

УДК 550.4:552.578.3

ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА БИТУМОИДА И ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КЕРОГЕНА СЕРНИСТОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ПРИ ВОДНОМ ПИРОЛИЗЕ

© 2003 г. Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная, А. В. Терентьев

Представлено академиком Н.П. Юшкиным 24.09.2002 г.

Поступило 17.10.2002 г.

Пиролиз (термолиз), проводимый в различных методических вариантах, позволяет изучать генерацию углеводородных и гетероатомных фрагментов керогена и моделировать при этом процесс природного катагенеза [1, 2]. Сухой (при отсутствии растворителей) пиролиз проводят при температурах порядка 400–600°C. Присутствие растворителя, обычно воды (водный пиролиз), позволяет существенно снизить температуру опыта. Наиболее часто используются температуры, не превышающие 350–370°C. При проведении водного пиролиза обогащенного $C_{орг}$ образца при температурах, превышающих 250°C, часто наблюдается выделение на поверхности воды пленки “вытесненной нефти (expelled oil)” [3].

Горючие сланцы Сысольского района [4] представляют собой удобный объект для гидротермального эксперимента. Данные горючие сланцы содержат высокие концентрации $C_{орг}$, органическое вещество имеет крайне низкую степень термической зрелости ($ПК_{1-2}$), фиксируемую по высоким концентрациям биологических ($17\beta(H)$, $21\beta(H)$ – $\beta\beta$) гопанов, а также по наличию $5\beta(H)$ -, $14\alpha(H)$ -, $17\alpha(H)$ -стеранов [5]. Сухой пиролиз керогена, выделенного из горючих сланцев Сысольского района, показал присутствие высоких концентраций низкомолекулярных тиофенов в пиролизате, причем их относительная концентрация возрастает с ростом $C_{орг}$ в породе [6].

В настоящей работе рассмотрены процесс генерации углеводородных и гетероатомных компонентов керогеном горючего сланца в процессе водного пиролиза, а также изменения, происходящие в составе самого керогена.

Для настоящего исследования был отобран образец горючего сланца из обнажения близ села Иб (Республика Коми, Сысольский р-н), содержание $C_{орг}$ в исходном сланце составляет 14.5%. Для проведения водного пиролиза в автоклав объемом 78 мл загружали примерно 25 г горючего сланца (кусочки $2 \times 2 \times 1$ см), 20 мл дистиллированной воды и выдерживали при заданной температуре 24 ч (табл. 1). При температурах 275°C и выше наблюдалось выделение на поверхности воды пленки сланцевой смолы. Полученный водный раствор, поверхность сланца и стенки автоклава экстрагировали хлороформом. Сланец растирали, битумоид экстрагировали хлороформом и разделяли на фракции, которые анализировали методами газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и хроматомасс-спектрометрии (ХМС) [7]. Кероген, выделенный из остатка после экстракции, исследовали методом сухого пиролиза в токе азота при 410°C, а также определяли его элементный состав [6, 8].

Одной из задач проведенного исследования является установление достигаемой в ходе опыта термической зрелости. Известно, что в процессе катагенеза углеводородные биомаркеры претерпевают определенные изменения конфигурации хиральных центров, при этом происходит возрастание относительных концентраций более термодинамически устойчивых диастереомеров [9]. Соотношение биологических ($\beta\beta$), нефтяных ($\alpha\beta$) гопанов и моретанов ($\beta\alpha$) меняется при катагенезе в сторону накопления нефтяных гопанов [10]. Измерение абсолютных концентраций диастериомеров гопана C_{30} в битумоиде, полученном при различных температурах опыта, показало нарастание $\alpha\beta$ - и $\beta\alpha$ -гопанов при некотором снижении концентрации биологического $\beta\beta$ -диастереомера (рис. 1). Другим, часто используемым показателем катагенеза является отношение $22S/22S + R$ изомеров $\alpha\beta$ C_{31} -гомогопана, равновесное значение данного показателя (0.6) достигается в начале главной фазы нефтеобразования ($R_0 = 0.6\%$). Ве-

*Институт геологии Коми научного центра
Уральского отделения
Российской Академии наук,
Сыктывкар*

Таблица 1. Результаты водного пиролиза Ибского сланца при различных температурах

Параметр	Температура, °С				
	225	250	275	300	325
Характеристика битумоида					
β^{XB} , %	1.8	1.9	18.8	35.7	61.0
Pr/Ph	0.51	0.35	1.23	1.16	1.48
22S/22S + R (C ₃₁ -гопаны)	0.11	0.14	0.15	0.21	0.26
Σ^* _{n-алканы}	0.09	0.07	0.41	1.46	3.05
Σ^* _{изопrenoиды}	0.01	0.005	0.10	0.46	1.06
Σ^* _{2-метил-5-<i>n</i>-алкилтиофены}	0.006	0.003	0.057	0.35	0.59
Состав продуктов сухого пиролиза остаточного керогена					
Тиофены/бензолы**	1.12	1.03	0.80	0.73	0.53
Σ^* _{n-алканы/n-алкены-1}	2.06	1.69	2.12	2.25	1.97
Σ^* _{2-<i>n</i>-алкилтиофены}	0.074	0.048	0.046	0.038	0.021
Σ^* _{n-алкилбензолы}	0.16	0.11	0.14	0.13	0.10

* мг/г C_{орг}.

** Расчет, как в [6].

личины последнего отношения, достигаемые в ходе опыта при максимальной температуре, отвечают R₀ порядка 0.5%, т.е. позднему протокатагенезу или началу раннего катагенеза (стадия ПК₃–МК₁). В ходе опыта наблюдается возрастание абсолютной концентрации обоих 22S и 22R эпимеров (рис. 1). Стерановые углеводороды также претерпевают определенные изменения в ходе катагенеза, однако нами не зафиксировано значимых различий в распределении стерановых углеводородов битумоида, полученного при различных температурах.

С ростом температуры опыта наблюдается возрастание концентраций *n*-алканов и изопреноидов (рис. 2). При этом многие широко используемые геохимические показатели претерпевают определенные изменения, например отношение пристан/фитан (Pr/Ph) возрастает от 0.5 до 1.5. Аналогичные изменения данного показателя фиксировали и ранее, например в эксперименте по водному пиролизу незрелого мелового сланца из Иордании [11]. С увеличением температуры опыта наблюдается генерация *n*-алканов широкого молекулярно-массового диапазона, при этом концентрации среднемолекулярных *n*-алканов

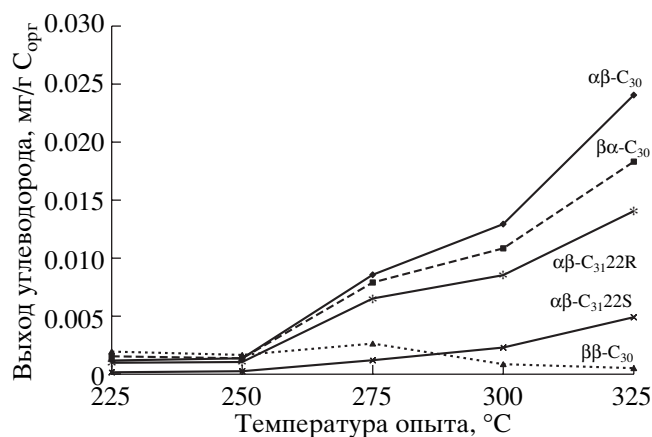


Рис. 1. Генерационные профили гопановых углеводородов состава C₃₀ и C₃₁.

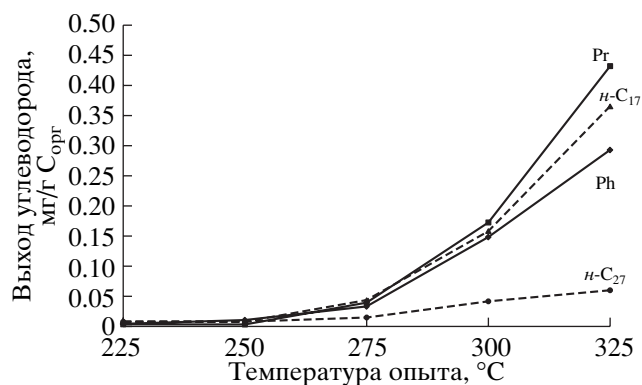


Рис. 2. Генерационные профили ациклических углеводородов.

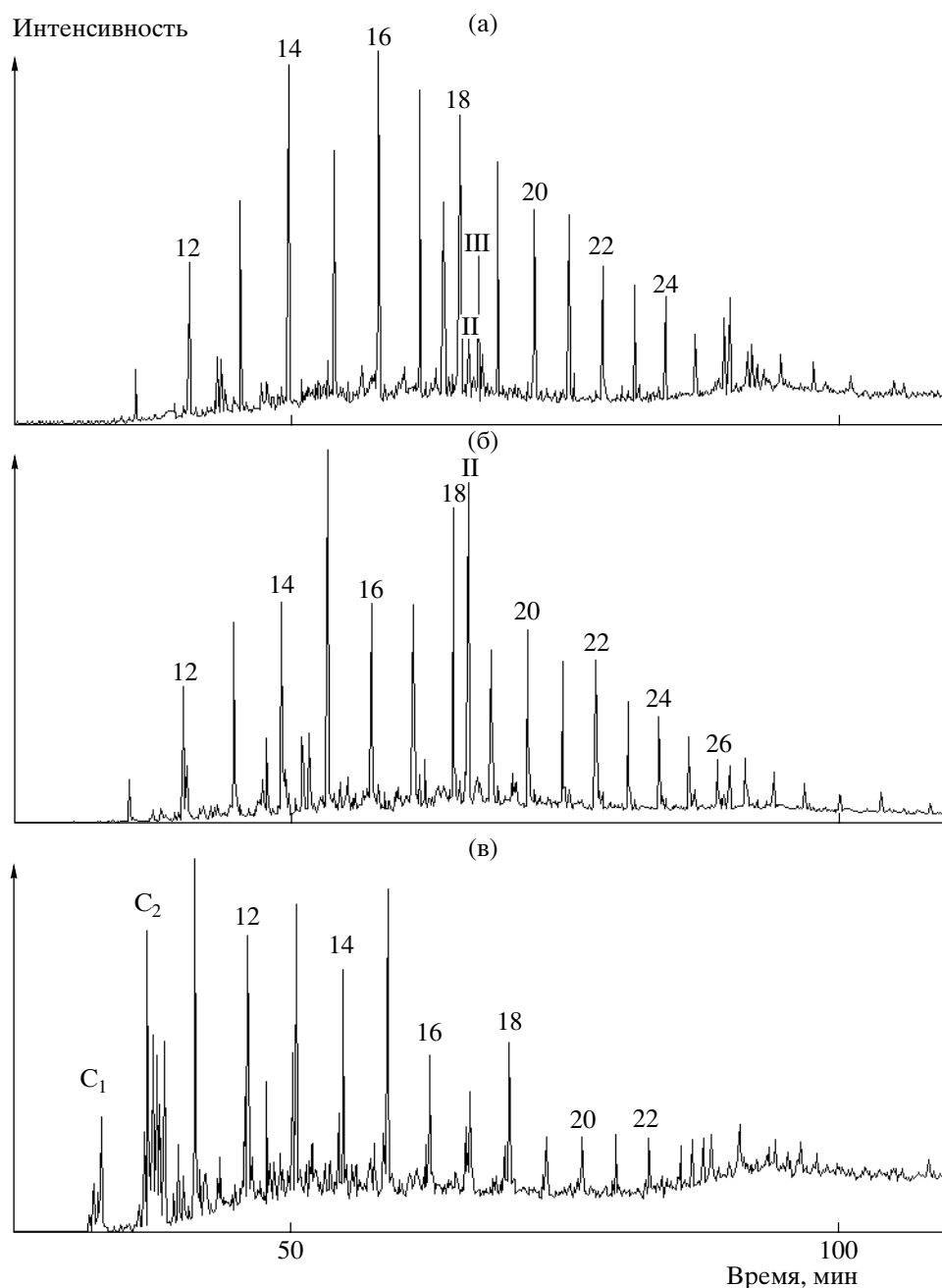


Рис. 3. Масс-хроматограммы ароматической фракции битумоида, полученного при температуре 275°C. $m/z = 97$ – 2-*n*-алкилтиофены (а); $m/z = 111$ – 2-*n*-алкил-5-метилтиофены (б); $m/z = 147 + 148$ – бензтиофены (в); II, III – изопреноидные C_{20} тиофены (см. текст), цифры – число атомов углерода в молекуле, C_1 – метилбензтиофены, C_2 – диметил(этил)бензтиофены.

(*n*- C_{17}) возрастают без выхода на плато, а для нечетных высокомолекулярных (*n*- C_{27}) фиксируется определенное снижение скорости нарастания их концентраций при переходе к максимальным температурам опыта.

Сероорганические соединения, присутствующие в составе ароматической фракции битумоида, в основном представлены тиофеновыми и бенз-

тиофеновыми структурами (рис. 3). Исследование ароматической фракции битумоида непроброзованного сланца показало, что она содержит только изопреноидные тиофены состава C_{20} (2,3-диметил-5-(2,6,10-триметилундецил)тиофен (I), 3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил)тиофен (II) и 3-(4,8,12-триметилтридецил)тиофен (III)). Других низкомолекулярных сернистых компонентов идентифицировать в её составе не удалось. Про-

цесс термообработки сланца в автоклаве приводит к генерации сернистых компонентов, ранее отсутствовавших в ароматической фракции. Начиная с самой низкой из использованных в эксперименте температур, в составе ароматической фракции битумоида появляются гомологические серии 2-*n*-алкил- и 2-метил-5-*n*-алкилтиофенов, а их абсолютные выходы растут с температурой опыта (табл. 1). При температурах 275°C и выше в составе ароматической фракции битумоида присутствуют алкилированные бензтиофены. Масс-фрагментограммы ароматических фракций, построенные по суммам 147 + 148-ионов, содержат группы пиков короткоцепочечных C₁-C₂-бензтиофенов и гомологические ряды 2-*n*-алкил- и 4-*n*-алкилбензтиофенов [12]. Короткоцепочечные C₁-C₄-бензтиофены представлены широким набором изомеров замещения, содержащих метильные, этильные и пропильные заместители.

Важнейшим показателем термического преобразования органического вещества в осадках является изменение элементного состава керогена. В общем случае отношение Н/С снижается с ростом катагенеза, что является проявлением процесса диспропорционирования водорода и нарастающей ароматизации остаточного керогена [13]. Наблюдаемое в нашем опыте снижение величины отношения Н/С в остаточном керогене (рис. 4) хорошо согласуется как с ранее опубликованными данными по пиролизу керогена, так и с представлениями об изменении керогена в условиях естественного катагенеза [2, 14]. Снижение величины отношения Н/С с 1.24 до 0.87 может указывать на достижение зрелости 0.8–0.9 R₀, или стадии МК₂–МК₃.

Отношение тиофены/бензолы [6], а также ранее предложенное [15] отношение 2,3-диметилтиофен/[1,2-диметилбензол + *n*-нонен-1] (тиофеновый индекс – TR), рассчитанные по составу продуктов сухого пиролиза остаточного керогена, линейно убывают с ростом температуры опыта (рис. 4, табл. 1). Данные [15] свидетельствуют, что TR, определяемый по составу продуктов пиролиза керогена, линейно зависит от отношения S_{орг}/C и убывает с ростом катагенеза органического вещества (глубины). Значения TR, зафиксированные в нашем опыте, указывают, согласно графику [15], на снижение отношения S_{орг}/C с 0.035 до менее чем 0.01, т.е. более чем в три раза. Отношение Н/С падает при этом в 1.5 раза, что подтверждает относительную легкость отделения от структуры керогена его серосвязанных компонентов при раннем катагенезе.

Сумма концентраций алифатических углеводородов (*n*-алканы/*n*-алкены-1) в продуктах сухого пиролиза остаточного керогена не имеет значимого тренда ни к понижению, ни к повышению,

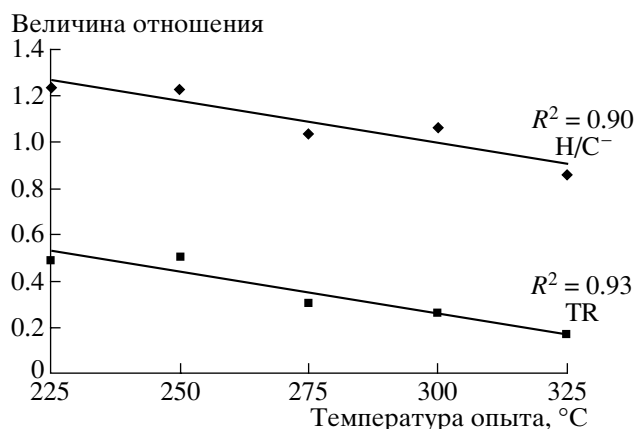


Рис. 4. Зависимость отношения Н/С и тиофенового индекса (TR) остаточного керогена от температуры опыта.

она остается стабильной, что свидетельствует о том, что структурные предшественники этого класса соединений, присутствующие в составе керогена, не затрагиваются термодеструкцией в условиях сравнительно мягкого водного пиролиза (табл. 1). Наиболее резкие изменения наблюдаются в составе ароматической фракции продуктов пиролиза остаточного керогена. Наблюдается снижение выхода данной фракции с ростом температуры опыта, сумма концентраций таких компонентов, как *n*-алкилбензолы, 2-*n*-алкилтиофены и 2-метил-5-*n*-алкилтиофены, также снижается. Таким образом, формирование *n*-алкильных и, возможно, других компонентов битумоида, образующегося при водном пиролизе, связано с преобразованием фрагментов керогена, дающих в условиях жесткого пиролиза тиофеновые и бензольные производные, замещенные *n*-алкильными цепями. Кероген исследованного горючего сланца выделил при водном пиролизе существенное количество битумоида, при этом нами не была достигнута высокая степень катагенеза. Остаточный кероген, в существенной степени обедненный водородом, сохранил способность к генерации алифатического низкомолекулярного продукта, не содержащего высоких концентраций ароматических и сернистых соединений, что подтверждает возможность сохранения значимого генерационного потенциала нефтематеринскими толщами, генерировавшими нефть на ранних этапах катагенеза. Таким образом, наши экспериментальные данные подтверждают, что нефти, генерированные в жестких условиях позднего катагенеза, будут отличаться от нефтей ранних этапов генерации повышенными содержаниями парафинов при существенном снижении содержания сернистых и ароматических компонентов.

ВЫВОДЫ

1. Проведенный эксперимент по водному пиролизу незрелого (ПК₁–ПК₂, $R_0 < 0.2$) горючего сланца Сысольского месторождения при температурах от 225 до 325°C с шагом 25°C позволил смоделировать процесс природного катагенеза. Судя по биомаркерным коэффициентам, рассчитанным по составу битумоида, достигнутая в ходе опыта термическая зрелость не превышает стадии ПК₃–МК₁ ($R_0 = 0.5\%$). Изменения в элементном составе керогена указывают на несколько более высокую термическую преобразованность органического вещества (МК₂–МК₃, $R_0 = 0.8–0.9\%$).

2. Детальный анализ продуктов сухого пиролиза остаточного керогена свидетельствует, что наибольшим изменениям при водном пиролизе подвергаются фрагменты керогена, дающие при сухом пиролизе ароматические и сернистые компоненты, а концентрации структур предшественников *n*-алкенов-1/*n*-алканов практически не меняются. То есть кероген, генерировавший нефтяные углеводороды на ранних стадиях катагенеза, сохраняет способность к генерации, но уже существенно более алифатичного битумоида.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 02–05–65046).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koopmans M.P., Carson F.C., Sinninghe Damste J.S., Lewan M.D. // *Org. Geochem.* 1998. V. 29. № 5/7. P. 1395–1402.
2. Гордадзе Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопоисковой геологии. М.: ИГиРГИ, 2002. 336 с.
3. Putschew A., Schaeffer-Reiss C., Schaeffer P. et al. // *Org. Geochem.* 1998. V. 29. № 8. P. 1875–1890.
4. Льюров С.В. Юрские отложения севера Русской плиты. Екатеринбург, 1996. 176 с.
5. Бушнев Д.А., Льюров С.В. // *Геохимия.* 2002. № 2. С. 220–227.
6. Бушнев Д.А. // *Литология и полез. ископаемые.* 2001. № 1. С. 96–101.
7. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. // *Нефтехимия.* 2001. Т. 41. № 4. С. 266–272.
8. Бушнев Д.А. // *Нефтехимия.* 2002. Т. 42. № 5. С. 3–18.
9. Peters K.E., Moldowan J.M. *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments.* Prentice-Hall (N. J.), 1993. 346 p.
10. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
11. Koopmans M.P., Rijpstra W., Irene C. et al. // *Org. Geochem.* 1998. V. 28. № 7/8. P. 503–521.
12. Sinninghe Damste J.S., Kock-Van Dalen A.C., de Leeuw J.W., Shenck P.A. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 435. P. 435–452.
13. Туссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М. Мир, 1981. 504 с.
14. Behar F., Vandenbrouche M. // *Org. Geochem.* 1987. V. 11. № 1. P. 15–24.
15. Eglinton T.I., Sinninghe Damste J.S., Kohnen M.E.L., de Leeuw J.W. // *Fuel.* 1990. № 69. P. 1394–1404.