemistry*, 2012, vol. 45, no. 1, pp. 48–65.
17. Marynowski L., Scott A.C., Zatoń M., Parent H., Garrido A.C. First multi-proxy record of Jurassic wildfires from Gondwana: Evidence from the Middle Jurassic of the Neuquén Basin, Argentina. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2011, vol. 299, no. 1–2, pp. 129–136.
18. Kashirtsev V.A., Kovalenko E.Y., Min R.S., Sagachenko T.A. Composition of the heteroorganic compounds of oil shale in Cambrian rocks from the east of the Siberian platform. *Solid Fuel Chemistry*, 2009, vol. 43, no. 4, pp. 197–200.
19. Min R.S., Sagachenko T.A., Kashirtsev V.A., Kuchkina A.Yu., Chalaya O.N. Heteroaromatic compounds of bitumenoids from the Cambrian oil shale formation. *Petroleum Chemistry*, 2009, vol. 49, no. 6, pp. 454–457.
20. Rokosova N.N., Rokosov Yu.V. Carboxylic acids in sapropelite bitumoids. *Solid Fuel Chemistry*, 2012, vol. 46, no. 4, pp. 217–224.
21. Vulfson N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I. *Mass-spektrometriya organicheskikh soedineniy* [Mass Spectrometry of Organic Compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 312 p.
22. Yanovskaya S.S., Sagachenko T.A. Weakly basic nitrogen compounds in oils and organic substance of upper Jurassic deposits of West Siberia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 314, no. 3, pp. 132–136. In Rus.

Received: 28 September 2017.

Information about the authors

Elena Yu. Kovalenko, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch Russian Academy of Sciences.

Irina S. Korol, Cand. Sc., researcher, Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of Siberian Branch Russian Academy Sciences, Tomsk Department.

Tatyana A. Sagachenko, Dr. Sc., leading researcher, Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch Russian Academy of Sciences.

Raisa S. Min, Dr. Sc., head of the laboratory, Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch Russian Academy of Sciences.