

ГЕОЛОГИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

УДК 550.4: 552.57/508+553.983(1-31)

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ УГЛЯ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО КАТАГЕНЕЗА

В.Н. Меленевский, Э.В. Сокол\*, А.Н. Фомин

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия*  
*\* Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия*

Изучены продукты природного пиролиза бурого угля Челябинского бассейна, возникшие при горении угольных отвалов. Используя пиролиз, элементный анализ, петрографический, хромато-масс-спектрометрический, а также рентгенографический методы, установлено, что в восстановительных условиях степень преобразованности угля и состав продуктов пиролиза меняются в широких пределах — от графитоподобных фаз до битумов и зависят от температуры и степени открытости—закрытости системы.

*Уголь, горение отвалов, антрацит, битум, углеводороды-биомаркеры.*

COAL TRANSFORMATION UNDER HIGH-TEMPERATURE CATAGENESIS

V.N. Melenevsky, E.V. Sokol, and A.N. Fomin

In this paper we consider products of natural pyrolysis of lignite, which resulted from the high-temperature spontaneous combustion of spoil heaps of the Chelyabinsk coal basin. These products were studied by pyrolysis, element and petrographic analyses, chromato-mass spectrometry, and X-ray diffraction method. We have established that under reducing conditions, the degree of pyrogenic coal transformation and the composition of pyrolysis products vary greatly, from graphite-like phases to bitumens, and depend on the temperature and degree of the system openness.

*Coal, combustion of spoil heaps, anthracite, bitumen, biomarker hydrocarbons*

ВВЕДЕНИЕ

Эволюция органического вещества (ОВ) каустобиолитов в процессах природного высокотемпературного преобразования представляет собой недостаточно изученное явление. Процессы естественной углефикации (катагенеза) ОВ реализуются при температуре до 300 °С, что обеспечивает преобразование углей от буроугольной стадии до стадии антрацитов. Ситуации более высокотемпературного метаморфизма углей редки и обычно проявлены локально, например, в зонах горячих контактов с магматическими телами [1]. Реакции пиролитического разложения углей в восстановительной газовой атмосфере под воздействием умеренных (500—700 °С) и высоких (800—1000 °С) температур регулярно реализуются в ходе угольных пожаров [2, 3]. По таким параметрам, как длительность термического воздействия, температура и общее давление они занимают промежуточное положение между ситуациями высокотемпературного контактового метаморфизма и технологическим процессом производства кокса [4—6]. Изучение серии продуктов пирогенного преобразования углей, возникших в обстановке бескислородного прокаливания в ходе длительных угольных пожаров, позволяет получить информацию об истории и предельных формах трансформации вещества каустобиолитов в экстремальных условиях высоких температур (до 1200 °С). Подобные исследования пока немногочисленны. В частности, были изучены твердые продукты коксования углей, возникшие в ходе подземных пожаров в Канаде (Британская Колумбия, Канадские Кордильеры) [7, 8], а также летучие органические производные Раватского угольного пожара в Таджикистане [9]. Цель данной статьи — изучение поведения органического вещества углей и их производных в длительных процессах высокотемпературного пирогенеза ( $T = 700\text{—}1000$  °С). Работа выполнена на примере углей Челябинского бассейна.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССАХ ТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕЙ  
В ГОРЯЩИХ ТЕРРИКОНАХ

**Окисление угля** — неотъемлемый этап его преобразования при попадании на земную поверхность, т. е. в зону взаимодействия с кислородом. Уголь, адсорбируя кислород, вступает с ним в экзотермическое

химическое взаимодействие с образованием нестойких пероксидных соединений [10]. Начиная с определенной температуры, саморазогрев угля может превысить теплоотдачу в окружающую среду. Цепные реакции окисления резко ускоряются, и процесс переходит в фазу самовозгорания. Это самоускоряющаяся во времени реакция, протекающая при отсутствии внешнего источника зажигания. Самовозгорание наиболее активно протекает в крупных конических отвалах — терриконах. Их пористость (до 30 %) благоприятствует постоянному притоку воздуха к окисляемому углю.

**Пламенное горение** — следующая стадия преобразования угля [11, 12]. При нагревании он разлагается с выделением горючих газов. При медленном нагреве наблюдается четкая стадийность этого процесса. Сначала происходит отгонка газообразных дериватов, их воспламенение и сгорание, дополнительный прогрев твердого коксового остатка и только затем его окисление и воспламенение. Главным процессом является гетерогенное горение углерода. Для пламенного горения необходим постоянный доступ воздуха и свободный отток газообразных продуктов сгорания топлива. Такие условия реализуются в тех зонах отвалов, где существуют пути для оттока горючих газов — трещины, щели, разломы. В противном случае самовозгорание переходит в тление и угли, подвергаясь сухой перегонке или пиролизу, преобразуются в термоантрацит. Как следствие, химические реакции в терриконах протекают в двух различных обстановках — окислительной (“цветной” горельник) и восстановительной („черные блоки“ — компактные участки горельника, пропитанные угольной сажей).

**„Черные блоки“** возникают в глубинных зонах крупных терриконов и представляют собой участки непрогоревших пород, достигающие в поперечнике десятков метров [2, 3]. Это реликты мелкообломочной, обогащенной пелитовым материалом (и, следовательно, слабопроницаемой), отвальной массы, прокаленные без доступа воздуха. Прогрев „черных блоков“ до температуры 600—800 °С, а в отдельных случаях и до 1200 °С, обеспечивается за счет подвода тепла из смежных горящих участков. Если в очагах горения уголь сгорает целиком, оставляя после себя только некоторое количество золы, то в участках, прокаленных при ограниченной аэрации (в будущих „черных блоках“), куски угля теряют летучие вещества и преобразуются в термоантрацит, содержащий до 93 мас.% углерода [2, 3]. Аналогичным образом осуществляется процесс углефикации бурых углей в зонах их контактов с траппами [1]. Таким образом, при формировании „черных блоков“ уголь фактически проходит через стадию коксования, а выделяющиеся при этом газы во многом аналогичны газам, образующимся в коксовых батареях.

#### МАТЕРИАЛЫ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования (см. таблицу) была выбрана серия образцов, включающая исходный уголь и его дериваты — продукты высокотемпературного пирогенного преобразования в восстановительной атмосфере горячих терриконов.

**Уголь** (обр. 1) Челябинского бассейна (шахта № 42 „Капитальная“) с отражательной способностью  $R^0 = 1,05$  %. Элементный состав исходного угля (мас.%): С — 55,5, Н — 4,7, S — 0,3; золы — 22 %, влаги — 11 %. Эксперименты по сухой перегонке угля [13] показали, что из него можно извлечь до 5 мас.% дегтя и значительное количество фенолов.

**Битум** (обр. № 2) из современной битумной коры, существующей на поверхности фумарольного поля террикона ш. „Подозерная“. После его растворения в хлороформе осталось 25 мас.% нерастворимого остатка, а из хлороформенного экстракта было выделено 23 мас.% элементарной серы. Собственно содержание хлороформного экстракта на исходный битум составляет 52 мас.%. В групповом составе битума содержание насыщенных УВ — 7 %, ароматических УВ — 6 %, смол — 27 % и асфальтенов — 60 %. Элементный состав хлороформного экстракта (мас.%): С — 77,4, Н — 8,5, S — 4,8, (N + O) — 9,3.

**Клинкер** (обр. № 3) представляет собой глубоко преобразованную и спеченную до состояния керамики метапелитовую породу, пропитанную тонкодисперсным неструктурированным углеродом, близким по свойствам к саже. Клинкеры составляют петрографическую основу „черных блоков“ и сосуществуют с фрагментами термоантрацита.

Органогеохимическая характеристика проб

Номер		Характеристика	С <sub>орг</sub> , мас.%	мг УВ/г породы		Тип пирограммы
обр.	пробы			S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	
1	059-85	Уголь	55,5	2,2	122	1
2	50-2	Битум	57,1	295	47	2
3	059-112	Черный клинкер	8,9	5,1	2,3	3
4	059-121	Термоантрацит	78,6	1,4	0,5	3
5	Ш.22	»	82,4	1,4	0,8	3

**Термоантрациты** (обр. № 4 и 5) извлечены из „черных блоков“ терриконов шахт „Капитальная“ и № 22 соответственно.

Органический углерод определялся методом сжигания в токе кислорода на приборе АН-7529. Все пробы предварительно обрабатывались в соляной кислоте для удаления карбонатов. Пиролитический анализ проводился на анализаторе SR Analyzer фирмы Humble Instr. Inc. Суть метода заключается в нагреве исследуемой пробы в токе гелия по следующей температурной программе: на первой ступени при изотерме  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (6 мин), далее со скоростью  $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  с последующей десятиминутной выдержкой при этой температуре. В ходе этого анализа поток газа поступает на пламенно-ионизационный датчик, который регистрирует только углеводородную (УВ) составляющую. Измерение отражательной способности витринита ( $R_{\text{vt}}^0$ ) осуществлено на полированных аншлифах на микроскопе-спектрофотометре МСФП-2 при длине волны 546 нм в иммерсионной ( $R^0$ ) среде.

Битумоид из битума выделялся исчерпывающей экстракцией хлороформом при комнатной температуре с последующим осаждением асфальтенов в избытке гексана и разделением на фракции методом элюэнтной хроматографии на колонках с оксидами кремния и алюминия.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение,  $U = 30$ — $40\text{ кВ}$ ,  $I = 30\text{ мА}$ , скорость движения счетчика —  $1^{\circ}/\text{мин}$ , скорость движения ленты —  $600\text{ мм/ч}$ , внешний стандарт — металлический Si).

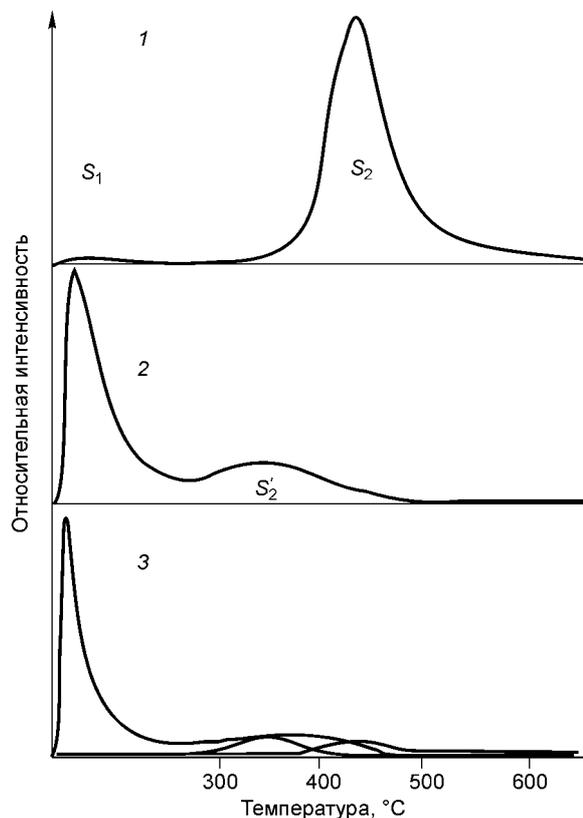
Пиролиз угля производился в токе гелия в кварцевой трубке при температуре  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Продукты реакции (в дальнейшем „пиробитумоид“) конденсировались на конце трубки, находящейся при комнатной температуре, и после опыта растворялись в хлороформе.

Нафтеново-ароматическая фракция УВ подвергалась газохроматографическому (ГХ) и хромато-масс-спектральному (ГХ—МС) исследованию. Распределение УВ нормального и изопреноидного строения изучалось на хроматографе Hewlett-Packard 5890 с пламенно-ионизационным детектором; хромато-масс-спектральный анализ циклических УВ-биомаркеров осуществлялся системой: хроматограф „Auto System“ (Perkin Elmer), соединенный с масс-спектрометрическим детектором „Mass Spectrometer Q-mass 910“ (Perkin Elmer) и компьютерной системой регистрации информации (Q-mass 910 Analytical Workstation).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

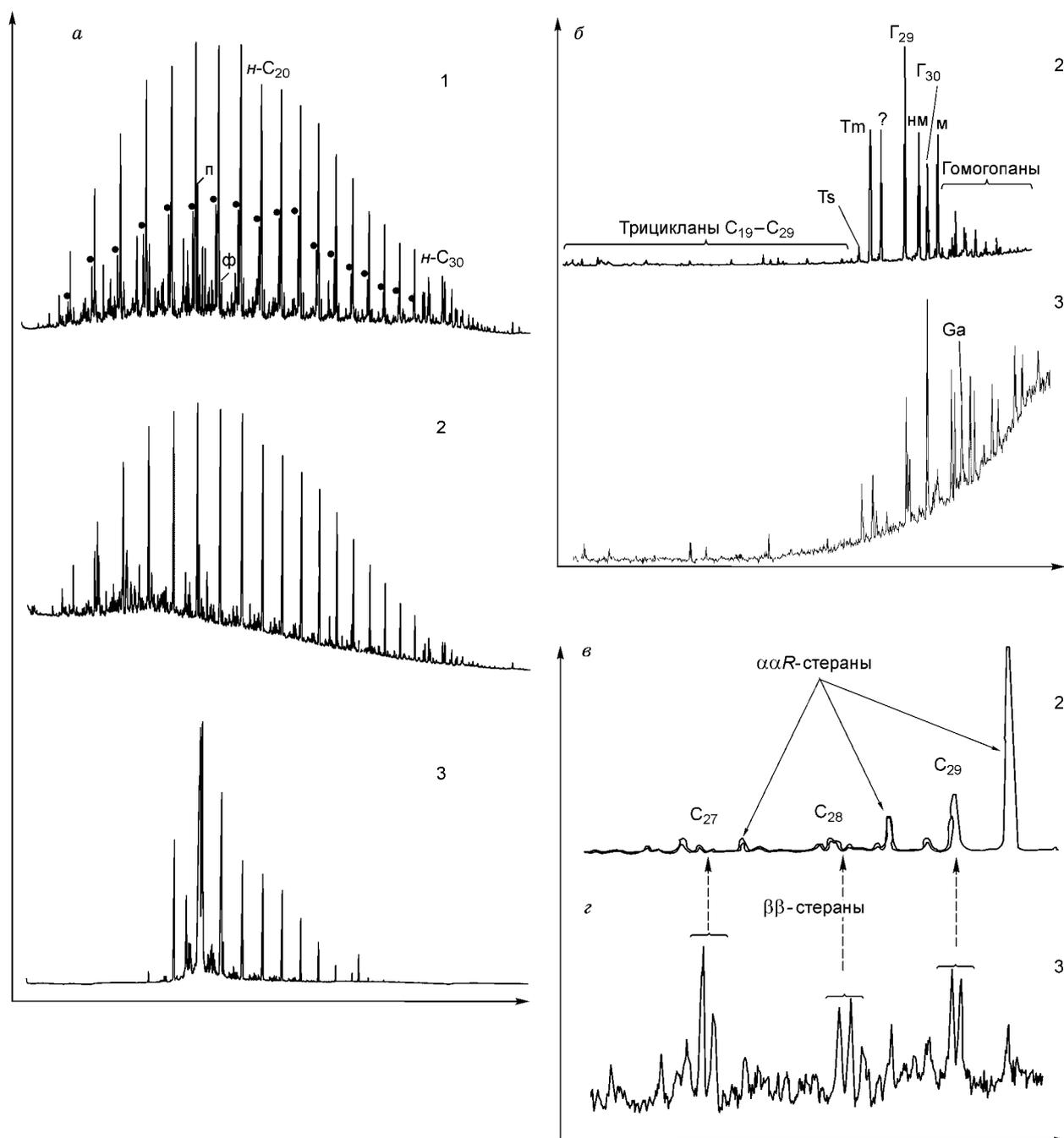
Интегральные органогеохимические характеристики образцов были определены экспрессным пиролитическим методом, изложенным в руководстве [14]. Его результаты суммированы (см. таблицу). Типичные пирограммы изученных образцов приведены на рис. 1. Первый пик УВ ( $S_1$ ), выделяющихся до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , соответствует свободным и адсорбированным УВ, второй пик ( $S_2$ ) с началом выделения при  $T \geq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  отвечает углеводородным продуктам крекинга ОВ (смолисто-асфальтеновая и керогеновая составляющие).

Все изученные образцы по виду пирограмм были разделены на три группы (см. рис. 1). К первой отнесен уголь, ко второй — битум, остальные образцы обладают промежуточными характеристиками и отнесены к третьей группе. Для угля температура, отвечающая максимальной скорости выделения УВ ( $T_{\text{max}}$ ), для пика  $S_2$  равна  $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для битума величина  $T_{\text{max}}$  высокотемпературного пика  $S_2'$  лежит в интервале  $350$ — $370\text{ }^{\circ}\text{C}$  и, предположительно, соответствует десорбции и разложению высокомолекулярной составляющей битума (смола и асфальтены). Прочие образцы (термоантрациты и клинкер) характеризуются четко выраженным низкотемпературным пиком  $S_1$  и малоинтенсивным высокотемпературным пиком  $S_2'$ , не имеющим отчетливого экстремума.



**Рис. 1. Пирограммы образцов.**

1 — уголь, 2 — битум, 3 — остальные образцы. Интенсивность сигнала ПИД нормализована при максимальной скорости выделения УВ. Остальные пояснения в тексте.



**Рис. 2. Хроматограммы (а) и масс-фрагментограммы: б — терпанов ( $m/z$  191), в — стеранов ( $m/z$  217), г —  $m/z$  218 насыщенных фракций пиролизата (2) и битума (3); 1 — хроматограмма исходной (негидрированной) метаново-нафтенной фракции пиролизата.**

п — пристан; ф — фитан;  $n-C_{20}$  — пик  $n$ -алкана с 20 атомами углерода в цепи; залитыми кружками отмечены пики олефинов; Ts и Tm — трисноргопаны,  $\Gamma_{29}$  и  $\Gamma_{30}$  норгопан и гопан, ? — неидентифицированный пик, nm — норморетан, m — моретан, Ga — гаммацеран;  $\beta\beta$  — стераны изостроения.

На рис. 2 приведены хроматограммы и масс-фрагментограммы метаново-нафтенных фракций пиро-битумоида и битума. Как видим (см. рис. 2, а1), в пиролизате четко прослеживается ряд ненасыщенных УВ — олефинов, элюирующихся в характерном дублете перед соответствующим пиком  $n$ -алкана. После гидрирования пики олефинов исчезают (см. рис. 2, а2).  $n$ -Алканы представлены широким спектром (от  $n-C_{12}$  до  $n-C_{35}$ ) с максимумом в распределении на  $n-C_{17}$ — $n-C_{19}$ . Отношение пристана к фитану (п/ф) после гидрирования равно пяти, а величина изопреноидного коэффициента  $K_i = (п + ф)/(n-C_{17} + n-C_{18}) = 0,21$ .

Для битума наблюдается более „острое“ (в интервале  $n\text{-}C_{15}$ — $n\text{-}C_{26}$ ) распределение  $n$ -алканов (см. рис. 2, а3) с максимумом на  $n\text{-}C_{17}$  и  $p/\phi = 7$  и  $K_i = 0,65$ .

Распределение пентациклических УВ-биомаркеров тритерпанового ряда показано на масс-фрагментограммах рис. 2, б. В пиробитумоиде угля (см. рис. 2, б2) максимальное содержание отмечено для норгопана  $\Gamma_{29}$ , затем следуют трисноргопан (Тm), норморетан и моретан, концентрации которых близки. Гопан ( $\Gamma_{30}$ ), гомогопаны и трицикланы содержатся в наименьшем количестве,  $Ts/Tm = 0,1$ . Распределение тритерпанов в битуме (см. рис. 2, б3) существенно отличается от такового для угля. В битуме суммарно преобладают гомогопаны, за ними в порядке убывания расположены: гопан ( $\Gamma_{30}$ ), норгопан ( $\Gamma_{29}$ ), трисноргопаны (Ts и Тm) и трицикланы; группа моретанов практически отсутствует, но в значительной концентрации установлен гаммацеран, отношение  $Ts/Tm = 1$ . Распределение тетрациклических УВ стеранового ряда в пиролизате угля и битума приведены на рис. 2, в, г. Ввиду малого содержания регулярных стеранов в битуме их распределение рассчитывалось по масс-фрагментограмме  $m/z$  218 для изостеранов. Распределение стеранов для двух изученных образцов существенно различны — если в пиробитумоиде угля наблюдается ряд  $\alpha\alpha 20R(C_{27}\text{—}C_{29})$  в соотношении  $C_{29} \gg C_{28} \gg C_{27}$ , то в битуме изостераны имеют приблизительно одинаковые содержания —  $C_{29} \approx C_{28} \approx C_{27}$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вышеприведенные аналитические результаты, впервые полученные для углей Челябинского бассейна, позволяют начать обсуждение следующих вопросов, которые ранее не поднимались.

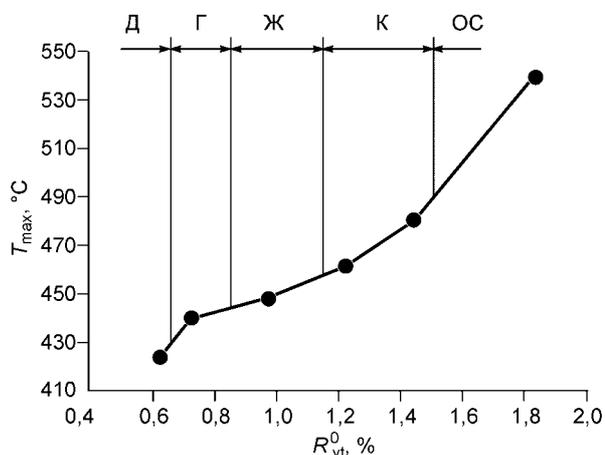
1. Температурный режим формирования термоантрацитов в процессах пирогенеза и его соотношение с явлениями природного метаморфизма углей.

2. Явление низкотемпературной адсорбции УВ высоко преобразованным веществом термоантрацитов. Объяснение на этой основе находок углеводородов в магматических и метаморфических породах.

3. Диагенетический режим преобразования угленосных осадков Челябинского грабена, его возможное влияние на фазовый состав УВ.

Использование пиролитического метода для определения катагенетической преобразованности ОВ основано на кинетических закономерностях его разложения. В процессах крекинга керогена в первую очередь реагируют лабильные компоненты, обладающие наименьшей энергией активации. Соответственно в непрореагировавшем остатке увеличивается доля компонентов с большей энергией активации. При этом  $T_{\max}$  прогрессивно увеличивается с ростом степени катагенеза, а количество УВ уменьшается. Эволюция углефикации ОВ, по данным пиролиза, наглядно продемонстрирована на рис. 3 в виде зависимости  $T_{\max}$  от  $R_{vt}^0$ . Литературные данные для высокопреобразованного в апокатагенезе ОВ, изменения которого осуществлялись при  $T_{\max} > 550$  °С, отсутствуют. Вероятно, что в изученном нами случае на высоких стадиях углефикации ОВ переходит в „пиролитически прозрачное“ состояние, и пиролитический метод на уровне чувствительности анализа не обнаруживает остаточных УВ крекинга (пик  $S_2$ ).

Для изученных образцов четко выраженный высокотемпературный пик  $S_2$  с температурой  $T_{\max} = 430$  °С имеет только исходный уголь (см. рис. 1). На пирограммах (см. таблицу, обр. 2—5) этот пик отсутствует. По данным элементного анализа обр. 4 и 5, атомное Н/С для них равно 0,5 и 0,2, что эквивалентно интервалу полуантрацитовой — антрацитовой стадий углефикации [15, 16]. Прямое определение отражательной способности витринита ( $R_{vt}^0$ ) термоантрацитов (9,5 % — для обр. 5 и 6,4 % — для обр. 4) позволяет уточнить степень углефикации этих образцов и сделать заключение о том, что их преобразованность отвечает метагенезу и метаантрацитовой ( $AK_3$ ) стадии углефикации соответственно. Этот вывод подтверждается также и данными рентгенофазового анализа. На дифрактограмме исходного угля присутствуют только малоинтенсивные рефлексы слоистых силикатов и кварца — характерных минералов-примесей зольной фракции челябинских углей. На рентгенограммах термоантрацитов (обр. 4 и 5) присутствует интенсивное гало в области углов  $2\Theta = 17\text{—}29^\circ$  с экстремумом вблизи  $2\Theta \approx 23\text{—}24^\circ$  (для  $CuK_\alpha$ -излучения). Это указывает



**Рис. 3. Зависимость температуры ( $T_{\max}$ ) от отражательной способности витринита ( $R_{vt}^0$ ), по данным [28].**

Д, Г, Ж, К, ОС — стадии углефикации.

на появление неких структурированных кластеров, близких по строению и параметрам к плохо окристаллизованному графиту или саже. Для последнего случая широкий рентгеновский рефлекс имеет экстремум вблизи  $2\Theta \approx 26^\circ$ .

Таким образом, изученные термоантрациты представляют собой глубоко преобразованное термическими процессами ОВ, практически лишенное летучих органических компонентов и близкое по свойствам к природным антрацитам. Вместе с тем процессы, приведшие к их образованию, радикально отличаются от режимов природного катагенеза и последующего метаморфизма углей как по температуре, так и по длительности.

Конкретный температурный интервал формирования пирогенных термоантрацитов может быть реконструирован на базе информации о составе минеральных парагенезисов сосуществующих с ними метапелитов. Для обр. 4 наличие в клинкерах муллита и отсутствие признаков валового плавления вещества позволяет оценить температуру прокаливания ( $T \approx 700\text{—}800^\circ\text{C}$ ). Метапелитовые породы „черных блоков“, сосуществующие с породами обр. 5, претерпели еще более высокотемпературное преобразование. Присутствие наряду с муллитом тридимита и значительное количество кислого Al-K стекла указывает на температуру обжига не ниже  $950^\circ\text{C}$  [3]. Длительность высокотемпературной фазы пожаров на отвалах также известна, она варьирует от 5 до 20 лет [2, 3].

Таким образом, в ходе совместного применения методов органической геохимии и минералогического анализа удалось доказать, что пиролиз углей в ходе угольных пожаров протекает в условиях полукоксования ( $500 < T < 700^\circ\text{C}$ ) или коксования ( $T > 900^\circ\text{C}$ ), подтверждением этого является высокая преобразованность твердых остатков разложения углей (термоантрацит).

Вместе с тем из термоантрацитов (обр. 3 и 4) (см. таблицу) удалось выделить десятые доли процента углеводородов, что указывает на присутствие битумной составляющей. Сосуществование в изученных образцах контрастных по составу и условиям образования веществ — высококарбонизованной составляющей (близкой по свойствам к антрациту) и битумов (летучих производных процесса пиролиза) — можно удовлетворительно объяснить только с позиций их полигенности. По своим сорбционным свойствам вещество термоантрацитов близко к активированному углю. Ранее Б.В. Чесноковым [17] было доказано, что на этапе остывания отвалов термоантрациты поглощают из газовой фазы хлор, воду и другие пирогенные газы. Следовательно, присутствие микроколичеств битумной фракции в высокопреобразованном веществе, вероятнее всего, обусловлено ее позднейшей (вторичной) сорбцией из газа.

Обнаруженный факт является частным отражением глобальных процессов высокотемпературного преобразования органического вещества осадочных толщ. На сегодня известны многочисленные находки УВ нефтяного ряда в изверженных и метаморфических породах [18]. Для детально изученных обстановок, к числу которых относятся метаморфические и основные магматические породы Норвегии [19], а также гранитные плутоны Великобритании [20], находки углеводородов были соотнесены с перекрывающими их осадочными породами, из которых эти УВ выделились в ходе термического разложения ОВ. Твердые битумы в окрестности долеритовой дайки в Окло, Габон [21] проинтерпретированы подобным же образом — как продукты миграции нефти из окружающих осадочных пород.

Конкретный состав и выход газообразных продуктов этих реакций определяется многими факторами, из которых первоочередное значение имеют кинетические. В условиях высокой проницаемости и больших скоростей восходящего газового потока возникающие в процессе крекинга углей смолы и высокомолекулярные УВ способны выноситься из зоны нагрева и конденсироваться в более холодных участках. Легкие УВ (до  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  включительно) были обнаружены посредством хроматографического анализа в составе горячих газовых струй на выходе из фумарол тлеющего террикона шахты „Подозерная“ в Челябинском бассейне [22]. Напротив, внутри горящего отвала в восстановительной высокотемпературной среде (внутри „черных блоков“) УВ разлагаются с образованием продуктов меньшей молекулярной массы. Предельным случаем является образование свободного углерода в виде графита или сажи и метана.

В арсенале современных методов органической геохимии исключительная роль принадлежит методам изучения состава и строения индивидуальных УВ нефтей и РОВ — реликтовых УВ или биологических меток (хемофоссилий) — соединений, сохранивших основные черты строения исходных биологических молекул [23, 24]. Так, с их помощью решаются корреляционные задачи нефтяной геохимии: корреляция нефть—нефть, нефть—нефтематеринская порода и т. д. В данной работе с помощью ГЖХ и ГЖХ—МС методов мы попытались ответить на вопрос об источнике УВ битума. На первый взгляд ответ на него кажется тривиальным — битумы являются продуктом сухой перегонки углей. Фактически это выглядит следующим образом.

Если гипотеза соответствует действительности, то должно иметь место подобие углеводородного состава пиролизата угля (пиробитумоида) и битума. Однако из приведенных выше аналитических данных видно, что на молекулярном уровне зафиксировано различие между ними как в распределении ациклических *n*- и изоалканов (см. рис. 2, *a*), так и в геохимических параметрах, рассчитанных из них. Еще более контрастное различие установлено для циклических УВ-биомаркеров в пиробитумоиде и битуме. Дейст-

вительно, относительно высокая концентрация моретанов, низкое  $T_s/T_m$ , а также величина отношения изомеров для гомогпанов  $C_{31} - 22S/22 < 1$  в группе тритерпанов (см. рис. 2, б2), явное преобладание стеранов  $C_{29}$  над стеранами  $C_{27}$ , а среди их  $\alpha\alpha$  эпимеров 20R изомеров (см. рис. 2, в2), относящихся к биостеранам, однозначно свидетельствует в пользу того, что источником УВ пиробитумоида являлось незрелое гумусовое ОВ. В свою очередь в битуме найдена большая концентрация гаммацера,  $T_s/T_m = 1$  (см. рис. 2, б2), а также отмечены примерно одинаковые содержания стеранов —  $C_{29} \approx C_{28} \approx C_{27}$  (см. рис. 2, з).

Комплекс приведенных выше данных позволяет утверждать, что молекулярный состав и распределение УВ-биомаркеров в битумах и пиролизате угля существенно различны. Результаты органогеохимического анализа дают основания для предположения, что источником битума явилось ОВ морского генезиса, захороненное в восстановительных условиях в среде с повышенной соленостью. Зрелость битума (экспертная оценка) отвечает концу „нефтяного окна“ — переходу Ж-К стадий углефикации.

Полученный результат можно объяснять также с позиции более позднего (по отношению к углефикации) взаимодействия угленосных толщ Челябинского бассейна ( $T_3$ ) с морскими водами. Седиментационные обстановки, отвечающие условиям шельфовой зоны, существовали на территории Западного Зауралья с туронского века мелового периода до раннеолигоценного времени. Осадки этого времени отвечают обстановкам неглубокого морского бассейна с пониженной соленостью, умеренной температурой, слабощелочной средой и застойным гидродинамическим режимом бассейна [25]. Территория Челябинского грабена попадает в зону распространения соленых озер, простирающуюся от восточного склона Урала до р. Тобол. Основные водоносные горизонты этой территории отличаются повышенной соленостью. Угли, типичные для Челябинского грабена, обладают высокой реакционной способностью и в верхних горизонтах месторождения должны были взаимодействовать сначала с солеными морскими водами, а затем и с погребенными рассолами. Именно этот тип углей, а также битуминизированные глины и горючие сланцы сугоякской свиты (J) [26] в первую очередь попадали в отвал на начальных этапах отработки месторождения, когда и шла отсыпка терриконов. Наиболее вероятно, что именно эти каустобиолиты в ходе пиролитических процессов становились источником углеводородов для формирования битумных кор. Однако подтверждение этой гипотезы требует дополнительных исследований.

Относительно температурного интервала стабильности битума и соответственно входящих в его состав молекул биомаркеров однозначного ответа, к сожалению, не существует. Поскольку процесс деструкции ОВ, в том числе УВ-биомаркеров, преимущественно контролируется кинетическими параметрами, то в общем виде степень их разложения зависит от длительности термического воздействия при  $T = \text{const}$ . При прочих равных условиях степень термодеструкции экспоненциально увеличивается с ростом температуры. Достоверно известно, что температура газовых струй в областях формирования современных битумных кор на терриконе шахты „Подозерная“ в Челябинском угольном бассейне достигает  $205\text{ }^\circ\text{C}$  [22]. На знаменитом Раватском угольном пожаре в Таджикистане температура газовых струй, из которых конденсируются жидкие и твердые углеводородные соединения, варьирует от  $40$  до  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Здесь преобладают сложные разветвленные парафино-нафтенковые структуры с конденсированными ароматическими соединениями, обычны креозот и кристаллический нафталин. Максимальная температура фумарольных газовых струй на данной площади достигает  $590\text{ }^\circ\text{C}$  [9].

Ранее Дж. Сэксби с сотрудниками [27] экспериментально изучили кинетику термодеструкции ОВ торбанита и бурого угля. Образцы нагревались в закрытых ампулах в атмосфере азота со скоростью подъема температуры  $10^{-4}\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Установлено, что максимальное образование жидких нефтеподобных продуктов происходило при  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , далее начиналось их разложение, а при достижении  $400\text{ }^\circ\text{C}$  оно полностью завершилось.

Таким образом, одним из важнейших выводов данной работы является следующий. В условиях природного пирогенеза в закрытых и полужакрытых системах (ситуации воздействия даек и трапповых комплексов на погребенные угленосные толщи) температура образования битумов из углей (или горючих сланцев) не должна превышать  $300\text{—}350\text{ }^\circ\text{C}$ . При более высокой температуре в закрытой системе все сложные органические соединения разлагаются с образованием продуктов меньшей молекулярной массы, в предельном случае — метана и графита. В открытых (проточных) системах, к числу которых относятся ситуации природных и техногенных пожаров, максимальные значения температуры пирогенного разложения ОВ могут быть существенно выше, а молекулярный состав и интенсивность эмиссии УВ-соединений преимущественно контролируются кинетическими параметрами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 04-05-96071-р2004урал-а, 04-05-64587-а) и Интеграционного проекта СО РАН и УрО РАН № 208.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Рябов В.В., Павлов А.Л., Лопатин Г.Г.** Самородное железо сибирских траппов. Новосибирск, Наука, 1985, 168 с.

2. **Чесноков Б.В., Щербакова Е.П.** Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М., Наука, 1991, 151 с.
3. **Пирогенный метаморфизм** / Э.В. Сокол, Н.В. Максимова, Е.Н. Нигматулина и др. (Ред. Г.Г. Лепезин). Новосибирск, Наука, 2005, 281 с.
4. **Рихе А.** Основы технологии органических веществ. М., ГНТИХЛ, 1959, 532 с.
5. **Справочник коксохимика**, в 6 томах (Ред. А.К. Шелков), Т. 2. Производные кокса. М., Металлургия, 1965, 288 с.
6. **Юркевич Я., Росиньский С.** Углекислота (Пер. с польского). М., Мир, 1973, 548 с.
7. **Bustin R.M., Mathews W.H.** In situ gasification of coal, a natural example: history, petrology, and mechanics of combustion // *Canad. J. Earth Sci.*, 1982, v. 19, p. 514—523.
8. **Church B.N., Matheson A., Hora Z.D.** Combustion metamorphism in the Hat Creek area, British Columbia // *Canad. J. Earth Sci.*, 1979, v. 16, p. 1882—1887.
9. **Новиков В.П.** Органические производные угольного пожара на Фан-Ягнобском месторождении // *Изв. АН Республики Таджикистан, Сер. наук о Земле*, 1993, № 4 (7), с. 51—58.
10. **Кольцов К.С., Попов Б.Г.** Самовозгорание твердых веществ и материалов и его профилактика. М., Химическая промышленность, 1978, 184 с.
11. **Хитрин Л.Н.** Физика горения и взрыва. М., Изд-во Моск. ун-та, 1957, 442 с.
12. **Веселовский В.С.** Физические основы самовозгорания углей и руд. М., Наука, 1972, 178 с.
13. **Титов Н.Г.** Физико-химическая характеристика углей Челябинского месторождения // *Челябинские угли. Материалы первой конференции по углекислым вопросам Челябинского бассейна* / Ред. А.Е. Ферман. М.; Л., АН СССР, 1935, с. 45—52.
14. **Peters K.** Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis // *AAPG Bull.*, 1986, v. 70, № 3, p. 318—329.
15. **Тиссо Б., Вельте Д.** Образование и распространение нефти. М., Мир, 1981, 502 с.
16. **Stach E., Mackowsky M.-Th., Teichmuller M. et al.** Textbook of coal petrology. Berlin, Gebruder Borntraeger, 1975, 446 p.
17. **Чесноков Б.В.** Высокотемпературная хлорсиликатная минерализация в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна // *Докл. РАН*, 1995, т. 343, № 1, с. 94—95.
18. **Schutter S.R.** Occurrences of hydrocarbons in and around igneous rocks // *Hydrocarbons in crystalline rocks* / Eds. N. Petford, K.J.W. McCaffrey. Geological Society, 2003, Special Publication 214, p. 35—68.
19. **Munz I.A., Yardley B.W.D., Gleeson S.A.** Petroleum infiltration of high-grade basement, South Norway: pressure—temperature—time—composition ( $P$ — $T$ — $t$ — $X$ ) constraints // *Geofluids*, 2002, v. 2, p. 41—53.
20. **Parnell J.** Migration of biogenic hydrocarbons into granites: a review of hydrocarbons in British plutons // *Marine Petrol. Geol.*, 1988, v. 5, p. 385—396.
21. **Mossman D.J., Gauthier-Lafaye F., Jackson S.** Carbonaceous substances associated with the Paleoproterozoic natural nuclear fission reactors of Oklo, Gabon: paragenesis, thermal maturation and carbon isotopic and trace element compositions // *Precamb. Res.*, 2001, v. 106, p. 135—148.
22. **Мартысевич У.В., Сокол Э.В., Максимова Н.В., Зольников И.Д.** Пространственный анализ остаточных термических явлений в угольных отвалах на базе ГИС-технологий // *Геоинформатика*, 2004, № 3, с. 31—37.
23. **Петров А.А.** Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 384 с.
24. **Peters K.E., Moldowan J.M.** The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. New Jersey, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1993, 362 p.
25. **Умова Л.А., Цаур Г.И., Шатров В.П.** Палеогеография восточного склона Урала и Зауралья в меловое и палеоценовое время. Свердловск, Ин-т геологии и геохимии УРО АН СССР, 1968, 81 с.
26. **Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР**, Т. 4: Угольные бассейны и месторождения Урала / Под ред. К.В. Миронова. М., Недра, 1967, 476 с.
27. **Saxby J.D., Bennett A.J.R., Corcoran J.F. et al.** Petroleum generation: simulation over six years of hydrocarbon formation from torbanite and brown coal in a subsiding basin // *Org. Geochem.*, 1986, v. 9, № 2, p. 69—81.
28. **Меленевский В.Н., Патраков Ю.Ф., Сухоручко В.И., Семенова С.А.** Анализ углей Кузбасса пиролизическим методом // *Материалы пятой международной конференции „Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа“*. М., Изд-во Моск. ун-та, 2001, с. 303—305.