

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

УДК 665.6.033

DOI 10.17223/24135542/9/1

И.С. Король¹, В.В. Савельев², А.К. Головкин^{1,3}

¹ *Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
Томский филиал (г. Томск, Россия)*

² *НИПИ «Морнефтегаз», СП «Вьетсовпетро» (г. Вунгтау, Вьетнам)*

³ *Институт химии нефти СО РАН (г. Томск, Россия)*

Состав растворимого органического вещества горючего сланца богхед (месторождение Таймыльское)

Изучение органического вещества горючего сланца богхед необходимо для определения его генерационного потенциала. Комплексом современных методов анализа исследован состав растворимого органического вещества горючего сланца богхед. Установлено, что исследуемый битумоид является сложной смесью нормальных и изоалканов, стеранов, моно-, би-, полиароматических углеводородов и гетероорганических соединений. Сернистые соединения представлены бензопроизводными тиофена, азотистые – карбазолами.

Ключевые слова: *горючие сланцы; органическое вещество; состав; насыщенные и ароматические углеводороды; гетероорганические соединения.*

Введение

Из всех известных твердых полезных ископаемых горючие сланцы (ГС) занимают особое место, поскольку представляют собой сложный органоминеральный комплекс, содержащий условно от 10 до 50% органического вещества (ОВ) преимущественно сапропелевой природы. В пределах Сибирской платформы широко распространены ГС, природные битумы, сапропелитовые угли (богхеды), которые в силу разнообразия состава их органического вещества могут рассматриваться в качестве сырья для топливно-энергетической и химической промышленности страны.

В настоящее время наибольший интерес проявляется к горючим сланцам и богхедам Республики Саха (Якутия), представленных отложениями куонамской свиты в бассейне реки Оленек, где толщина пласта ГС достигает 8–12 м [1]. Сапропелитовые угли характеризуются высоким содержанием водорода (до 12%), летучих веществ (75–90%) и высоким выходом первичной смолы (до 50%) [2]. Государственный баланс запасов линзообразных залежей богхедов Таймыльского месторождения, располагающийся на площади 3,38 км², составляет 1 млн 49 тыс. т, поэтому перспективы исполь-

зования запасов богхедов достаточно высоки [3]. Изучение состава нетрадиционных углеводородных систем, процессов моделирования их образования в осадочном разрезе, количественная оценка природного сырья совершенно необходимы для определения их генерационного потенциала.

Цель настоящего исследования – охарактеризовать состав углеводородных и гетероорганических соединений растворимого органического вещества богхед Оленекского района Ленского бассейна.

Экспериментальная часть

Исследован образец горючего сланца (месторождение Таймыльское): возраст образования – мел, глубина залегания пластов – 15–20 м. Технический анализ образца горючего сланца (табл. 1) был проведен по стандартной методике [4]: определены влажность, зольность, выход летучих веществ и содержание карбонатов.

Т а б л и ц а 1

Характеристика образца ГС богхед

W^a , мас. %	A^d , мас. %			V^{daf} , мас. %
	общая	карбонатов	силикатов	
1,7	4,7	1,5	3,2	80,2

Примечание. W^a – влага аналитическая; A^d – зольность на сухое состояние топлива; V^{daf} – выход летучих веществ на сухое беззольное состояние топлива.

Органическое вещество (битумоид) ГС экстрагировали хлороформной смесью по методике [5, 6], согласно которой породу измельчали механическим путем до размера частиц 0,2–0,5 мм, взвешивали, помещали в гильзы из фильтровальной бумаги и экстрагировали в хлороформе в течение двух часов. Из битумоида горючего сланца богхед были выделены асфальтены, масла и смолы по методике [7] для дальнейшего исследования.

Элементный состав определяли с помощью CHNS-анализатора Vario EL Cube. Содержание кислорода оценивали по разности между 100% и суммой элементов C, H, N, S.

ИК-спектры регистрировали на FTIR-спектрометре «NICOLET 5700» в области 4000–400 см⁻¹.

Анализ содержания алканов в маслах битумоида проведен на газовом хроматографе «Кристалл-2000М». Условия проведения анализа: газ-носитель – гелий, колонка длиной 25 м и диаметром 0,22 мм, режим программированной температуры от 80 до 290°C со скоростью 5°C/мин, конечную температуру поддерживали постоянной в течение 10 мин. Масла битумоида дополнительно изучены методом двумерной газовой хроматографии с времяпролетным масс-спектрометрическим детектором (ГХ–ГХ–МС), который в последнее время находит применение для анализа сложных смесей углеводородных и гетероорганических соединений различных природных объектов [8, 9]. 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, постоянный расход 1,4 мл/мин. Программы термостатов: для первой колонки – начальная температура 80°C (0,2 мин), подъем до 340°C (5°C/мин), выдержка при конечной температуре 7,8 мин, для второй колонки – начальная температура 90°C (0,2 мин), подъем до 340°C (10°C/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°C. 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, версия 4.60.8.0. Для идентификации пиков использовали компьютерную библиотеку масс-спектров Национального института стандартов и технологий (NIST). ГХ–ГХ–МС-спектры получены при совместной работе с LECO EATC (European Application and Technology Center).

ИК-спектры получены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования ТНЦ СО РАН.

Результаты и их обсуждение

По данным элементного анализа (табл. 2) битумоид горючего сланца богхед является сложной смесью углеводородных и гетероорганических соединений, среди которых преобладают структуры с повышенной степенью ароматичности (соотношение Н/С составляет от 1,17 до 1,62).

Таблица 2

Характеристика битумоида горючего сланца богхед

Образец	Выход, мас. %	Содержание, мас. %					Н/С
		С	Н	N	S	O	
Масла	4,1	81,26	10,97	0,32	0,96	6,49	1,62
Смолы	92,7	87,32	10,89	0,47	0,25	1,07	1,50
Асфальтены	3,2	85,47	8,33	1,37	1,44	3,39	1,17

В ИК-спектре фракций битумоида ГС (рис. 1) ярко проявляются полосы поглощения ароматического кольца (3051, 1605, 877, 812, 749 см⁻¹) и алкильных СН₂-групп (2 921, 2 851, 1 455 и 1 377 см⁻¹). О присутствии структур, содержащих ОН-группы (фенольной, спиртовой, карбоксильной), свидетельствует широкая полоса с максимумом 3 390–3 430 см⁻¹; полоса с максимумом 1 710 см⁻¹ обусловлена различными С = О группами класса кетонов, кислот, сложных эфиров; полосы в области 1 695, 1 650, 1 035 см⁻¹ принадлежат амидам и сульфоксидам. Значения соотношений оптических плотностей, представленные в табл. 3, говорят о доминировании ароматических структур над парафиновыми и нафтеновыми, а также о более высо-

ком содержании во фракциях битумоида кислородсодержащих соединений и более низком содержании соединений с атомами серы и азота [10].

Таблица 3

Спектральные коэффициенты фракций битумоида ГС

Соотношение оптических плотностей полос	Мас- ла	Смолы	Асфальтены
Условное соотношение нафтеновых и парафиновых структур D_{975}/D_{725}	1,0	2,22	0,87
Условное соотношение ароматических структур D_{1610}/D_{1465}	1,8	0,28	1,01
Условное содержание парафиновых структур D_{725}/D_{1465}	0,22	0,12	0,44
Условное содержание S = O групп (сульфоксиды) D_{1030}/D_{1465}	0,36	0,165	0,58
Условное содержание C = O групп D_{1710}/D_{1465}	0,43	0,164	0,86

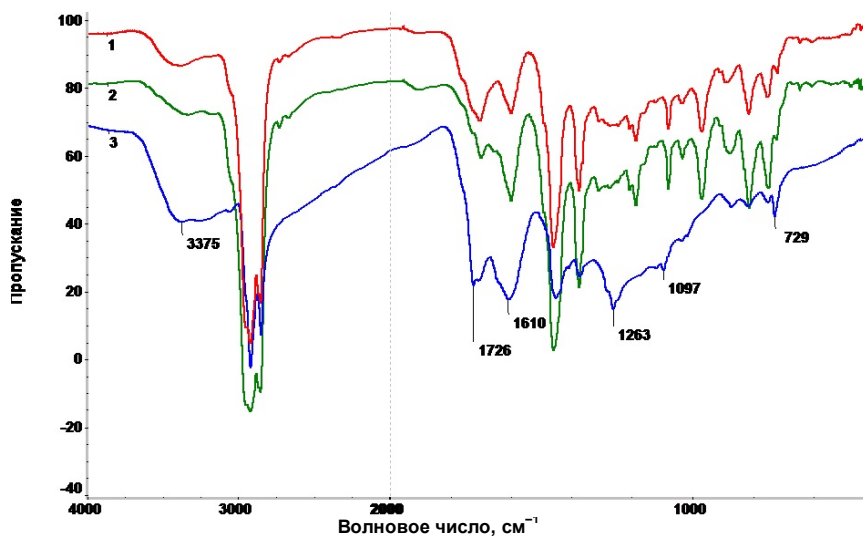


Рис. 1. ИК-спектры фракций битумоида ГС богхед:

1 – масла; 2 – смолы; 3 – асфальтены

Содержание хлороформных битумоидов пород является одной из важнейших геохимических характеристик растворимого органического вещества [11]. Газохроматографическим анализом масляной фракции битумоида ГС богхед определен гомологический ряд алканов с числом атомов углерода от 12 до 32.

Отмечено наличие бимодального молекулярно-массового распределения, максимумы зафиксированы на *n*-алканах C₁₈ и C₂₃. Это свидетельствует о существенной роли прибрежных водорослей или наземных растений при формировании состава исходного ОБ. В изучаемом образце алканы нормального строения преобладают над содержанием изопреноидных соединений. Доля *n*-алканов составляет 83,4% отн., изоалканов – 16,6% отн. (рис. 2).

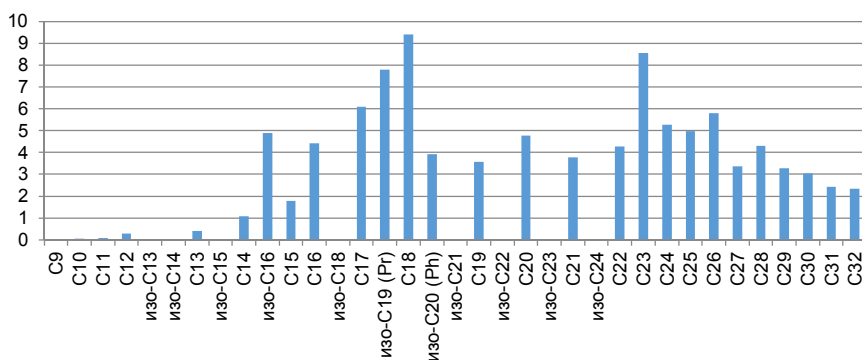


Рис. 2. Распределение алканов в масле битумоида ГС богхед

Возможность газохроматографического определения относительных концентраций реликтовых углеводородов нормального и изопреноидного строения позволяет рассчитать ряд параметров для изучаемого сланца (табл. 4). Одним из важнейших параметров, характеризующих органическое вещество, является содержание в его составе хемофоссилий, в частности пристана (Pr) и фитана (Ph). Известно, что образование пристана и фитана тесно связано с фитолом, входящим в структуру хлорофилла – зеленого пигмента растений. Отношение Pr/Ph в составе органического вещества может быть показателем окислительно-восстановительных условий диагенеза: так, в восстановительных условиях образуется преимущественно фитан, а в окислительных – пристан [12].

Таблица 4
Параметры по составу *n*- и изоалканов масла битумоида ГС богхед

Параметры состава алканов	
Pr/Ph	1,98
Pr/ <i>n</i> -C ₁₇	1,28
Ph/ <i>n</i> -C ₁₈	0,42
K _i	0,76
CPI	0,79
K _{ин} C ₁₇	0,88
K _н C ₁₆	1,12

Отношение Pr/Ph соответствует значению 1,98, что указывает на окислительные условия, существовавшие при накоплении ОБ. «Индексы созревания» Pr/*n*-C₁₇ и Ph/*n*-C₁₈ имеют значения 1,28 и 0,42 соответственно.

Согласно диаграмме Дж. Коннана и А.М. Кассоу, ОВ попадает в зону окислительных условий. Геохимический показатель CPI (Carbon Preference Index), характеризующий зрелость органического вещества, составляет 0,79, а значение коэффициента изопреноидности K_i – 0,76 [13]. Коэффициенты нечетности $K_{нч}C_{17} < 1$, четности – $K_{ч}C_{16} > 1$, что указывает на участие микробального материала на состав исходного ОВ [12]. Получаемые коэффициенты дают нам информацию о природе растворимого органического вещества горючего сланца. Однако геохимические и геологические выводы возможны после дополнительных исследований керогена (нерастворимого органического вещества).

Результаты анализа масляной фракции битумоида, полученные методом ГХ–ГХ–МС (рис. 3), свидетельствуют о том, что в составе ОВ горючего сланца богхед присутствуют: нормальные и изопреноидные алканы – 11,3%, моно- – 19,4%, би- – 10,2%, три- и полиароматические углеводороды – 29,5%, стераны – 0,4%, циклоалканы – 2,9%, гетероароматические соединения, содержащие атом азота (карбазолы – 0,2%) и серы (бензотиофены – 0,4%, дибензотиофены – 0,2% и бензоафтадиотиофены – 9,7%), неидентифицированные вещества – 15,8% отн. [14]. Расчет площадей установленных групп соединений произведен в относительных процентах. К сожалению, сложность анализируемого объекта не позволила методом ГХ–ГХ–МС установить наличие структур, содержащих атом кислорода, хотя данные ИК-спектроскопии достоверно указывают на присутствие кислородсодержащих соединений в изучаемом образце.

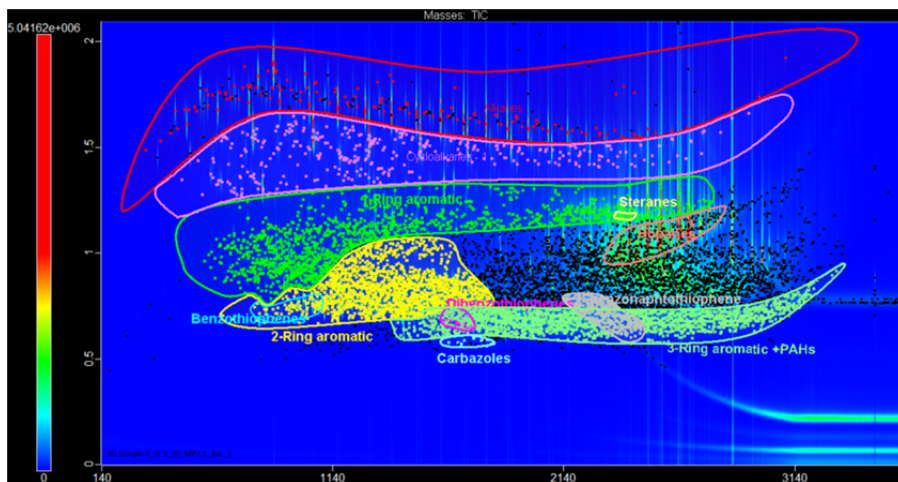


Рис. 3. ГХ–ГХ–МС-хроматограмма по полному ионному току масел битумоида ГС богхед

Заключение

Горючие сланцы вызывают наибольший интерес среди альтернативных источников нефти. По результатам проведенных исследований установле-

но, что битумоид является сложной смесью нормальных и изоалканов, стенов, моно-, би-, полиароматических углеводородов бензопроизводных тиофена, карбазолов и кислородсодержащих соединений. Полученные результаты расширяют представления о составе ОВ горючих сланцев и позволяют рекомендовать дальнейшее проведение исследовательских работ по решению технологического использования природного сырья.

Литература

1. Проблемы нетрадиционной энергетики : материалы научной сессии Президиума СО РАН. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2006. 201 с.
2. Федорова Н.И., Павлуша Е.С. Термогравиметрическое исследование керогена горючего сланца и богхеда Оленекского района Ленского бассейна // Вестник Кузбасского государственного университета. 2009. № 2. С. 178–181.
3. Бодоев Н.В. Сапропелитовые угли. Новосибирск : Наука, 1991. 120 с.
4. Веселовский В.В. Испытание горючих ископаемых. М. : Госгеолиздат, 1951. 245 с.
5. Методические рекомендации по рациональному комплексу химических методов исследования нерастворимого органического вещества / под ред. А.Э. Конторовича. Новосибирск, 1986. 75 с.
6. Корчагина Ю.И. Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород. М. : Недра, 1976. 229 с.
7. Современные методы анализа нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темяно, Л.И. Хотынцевой. Л. : Недра, 1984. 432 с.
8. Tran T.C. et al. 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. V. 74, № 22. P. 6468–6484.
9. Ventura G.T. et al. 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. V. 45, № 1. P. 48–65.
10. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. Л. : Недра, 1971. 140 с.
11. Петров А.А. Углеводороды нефти. М. : Наука, 1984. 263 с.
12. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти и газа. М. : Мир, 1981. 501 с.
13. Сурков В.С. и др. Седиментогенез и геохимия нижне-среднеюрских отложений юго-востока Западной Сибири. Новосибирск : Наука, 1999. 213 с.
14. Козлова Е.В. и др. Технология исследования геохимических параметров органического вещества керогеносыщенных отложений (на примере Баженовской свиты, Западная Сибирь) // Вестник Московского университета. Сер. 4. Геология. 2015. № 5. С. 44–53.

Информация об авторах:

Король Ирина Степановна, канд. хим. наук, научный сотрудник ФГБУН Института нефтегазовой геологии и геофизики Томского филиала Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск, Россия). E-mail: korolIS@ipgg.sbras.ru

Савельев Вадим Владимирович, канд. хим. наук, зам. начальника отдела коррозии НИПИмор-нефтегаза СП «Вьетсовпетро» (г. Вунгтау, Вьетнам). E-mail: sav_vad@sibmail.com

Головки Анатолий Кузьмич, д-р хим. наук, зав. лабораторией физико-химических исследований ядра и пластовых флюидов ФГБУН Института нефтегазовой геологии и геофизики Томского филиала Сибирского отделения Российской Академии наук, зав. лабораторией углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти ФГБУН Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск, Россия). E-mail: golovko@ipc.tsc.ru

I.S. Korol¹, V.V. Saveliev², A.K. Golovko^{1,3}

¹ *Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch
Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation)*

² *Nipimorneftegas of JV Vietsovetpetro (Vung Tau, Vietnam)*

³ *Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Science Siberian Branch (Tomsk, Russian Federation)*

Composition of the soluble organic matter of oil shale of boghead from the Taimylyrskoe deposit

The paper presents the results of studies of soluble organic matter of oil shale from the deposit Taimylyrskoe (age of formation – chalk, depth of the layers 15–20 m).

The relevance of the work is the need to obtain information about the matter's chemical nature and to determine its generation potential.

A complex of modern physicochemical methods of analysis (extraction, infrared spectroscopy, gas chromatography, and two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector) enabled establishing the chemical nature of the soluble organic matter of oil shale of boghead from the Taimylyrskoe deposit. Gas chromatography was used to determine the relative concentration of relict hydrocarbons of normal and isoprenoid structure, and the calculated geochemical parameters of organic matter of the oil shale were Pr/Ph = 1.98, Pr/n-C17 = 1.28, Ph/n-C18 = 0.42, Ki = 0.76, CPI = 0.79.

It was established that the bitumen studied is a complex mixture of hydrocarbon compounds and heteroorganic compounds, dominated by structures with a high degree of aromaticity. In the composition of the soluble organic matter of oil shale, the present boghead normal and isoprenoid alkanes were 11.3%, mono 19.4%, bi 10.2%, tri- and polyaromatic hydrocarbons 29.5%, steranes 0.4%, cycloalkane 2.9%, and heteroaromatic compounds containing a nitrogen atom (carbazole 0.2 %) and sulphur (benzothiophene 0.4%, dibenzothiophene 0.2% and benzonafthothiophene 9.7%).

The results obtained enhance understanding of the composition of organic matter of oil shale and cause us to recommend further research on the technological use of natural raw materials.

Keywords: *oil shale; organic matter; composition; saturated and aromatic hydrocarbons; heteroorganic compounds.*

References

1. *Materialy nauchnoy sessii Prezidiuma Siberian branch of the Russian Academy of Sciences. Problemy netraditsionnoy energetiki. Novosibirsk. Izdatelstvo Siberian branch of the Russian Academy of Sciences. 2006; P.201. (In Russian)*
2. *Fedorova N.V., Pavlusha E.S. Termogravimetricheskoe issledovanie kerogena goryuchego slantsa i bogkheda Olenekskogo rayona Lenskogo basseyna. Vestnik Kuzbass State University. 2009;2:178-181. (In Russian)*
3. *Bodoev N.V. Sapropelitovye ugli. Novosibirsk. Nauka. Siberian branch. 1991; P.120. (In Russian)*
4. *Veselovskiy V.V. Ispytanie goruachikh iskopaemykh. Moscow. Gosgeolitizdat. 1951; P.245. (In Russian)*
5. *Pod red. Kontorovicha A.E. Metodicheskie rekomendatsii po ratsionalnomu kompleksu chimicheskikh metodov issledovaniya nerastvorimogo organicheskogo veshchestva. Novosibirsk. Nauka. 1986; P.75. (In Russian)*

6. Korchagina Yu.A. Metody issledovaniya rasseyannogo organicheskogo veshchestva osadochnykh porod. Leningrad. Nedra. 1976; P.229. (In Russian)
7. Pod red. Bogomolova A.I., Temyanko M.B., Chotyntsyvoy L.I. Sovremennye metody analiza neftey. Leningrad. Nedra. 1984; P.432. (In Russian)
8. 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;74(22):6468–6484.
9. 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;45(1):48–65.
10. Glebovskaya E.A. Primenenie infrakrasnoi spektroskopii v neftyanoy geochimii. Leningrad. Nedra. 1971; P.140. (In Russian)
11. Petrov A.I.A. Uglevodorody nefli. Moscow. Nauka. 1984; P.263. (In Russian)
12. Tisso B., Velte D. Obrazovanie i rasprostranenie nefli i gaza. Moscow. Mir. 1981; P.501. (In Russian)
13. Surkov V.S., Serebrennikova O.V., Kazakov A.M., Devyatov V.P., Smirnov L.V., Komarov A.V., Tishchenko G.I. Sedimentogenez I geochimiya nizhne-sredneyurskikh otlozheniy yugo-vostoka Zapadnoy Sibiri. Novosibirsk. Nauka. Sibirskaya izdatelskaya firma RAN. 1999; P.212. (In Russian)
14. Kozlova E.V., Fadeeva N.P., Kalmykov G.A., Balushkina N.S., Pronina N.V., Poludetkina E.N., Kostenko O.V., Yurchenko A.Ua., Borisov P.S., Bychkov A.Ua., Kalmykov A.G., Khamidulin R.A., Streltsova E.D. Tekhnologiya issledovaniya geochimicheskikh parametrov organicheskogo veshchestva kerogenonasyshchennykh otlozheniy (na primere Bazhenovskiy svity, Zapadnaya Sibir). Vestnik Moscow University. Ser.4. Geologiya. 2015;5:44-53. (In Russian)

Information about the authors:

Korol Irina S., PhD, researcher Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: korolIS@ipgg.sbras.ru

Saveliev Vadim V., PhD, deputy chief of Department of corrosion Nipimorneftegas of JV "Vietsovpetro" (Vung Tau, Vietnam). E-mail: sav_vad@sibmail.com

Golovko Anatoly K., Professor of Science, head of laboratory of hydrocarbons and high-molecular petroleum compounds of Institute of Petroleum Chemistry Russian Academy of Science Siberian Branch (Tomsk, Russian Federation). E-mail: golovko@ipc.tsc.ru