

УДК 553.9:543.57:543.54(470.13)

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА АСФАЛЬТЕНОВ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ ВОЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОЙ ПРОВИНЦИИ

© 2019 г. О. В. Валяева^{1, *}, Н. Н. Рябинкина¹, Д. А. Бушнев¹

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Обособленное подразделение
Федерального исследовательского центра Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982 Россия

*E-mail: valyaeva@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 14.03.2019 г.

После доработки 05.04.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Проведено исследование продуктов термолитиза асфальтенов природных битумов нижневизейского возраста, отобранных из разных участков Войского месторождения Тимано-Печорской провинции. Установлено, что в результате термолитиза асфальтенов генерируются алканы, изопрены, алкены, стераны и гопаны. Генетические показатели, определенные по составу биомаркеров, идентифицированных в составе продуктов термолитиза асфальтенов, не противоречат возможной генетической связи исследуемых битумов и нефтей доманикового типа Тимано-Печорской провинции.

Ключевые слова: асфальтены, термолитиз, углеводороды-биомаркеры, Тимано-Печорская провинция.

DOI: 10.1134/S0028242119050150

В настоящее время в связи с постепенным истощением запасов нефти и природного газа все больше внимания уделяется изучению нетрадиционных источников углеводородного сырья: тяжелым нефтям и природным битумам, запасы которых в несколько раз выше, чем нефти и газа [1, 2]. По данным работы [3] в Республике Коми перспективные месторождения и проявления природных битумов выявлены в пределах западного борта Ижма-Печорской впадины – Аким-Ельское, проявления Нижне-Омринской и Войвожской площадей, месторождения Ухтинской антиклинали в пределах Ярегской площади, проявления битуминозных пород Печорской гряды и Средне-Печорского поперечного поднятия – Кожвинско-Кыртаельской, Воя-Соплясской, Югидской площадей.

Тяжелые нефти и битумы характеризуются высоким содержанием смолистых и асфальтеновых компонентов [4]. Поэтому исследования, направленные на изучение состава и структуры этих компонентов, на сегодняшний день являются актуальными и востребованными.

Данная статья является продолжением работ по изучению природных битумов Войского месторождения, территориально приуроченного к Воя-Соплясской антиклинали Среднепечорского поперечного поднятия севера Предуральского краевого прогиба Тимано-Печорской провинции. Битуминозные песчаники имеют нижневи-

зейский возраст и перекрываются полимиктовыми песчаниками пермского возраста [5]. Ранее [6] было установлено, что битумы Войского месторождения относятся к классу асфальтитов и представляют собой продукт гипергенного преобразования нефтяной залежи. С момента выхода в зону гипергенеза битумы исследуемых пород претерпели сильнейшее микробиологическое окисление. Исследование на молекулярном уровне методами ГХ и ХМС продуктов фракционирования битумоидов показало полное отсутствие *n*-алканов и изопреноидов, определяемых концентраций стеранов и гопанов, и не позволяет достоверно установить генезис асфальтитов (см. ниже рис. 1а, 2а, 3а).

Обычно в геохимической практике для высвобождения углеводородов-биомаркеров из асфальтенов используется метод термической деструкции в атмосфере инертного газа или воды. Согласно [7, 8] термолитиз асфальтенов позволяет проводить достаточно надежную корреляцию углеводородного состава нефтей и твердых природных битумов. Применение этого метода для асфальтенов, непосредственно выделенных из природных битумов, встречается в работах [9–12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – асфальтены битумов, извлеченные из битуминозных кварцевых

Таблица 1. Литолого-геохимическая характеристика битумов Войского месторождения [6]

Показатели		Образец 1	Образец 2	Образец 3
Литология		Песчаник н/н	Песчаник	Песчаник н/н
ХБА, %		1.95	2.23	7.62
Насыщенные УВ, %		6.12	4.88	6.19
Ароматические УВ, %		9.30	5.85	18.56
Асфальтены, %		58.62	60.01	33.78
Элементный анализ	С, %	—	74.50	82.7
	Н, %	—	8.80	10.60
	О, %	—	9.10	4.20
	Н, %	—	0.82	0.92
$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	битумоид	-28.80	-28.60	-29.00
	насыщенные УВ	-28.50	-28.40	-29.60
	ароматические УВ	-27.90	-27.90	-28.00
	асфальтены	-27.90	-27.90	-28.70

мелкозернистых песчаников разных частей Войского месторождения. Содержание битума в песчанике составляет 2–8%. Характеристика битумов представлена в табл. 1. По содержанию масляной фракции и элементному составу битумы отнесены к классу асфальтитов. Значения изотопного состава углерода битума и его фракций

отвечают органическому веществу морского происхождения.

Асфальтены были выделены из битумов по стандартной методике [13] осаждением 40-кратным объемом *n*-гексана и подвергнуты вторичному переосаждению для исключения влияния возможных примесей нефтяных углеводородов (УВ).

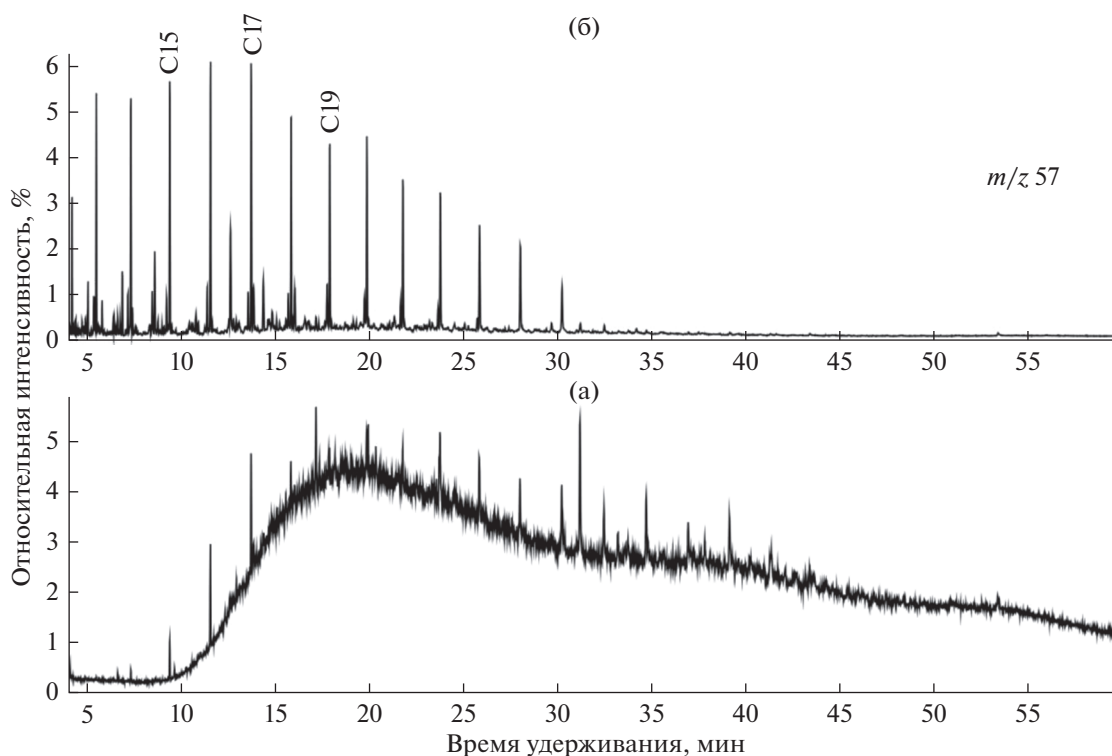


Рис. 1. Типичные масс-хроматограммы *n*-алканов и изопренов (m/z 57) образца битума Войского месторождения: (а) в УВ-фракции битума; (б) в продуктах термолитза асфальтенов битума.

Термолиз асфальтенов (масса образца около 80 мг) осуществлялся на специально собранной установке, включающей кварцевую трубку диаметром 1.5 см с загнутым на 90 градусов отводным концом, помещенным в ловушку (хлороформ, охлаждаемый льдом) для продуктов термолиза. Термолиз проводили в инертной атмосфере в течение часа при температуре 350°C. Продукты термолиза улавливали хлороформом, затем высушивали до полного испарения хлороформа. Далее термолизат разделяли методом колоночной хроматографии: в качестве сорбента использовали силикагель (Fluka), элюэнт – *n*-гексан. Изучение УВ-фракции проводили методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). ГХ-МС выполняли на хромато-масс-спектрометре Shimadzu 2010 Ultra с использованием системы компьютерной обработки данных в режиме SIM с записью ионов с m/z 57, 217 и 219, а также в режиме SCAN. Разделение УВ осуществляли на капиллярной колонке с фазой HP-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Температура программировалась от 110 до 300°C со скоростью подъема температуры 5°C/мин. Температура инжектора 300°C, детектора – 250°C. Газ-носитель – гелий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределения продуктов термолиза на хроматограммах по общему ионному току (ПТС) практически одинаковы для всех образцов асфальтенов: наблюдаются *n*-алканы, *n*-алкены-1, изопренаны и невысокие концентрации стеранов и терпанов. Отмечается незначительное преобладание гопанов над стеранам.

Алканы и изопренаны. *n*-Алканы характеризуются унимодальным распределением с преобладанием в диапазоне *n*-C₁₃–*n*-C₁₈ (рис. 16). Так относительная концентрация низкомолекулярных алканов состава *n*-C₁₃–*n*-C₁₈ достигает 52.14% (см. табл. 2). Затем наблюдается заметное уменьшение содержания высокомолекулярных *n*-алканов. На высокомолекулярные алканы нормального строения состава C₂₅–C₃₃ приходится всего от 2.65 до 3.25%. Коэффициент нечетности $2 \cdot C_{17} / (C_{16} + C_{18})$ колеблется в районе единицы, что является вполне характерным для органического вещества и нефтей доманика [14].

Среди изопреноидных алканов удалось идентифицировать *изо*-C₁₆, *изо*-C₁₈, Pr и Ph. Однако содержание *изо*-алканов по сравнению с алканами нормального строения очень низкое (*изо*/*n*-алканы – 0.12–0.17). Значение $(Pr + Ph) / (C_{17} + C_{18})$ изменяется от 0.24 до 0.34. Величина отношения пристан/фитан варьирует от 1.09 до 1.41. Такие отношения Pr/Ph вполне характерны для битумоидов доманика Тимано-Печорского бассейна [15]. Известно при этом, что значения величины отно-

шения Pr/Ph могут повышаться при термическом воздействии на органическое вещество [16–18].

Стераны. На рис. 2 представлены масс-хроматограммы m/z 217. Распределения стеранов, высвобождаемых из асфальтенов термолизом, очень похожи друг на друга для всех образцов асфальтенов (см. табл. 2). Среди стеранов отмечается небольшое доминирование этилхолестана. Судя по распределению стеранов C₂₇ : C₂₈ : C₂₉, исходное органическое вещество (ОВ) изученных образцов накапливалось в прибрежно-морских обстановках [19]. Подобное распределение характерно для стерановых УВ нефтей из отложений верхнего девона Тимано-Печорской провинции [14], битумоидов доманиковых отложений Волго-Урала [20]. Величина отношения диастеранов к регулярным стеранам является одним из показателей фациальных условий осадконакопления [21, 22]. Низкие значения этого коэффициента (0.15–0.26) указывают на то, что осаждение исходного ОВ происходило в условиях мелководного морского бассейна в карбонатных породах. Согласно [23] при формировании асфальтита в морских условиях значение отношения C₂₈/C₂₉ > 0.5 указывают на верхнепалеозойский возраст асфальтитов.

Показатели, определяемые по составу стерановых УВ, отвечающие за определение зрелости ОВ, далеки от равновесных. Коэффициент K₁ варьирует от 0.36 до 0.47; K₂ изменяется от 0.48 до 0.53, что соответствует началу “нефтяного окна” (см. табл. 2).

Гопаны. Тритерпановые УВ представлены гопанами от Г₂₇ до Г₃₅, во всех случаях доминирует Г₂₉ (рис. 36). Для определения условий осадконакопления исходного ОВ могут быть использованы соотношения три/пента терпанов и гомогопановый индекс $(C_{35} / (\sum C_{31-35}))$. Низкие значения соотношения три/пента-терпанов (0.27–0.39) свидетельствуют о мелководно-застойном режиме осадконакопления, что также подтверждается невысокими значениями гомогопанового индекса (0.06–0.11). Низкие значения величины отношения Ts/Tm (0.03 – 0.04) свидетельствуют о том, что накопление исходного ОВ происходило в карбонатных толщах [19]. Такой же вывод можно сделать по величинам отношения адиянтан/гопан (G_{29}/G_{30}) , превышающих единицу (1.01–1.69) [24].

Значения отношения 22S/22S + 22R для C₃₁ меняются в пределах 0.53–0.58 и характеризуют ОВ начала главной фазы нефтеобразования (ГФН). Также значительная зрелость ОВ определяется довольно низким содержанием моретановых УВ.

Отношение гопан C₃₀/стеран C₂₉ может быть использовано для определения фациального состава. Установлено, что стераны произошли, главным образом, из водорослей, тогда как тритерпаны произошли из бактерий. Высокое значе-

Таблица 2. Распределение углеводородов биомаркеров в продуктах термолитиза асфальтенов

Показатель	Продукты термолитиза асфальтенов битумов		
	образец 1	образец 2	образец 3
Алканы и изопреноиды			
$C_{13}-C_{18}$	52.14	47.30	49.27
$C_{19}-C_{24}$	33.65	35.65	35.40
$C_{25}-C_{33}$	3.25	2.65	2.71
<i>изо-/н-Алканы</i>	0.12	0.17	0.14
Pr/Ph	1.41	1.25	1.09
Pr + Ph/ $C_{17} + C_{18}$	0.24	0.34	0.26
Pr/ C_{17}	0.26	0.37	0.25
Ph/ C_{18}	0.20	0.31	0.27
$2 * C_{17} / (C_{16} + C_{18})$	1.04	0.97	1.07
Стераны			
$C_{27} : C_{28} : C_{29}$	34 : 24 : 42	31 : 25 : 44	33 : 22 : 44
C_{27}/C_{29}	0.81	0.7	0.75
C_{28}/C_{29}	0.57	0.57	0.50
dia/reg	0.18	0.15	0.26
K_1^*	0.36	0.41	0.47
K_2^{**}	0.53	0.49	0.48
Терпаны			
$\beta\alpha, \% C_{30}$	13.56	11.80	11.73
Γ_{29}/Γ_{30}	1.01	1.20	1.69
$22S/22S + 22R$	0.53	0.58	0.56
$C_{35}/(\sum C_{31-35})$	0.06	0.11	0.08
Ts/Tm	0.04	0.03	0.04
Три/пента	0.29	0.27	0.39
Стераны/гопаны	0.09	0.09	0.18

* $K_1 = 20S/20S + 20R$ ($C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ стераны);** $K_2 = abb/abb + aaa$ ($C_{29} 5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$ - и $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ -стераны).

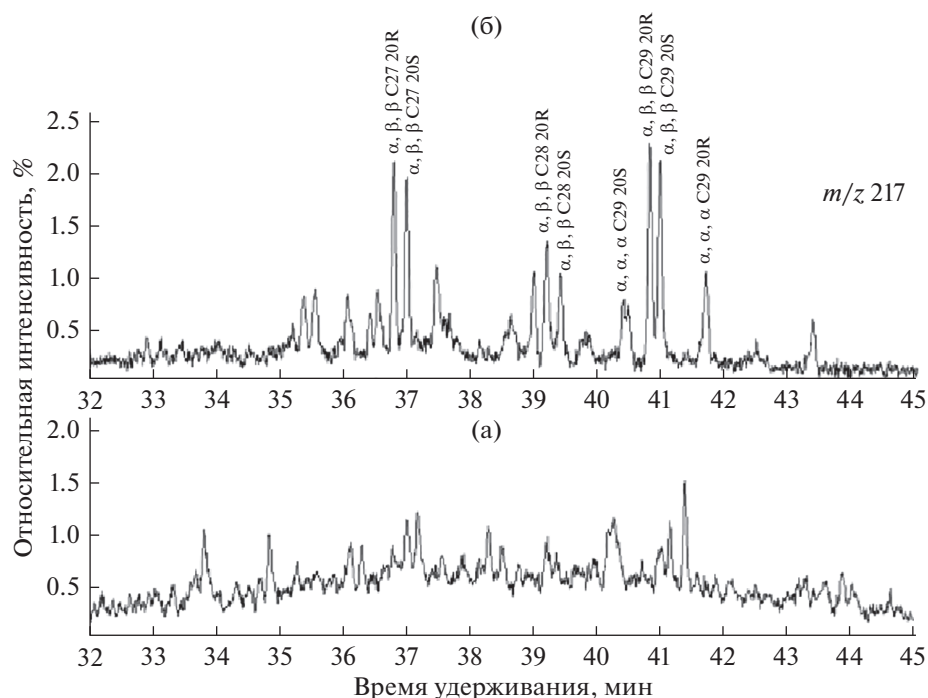


Рис. 2. Типичные масс-хроматограммы стеранов (m/z 217) образца битума Войского месторождения: (а) в УФ-фракции битума; (б) в продуктах термоллиза асфальтенов битума.

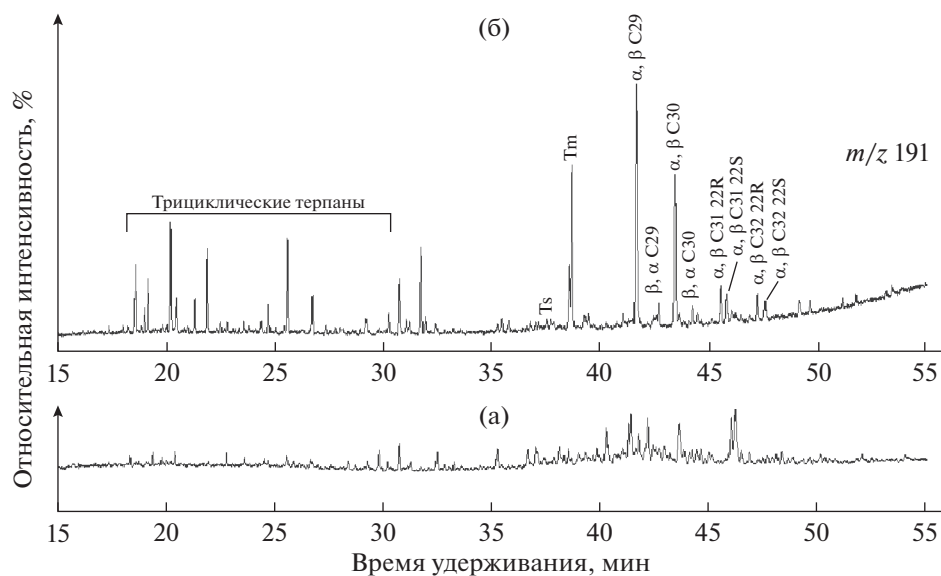


Рис. 3. Типичные масс-хроматограммы терпанов (m/z 191) образца битума Войского месторождения: (а) в УФ-фракции битума; (б) в продуктах термоллиза асфальтенов битума.

ние отношения (Г30/Ст29) (больше 20) может свидетельствовать о значительном микробальном вкладе [24].

Показатели, рассчитанные по стеранам и гопанам, свидетельствует о том, что накопление исходного ОВ происходило в карбонатных толщах.

Таким образом, генетические показатели, определенные по составу биомаркеров, идентифицированных в составе продуктов термоллиза асфальтенов, не противоречат возможной генетической связи исследуемых битумов и нефтей доманикового типа Тимано-Печорской провин-

ции, а особенности показателей зрелости могут быть связаны со стадийностью включения сорбированных УВ в структуру асфальтенов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Химико-аналитические исследования нефтей проводились в лаборатории Органической геохимии на базе Института геологии Коми НЦ УрО РАН (ЦКП “Геонаука”, г. Сыктывкар).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дорохин В.П., Палий А.О.* // Нефтепромышленное дело. № 5. 2004. С. 47.
2. *Бахтизина Н.В.* // Стратегия развития экономики. 2013. № 35 (224). С. 30.
3. Основные направления развития угольной и горнорудной промышленности Республики Коми до 2020 г. Министерство развития промышленности, транспорта и связи Республики Коми, 2011. 64 с.
4. *Сергиенко С.Р., Таиманова Б.А., Талалаев Е.И.* Высокмолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. 269 с.
5. *Рябинкина Н.Н.* // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. № 6. 2018. С. 3.
6. *Валяева О.В., Рябинкина Н.Н., Рябинкин С.В.* // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2018. Т. 13, № 3. http://www.ngtp.ru/rub/4/27_2018.pdf. https://doi.org/10.17353/2070-5379/27_2018
7. *Rubinstein I, Spyckerelle C., Strausz O.P.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. V. 43. P. 1.
8. *Гордадзе Г.Н.* Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: РГУ нефти и газа, 2015. 559 с.
9. *Курбский Г.П., Каюкова Г.П., Габитова Р.К., Нигмедзянова Л.З., Муталапова Р.И., Романов Г.В.* // Геология нефти и газа. 1991. № 10. С. 31.
10. *Антупенко В.Р., Меленевский В.Н.* // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 315. № 3. С. 87.
11. *Антупенко В. Р., Меленевский В. Н.* // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 6. С. 403.
12. *Gordadze G., Kerimov V., Giruts M., Poshibaeva A., Koshelev V.* // Fuel. 2018. V. 216. P. 835.
13. Современные методы исследования нефтей. Справочно-методическое пособие / Под. ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темьянко, Л.И. Хотынцевой, Н.Н. Абрягина. Л.: Недра, 1984. 431 с.
14. *Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Валяева О.В., Деревесникова А.А.* // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 3–4. С. 410.
15. *Bushnev D.A.* // Petrol. Chemistry. 2002. № 5. P. 291.
16. *Гордадзе Г.Н., Петров Ал.А.* // Геология нефти и газа. 1986. № 3. С. 31.
17. *Bushnev D. A., Burdel'naya N. S.* // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 3. P. 145.
18. *Gordadze G.N., Giruts M.V., Koshelev V.N., Yusupova T.N.* // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 1. P. 22.
19. *Waples D.W., Machihara T.* // AAPG Methods and Exploration. 1991. № 9. 91 p.
20. *Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Борисов Р.С., Полудеткина Е.Н.* // Геохимия. 2018. № 8. С. 774.
21. *Brassell S.C., Fu Jiamo, Eglinton G.* // Org. Geochem. 1984. V. 6. P. 11.
22. *Петров Ал.А.* / Научно-прикладные аспекты геохимии нефти и газа. М.: ИГИРГИ, 1991. 21 с.
23. *Grantham P.J., Wakefield L.L.* // Org. Geochem. 1988. V. 12. P. 61.
24. *Connan J., Bouroullec J., Dessort D., Albrecht P.* // Org. Geochem. 1986. V. 10. P. 29.