

Шиманский В.К., Шапиро А.И.

ЭВОЛЮЦИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БИТУМОИДОВ В ПРОЦЕССЕ КАТАГЕНЕЗА ПО ДАННЫМ ЛАБОРАТОРНОГО СТУПЕНЧАТОГО ТЕРМОЛИЗА

Методом ступенчатого термолиза исследованы особенности состава остаточного органического вещества и термобитумоидов пяти образцов органического вещества (ОВ) класса собственно сапропелитов. Четыре образца (сланцы месторождений Ундора, Алексинац, Сузак и рассеянного органического вещества аргиллитов кумской свиты представлены ОВ коллоальгинитового типа, один образец сланец месторождения Болтышское) – ОВ талломосорбомиксти-нитового типа.

С ростом температуры термолиза показатель преломления микрокомпонентов нерастворимой части органического вещества (НОВ) растет с разной интенсивностью в зависимости от микрокомпонентного состава исходного ОВ. На стадии термолиза 400⁰С показатель преломления НОВ коллоальгинитового типа соответствовал грациям МК₃₋₄, а для талломоальгинитового типа не более МК₂₋₃.

По выходу продуктов термолиза для сланцев месторождения Ундора максимум приходится на ступени 250 – 300⁰С, а для сланца Алексинац на ступени 350⁰С, ОВ кумской свиты и сланца месторождения Сузак генерировало термобитумоиды (ТБ) равномерно от 300 до 400⁰С, в отличие от них, сланец месторождения Болтышское генерировал основную массу на ступени 400⁰С, причем в НОВ еще присутствовало 16% липидной составляющей.

На основании изучения хлороформенного термобитумоида (ХТБ) установлено, что эволюция $\beta_{ХТБ}$ и параметры индивидуального состава совпадают с параметрами природной эволюции битумоидов для ОВ того же типа.

Ключевые слова: органическое вещество, сланцы, аргиллиты, Северный Кавказ, катагенез, термолиз.

В соответствии с существующими представлениями, распределение углеводородов (УВ) масляных фракций битумоида в значительной мере определяется спецификой исходного органического вещества (ОВ) и особенностями его преобразования в зоне диагенеза. Именно соотношение между этими УВ принято рассматривать в качестве так называемых «генетических признаков», избирательно характеризующих начальные этапы образования ископаемого ОВ. Наблюдение над природными объектами не дает возможности выделить в чистом виде роль последующих этапов преобразования ОВ, прежде всего катагенеза, в эволюции этих показателей. Выполненные во ВНИГРИ эксперименты по ступенчатому термолизу ОВ, являющиеся в известной мере моделью природного катагенеза, дают такую возможность.

В качестве объектов исследования были выбраны слабопреобразованные сланцы (градация ПК) месторождений Ундора, Алексинац, Сузак, Болтышское и аргиллит кумской свиты Северного Кавказа, последовательное преобразование ОВ которых в процессе

ступенчатого термолиза могло дать материал для построения экспериментальной модели катагенетической эволюции ОВ зоны нефтеобразования (от ПК до МК₄₋₅). По данным углепетрографических исследований собственно сапропелевое ОВ первых трех сланцев и РОВ аргиллитов кумской свиты представлено микрокомпонентами группы альгинита с небольшой примесью (до 1%) витринита; ОВ Болтышского сланца сложено сорбмикстинитом, содержащим до 33% талломоальгинита (табл. 1).

По классификации Б. Тиссо [1981], сланцы месторождений Ундора и Алексинац относятся к I типу, сланцы месторождений Болтышское и Сузак – ко II, а аргиллиты кумской свиты занимает промежуточное положение между II и III типами.

Исходная нерастворимая часть органического вещества (НОВ) всех изученных образцов характеризуется повышенным содержанием гетероэлементов. Среди них наибольшее количество приходится на кислород, то есть ОВ на этой стадии в значительной степени обогащено кислородными соединениями. Высокие атомные отношения Н/С свидетельствует об обогащенности исходной структуры водородом и, следовательно, насыщенными алифатическими соединениями. По содержанию водорода и выходу летучих изученное ОВ сланцев относится к типичным сапропелитам с высокой степенью химической активности.

Опыты по ступенчатому термолизу проводились в стальном автоклаве в атмосфере инертного газа при начальном давлении 20 – 25 атм. Навеска предварительно дебитуминированного сланца помещалась в стеклянную ампулу и последовательно нагревалась в автоклаве при температуре от 100 до 400⁰С с шагом 50⁰С, продолжительность нагрева на каждой ступени 7 часов. После каждого опыта замерялось количество газа, а порода экстрагировалась хлороформом и спирто-бензолом. Такая методика эксперимента позволила детально исследовать продукты разложения (газы, термобитумоид) по всей шкале исследованных температур и, таким образом, выявить не только особенности состава, обусловленные природой исходного материала, но и направленность эволюции состава под действием термического фактора, условно отождествляемого с природным катагенезом. Обоснованность такого отождествления подтверждают результаты исследования углепетрографических, рентгеноструктурных и химических параметров остаточного ОВ.

С ростом температурных ступеней термолиза растет показатель преломления микрокомпонентов остаточного НОВ. По аналогии с природными процессами катагенеза на ступени 400⁰С показатель преломления ОВ коллоальгинитового типа соответствовал градациям МК₄-МК₅, а для талломоальгинитового типа всего МК₂, не более МК₂₋₃.

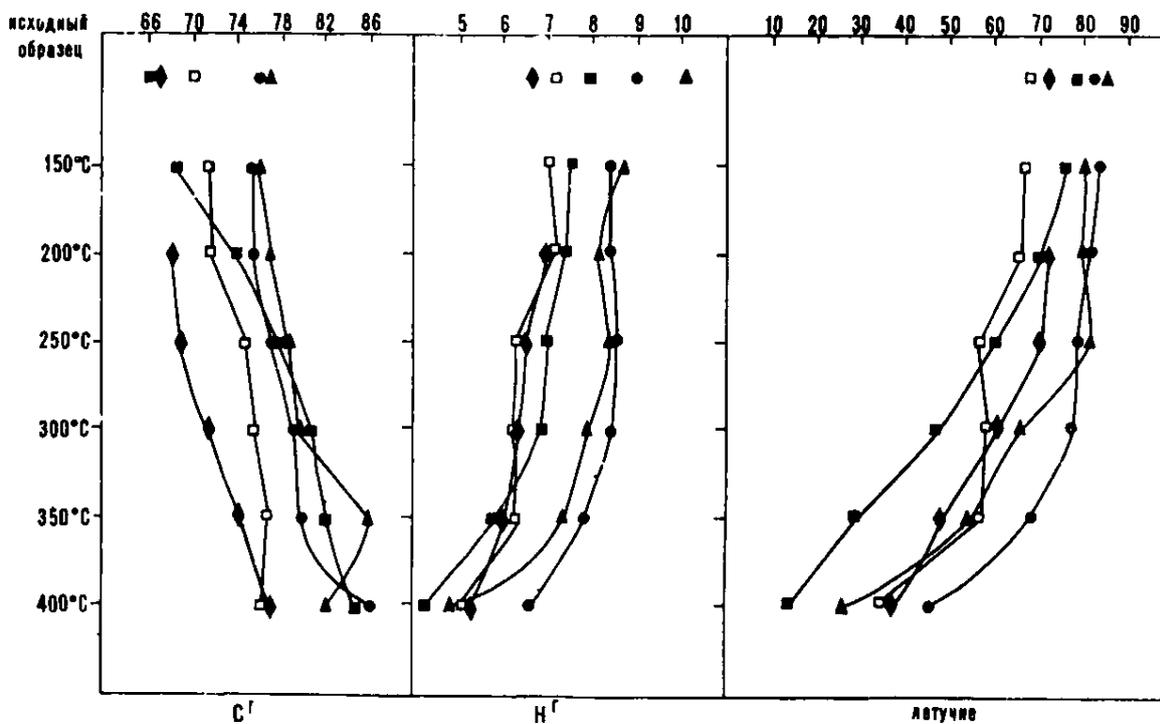
Углетрографическая характеристика НОВ исходных сланцев

№	Паспорт образца	С _{орг}	Характеристика исходного ОБ	Показатель преломления микрокомпон- ентов	Химический состав НОВ по данным технического и элементного анализов на ОБ							Н/С атом.	О/С атом.		
					W ^A	A ^{AH}	S ^{AH} _{нур}	H	N	S	O			V	
1	Месторождения Ундора, Г.С J ₃ волжский ярус	23,9	Собственно сопранелиты ПК (Б)	99% КА 1% Vt	КА – 1,625	2,35	15,50		66,21	7,92	21,11	78,5	1,44	-	
2	Болтышское м-ние, Г.С P ₂ , эоцен	23,7		68% CM 28% ТА 4% Vt единич. L, F	CM – 1,599 ТА – 1,512	1,2	1,9	1,3	75,7	8,9	0,6	13,9	82,75	1,41	0,13
3	М-ние Алексинац, Г.С N ₁ миоцен	17,7		95 – 100% КА 0,5% ТА	КА – 1,625	0,74	16,12	10,16	76,71	10,11	2,32	9,05	86,21	1,58	0,08
4	Сев. Кавказ р. Пшиц аргилит P ₂ кумская св.	3,1		ед. – 3% Vt - PVt	КА – 1,672	1,9	15,1	10,1	66,53	6,5	0,7	1,8	72,5	1,71	0,27
5	Ср. Азия, Сузак, р. Зидда, сланец Р мергелистый	4,83			КА – 1,628	1,95	3,45	1,06	70,56	7,3	2,1	3,69	67,28	1,24	0,17

В процессе термолитза происходит существенное изменение структуры керогена, обусловленное разрушением связей между отдельными фрагментами с одной стороны, и возникновением связей в результате конденсации, с другой стороны.

В результате интенсивного выделения газообразных и жидких продуктов выход летучих на протяжении всего термолитза снижается. (Для НОВ сланца месторождения Ундора от 80 до 20, сланцев месторождения Алексинац от 84 до 27; для болтышских сланцев от 86 до 45; для сланцев месторождения Сузак от 68 до 35; РОВ кумской свиты от 75 до 40).

В элементном составе фиксируется равномерное возрастание С, содержание Н равномерно понижается с температурой, испытывая наиболее резкий скачок при 400⁰С. Таким образом, с ростом температуры происходит постепенное обуглероживание керогена, сопровождаемое повышением степени ароматичности, С/Н возрастает (рис. 1).



■ сланцы месторождения Ундора; ● сланцы месторождения Болтышское; ▲ сланцы месторождения Алексинац; □ сланцы месторождения Сузак; ◆ РОВ аргиллитов кумской свиты.

Рис. 1. Эволюция элементного состава НОВ в процессе ступенчатого термолитза

Для всех образцов к последним ступеням термолитза наблюдалось полное или почти полное разложение органической массы. Однако интенсивность разложения на разных этапах термолитза была неодинаковой, что проявилось в заметных различиях состава и выхода продуктов деструкции в процессе термолитза (табл. 2). В области умеренных температур (до 250⁰С) наблюдалось медленное постепенное нарастание степени разложения ОВ.

Влияние температуры на выход газообразных и жидких продуктов в процессе ступенчатого термоллиза

Параметры	Исходные	Температура опыта, °С						
		100	150	200	250	300	350	400
ОВ сланца месторождения Ундора								
Газ, % на исх. ОВ	-	1,17	сл.	0,35	1,43	3,45	3,50	3,74
Вода+потери, %	-	0,1	1,90	2,81	9,94	6,79	4,18	1,57
Хлороформенный термобитумоид	0,49	0,17	0,90	2,39	6,96	8,37	3,56	0,20
Спиртобензольный термобитумоид	1,84	0,00	0,91	0,00	0,63	0,43	0,36	0,29
ОВ сланца месторождения Алексинац								
Газ, % на исх. ОВ	-	-	1,09	1,62	3,64	1,13	1,90	7,85
Вода+потери, %	-	-	1,42	7,97	9,57	9,11	7,28	5,47
Хлороформенный термобитумоид	2,46	-	0,69	0,99	4,12	3,64	10,37	9,24
Спиртобензольный термобитумоид	2,64	-	0,54	0,66	1,13	1,04	1,45	0,98
ОВ сланца месторождения Сузак								
Газ, % на исх. ОВ	-	-	0,95	2,15	4,74	4,85	6,95	16,10
Вода+потери, %	-	2,22		19,89	20,30	29,10	43,07	50,29
Хлороформенный термобитумоид	2,92	0,31		0,53	1,89	2,22	3,69	14,42
Спиртобензольный термобитумоид	7,45	1,9		2,5	5,88	4,25	8,04	9,13
ОВ сланца месторождения Болтышское								
Газ, % на исх. ОВ	-	0,03	0,2	0,3	1,3	1,8	1,4	6,2
Вода+потери, %	-	-	0,3	1,5	3,8	3,3	1,8	1,0
Хлороформенный термобитумоид	1,4	0,2	0,3	0,5	1,4	2,0	3,7	16,6
Спиртобензольный термобитумоид	2,0	0,7	0,7	0,8	0,9	1,2	1,5	1,1

Параметры	Исходные	Температура опыта, °С						
		100	150	200	250	300	350	400
РОВ аргиллитов кумской свиты								
Газ, % на исх. ОВ	-			0,6	2,1	3,1	3,4	3,2
Вода+потери, % на исх. ОВ	-			-	2,1	8,7	4,9	12,2
ХТБ, % на исх. ОВ	0,3			0,2	0,5	1,7	1,6	1,4
СБТБ, % на исх. ОВ	3,6			0,5	1,1	1,8	0,9	1,4

В интервале 250 – 350⁰С происходит резкий скачок, в результате которого в виде воды, газа и жидких продуктов теряется от 50 и более процентов от общей убыли массы для ОВ коллоальгинитового типа. В то же время для ОВ талломоальгинитового типа генерация основной массы продуктов происходит при 400⁰С.

Использование метода полукоксования позволило определить химико-вещественный состав НОВ исходных сланцев и провести подсчет нефтематеринского потенциала (НМП) на каждой ступени [Успенский, Радченко, Яровая, 1979]. Все изученные сланцы характеризуются высоким НМП (табл. 3)

Таблица 3

Изменения нефтематеринского потенциала НОВ в процессе ступенчатого термолиза

Образец	Исходные	Температура опыта, °С			
		250	300	350	400
Сланец месторождения Ундора	26,40	19,69	10,30	2,70	0,03
Сланец месторождения Алексинац	37,68	34,62	35,80	16,61	1,09
Сланец месторождения Сузак	33,54	23,08	23,63	22,53	3,99
Сланец месторождения Болтышское	51,10	55,10	35,10	25,70	16,30
РОВ аргиллитов кумской свиты	27,40	15,70	10,50	9,60	2,90

С увеличением температуры термолиза значение НМП закономерно снижается, причем в области умеренных температур, вплоть до 300⁰С, реализация потенциала происходит в замедленном темпе (после каждой ступени ОВ продолжает еще сохранять большой запас

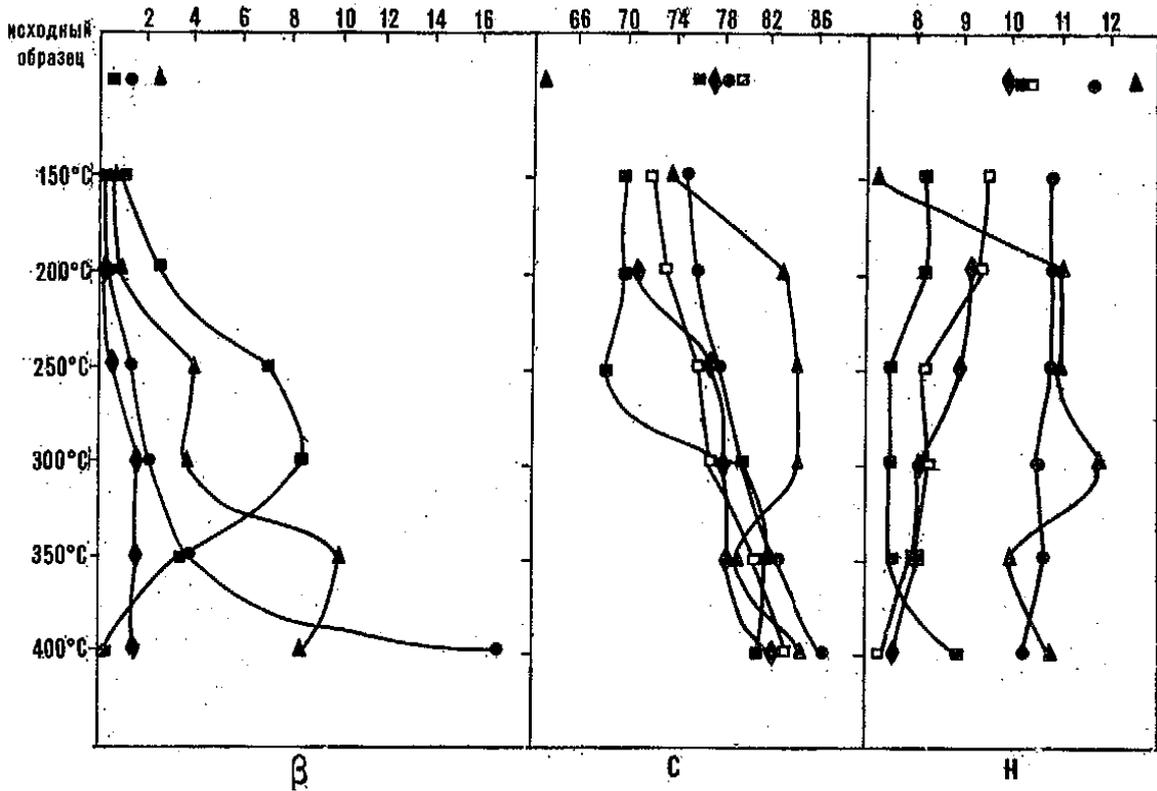
нефтегенерирующих компонентов, что, вероятно, связано с тем, что на низких ступенях термолиза еще не затрагивается структурная основа макромолекулы керогена); резкое изменение в соотношениях компонентов ОВ и резкое падение НМП зафиксировано при 350⁰С. После ступени 400⁰С НОВ сланца месторождения Ундора и Алексинац практически лишены липидных компонентов. В отличие от них НОВ сланца месторождения Сузак и НОВ аргиллитов кумской свиты содержат 4% и 2,9% липидной составляющей, а НОВ сланца месторождения Болтышкое – 16%.

Полученный материал по характеристике вещественного состава НОВ и его изменению в процессе ступенчатого термолиза был существенно дополнен данными по рентгеноструктурному анализу [Шиманский и др., 1982].

Разложение ОВ на всех степенях термолиза сопровождается газообразованием. Общий выход газа при деструкции сланцев и аргиллитов коллоальгинитового типа 11,2%. Основным компонентом газовой фазы вплоть до 350⁰С является углекислый газ (рис. 2). Повышенный выход СО₂ наблюдается на тех же ступенях, на которых зафиксирован и максимум выхода термобитумоидов (ТБ), то есть, на тех ступенях, где происходит наибольшее разрыхление керогена и высвобождение структурных групп, обуславливающих генерацию СО₂. Образование углеродных газов начинается уже со 150 – 200⁰С. концентрация тяжелых гаммологов метана С₃ - С₅ в газе и их абсолютное количество повышается с ростом температуры. При рассмотрении экспериментальных данных видно, что выход тяжелых углеродных газов увеличивается синхронно с выходом термобитумоида, то есть, генерация жирного газа, как и генерация жидких продуктов, представляет собой единый процесс дефрагментации керогена. В состав продуктов термолиза кроме НОВ, газа и воды входят также и ТБ. Рассмотрим, как изменяется ТБ с увеличением температуры термолиза.

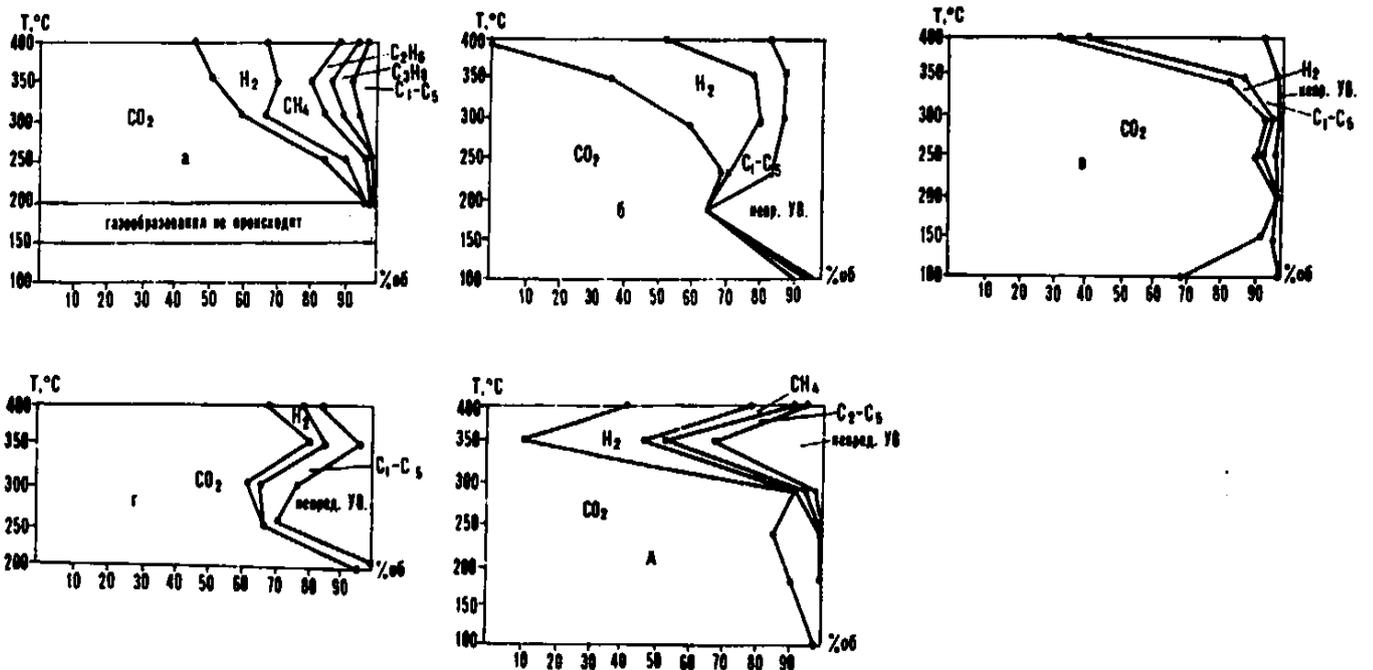
Образование ТБ растет с увеличением температуры опыта. Интенсивность нарастания выхода ТБ с ростом температуры термолиза неодинакова для различных сланцев и РОВ (табл. 2). Так, для сланца месторождения Ундора максимум выхода ТБ приходится на 250 – 300⁰С, для ОВ сланца месторождения Алексинац 350⁰С, для РОВ аргиллитов кумской свиты – 300⁰С, для ОВ сланца месторождения Сузак генерирует ТБ равномерно в интервале от 200 до 400⁰С. В отличие от них. ОВ сланца месторождения Болтышское генерирует основную массу ТБ при 400⁰С.

Основная доля в составе суммарного ТБ приходится на хлороформенный термобитумоид (ХТБ). Изменение выхода ХТБ и их элементного состава с температурой термолиза показано на рис. 3.



■ сланцы месторождения Ундора; ● сланцы месторождения Болтышское; ▲ сланцы месторождения Алексинац; □ сланцы месторождения Сузак; ◆ РОВ аргиллитов кумской свиты.

Рис. 2. Эволюция выхода ХТБ и элементного состава в процессе ступенчатого термолитза



а - сланцы месторождения Ундора; б - сланцы месторождения Алексинац; в - сланцы месторождения Болтышское; г - РОВ аргиллитов кумской свиты; д - сланцы месторождения Сузак.

Рис. 3. Влияние температуры термолитза на состав газа

Рассмотрение экспериментальных данных показывает. Что на первых ступенях термолиза (до 250⁰С) ХТБ в значительной степени обогащены гетероатомными соединениями с низкими отношениями С+Н/Н+S+О. В ХТБ этих ступеней содержится очень много кислородных соединений. Очевидно, в сравнительно мягких термических условиях от матрицы керогена прежде всего отщепляются фрагменты, перегруженные гетероэлементами и в первую очередь – кислородом (возможно, связанные с матрицей гетеросвязями). Начиная с температуры 300⁰С количество гетероэлементов в ХТБ падает и отношение С+Н/Н+S+О соответственно возрастает. По элементному составу ХТБ становится все более к природным нефтям.

Групповой состав исходного битумоида так же, как и ХТБ, на низких ступенях термолиза (рис. 4) характеризуется невысоким содержанием масел и бензольных смол с повышенным количеством спирто-бензольных смол и асфальтенов, причем соотношение между спирто-бензольными смолами и асфальтенами различно для изученных образцов. Так, для ОВ сланца месторождения Ундора характерно повышенное содержание асфальтенов и низкое количество спирто-бензольных смол, для сланца месторождения Алексинач и Болтышского характерно высокое содержание спирто-бензольных смол и низкое асфальтенов. В ХТБ РОВ кумской свиты и ОВ сланцев месторождения Сузак отношения спирто-бензольных смол к асфальтенам ниже, чем в ОВ сланцев месторождений Болтышское и Алексинач. В процессе ступенчатого термолиза количество масел и бензольных смол монотонно возрастает от одной температурной ступени к другой. В то же время выход спирто-бензольных смол снижается. Содержание асфальтенов меняется неодинаково. Так, для сланцев месторождения Ундора количество асфальтенов в составе ХТБ не меняется до ступени 250⁰С, а затем снижается, асфальтены в ХТБ сланца месторождения Алексинач монотонно снижаются во всем температурном интервале, доля асфальтенов сланца месторождения Сузак практически не меняется, в ХТБ сланца месторождения Болтышское и РОВ аргиллитов кумской свиты – монотонно увеличивается.

Сравнивая изменение группового состава ХТБ в процессе термолиза с изменением этих же компонентов в природных ХБ разных уровней катагенеза [Неручев и др., 1986], можно отметить ряд общих закономерностей:

- количество масел и бензольных смол как в процессе термолиза (от 150 до 400⁰С), так и в условиях природного катагенеза (от градаций ПК до градаций МК₃ – МК₄) растет;
- доля спирто-бензольных смол так же закономерно падает, причем наиболее резко на ступени 400⁰С и в зоне градации МК₄.

В связи с поставленными задачами наиболее детально изучена масляная фракция ХБ и ХТБ. Для характеристики этой фракции наряду с обычными битуминологическими методами были использованы методы ультрафиолетовой спектроскопии, масс-спектрометрии и высокоэффективной капиллярной газожидкостной хроматографии. Результаты исследования показаны в табл. 4 и на рис. 5 и 6.

Таблица 4

Изменение группового состава углеводородов в процессе ступенчатого термолитиза

Температура опыта °С	Групповой состав углеводородов, % на сумму УВ				
	Арены	Метаново-нафтеновые УВ			
		н-алканы	изопренаны	Цикланы+изоалканы	сумма
сланцев месторождения Ундора					
исх.	58,3	10,46	1,2	30,02	41,7
100	37,5	13,75	0,81	47,94	62,5
200	75,8	6,48	0,31	17,39	24,2
250	86,0	3,43	0,35	10,22	14,0
300	92,5	2,07	0,28	5,13	7,5
350	87,6	5,69	1,53	5,92	12,4
400	72,8	8,07	1,16	7,39	27,2
сланцев месторождение Алексинац					
исх.	43,36	22,44	4,71	29,48	56,64
100	27,66	-	-	-	72,34
200	56,63	15,03	2,40	25,93	43,37
250	54,97	19,30	2,50	24,87	45,03
300	40,00	31,12	6,22	22,66	60,0
350	49,86	34,94	1,74	13,46	50,14
400	41,80	41,20	1,64	15,36	58,2
сланцев месторождения Болтышское					
исх.	19,56	34,56	1,51	44,37	80,44
100	45,11	13,61	1,32	39,90	54,83
200	44,50	7,23	0,53	47,74	55,50
250	58,20	11,88	1,37	28,55	41,80
300	56,20	8,51	1,30	23,99	43,80
350	51,51	8,50	1,04	38,96	48,50
400	48,20	16,42	0,69	34,69	51,80
сланцев месторождения Сузак					
исх.	31,8	8,95	4,69	54,56	68,2
100	17,3	8,03	0,29	74,38	82,7
200	54,0	6,31	0,35	39,34	46,0
250	61,9	6,31	0,28	31,51	38,1
300	49,4	10,05	0,25	40,30	50,6
350	71,5	6,43	0,13	21,94	28,5
400	58,1	14,88	0,07	26,95	41,9
РОВ аргиллитов кумской свиты					
исх.	51,2	7,10	1,56	40,14	48,8
250	58,3	15,05	0,69	25,96	41,7
300	82,6	2,01	0,18	11,61	13,8
350	47,2	10,77	1,20	40,83	52,8
400	75,0	12,61	0,92	11,47	25,0

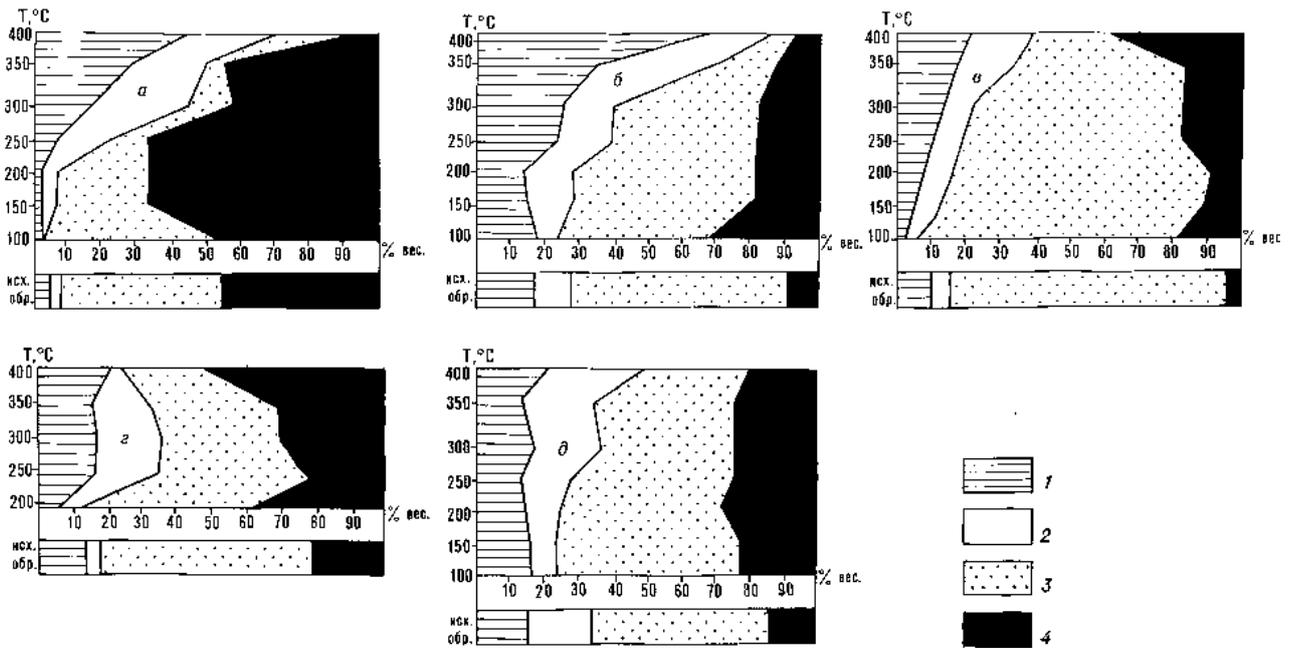


Рис. 4. Влияние температуры термоллиза на состав хлороформенных термобитумидов
 1 – масла; 2 – бензольные смолы; 3 – спирто-бензольные смолы; 4 асфальтены; а – сланцы месторождения Ундора; б – сланцы месторождения Алексинац; в – сланцы месторождения Болтышское; г – РОВ аргиллитов кумской свиты; д – сланцы месторождения Сузак.

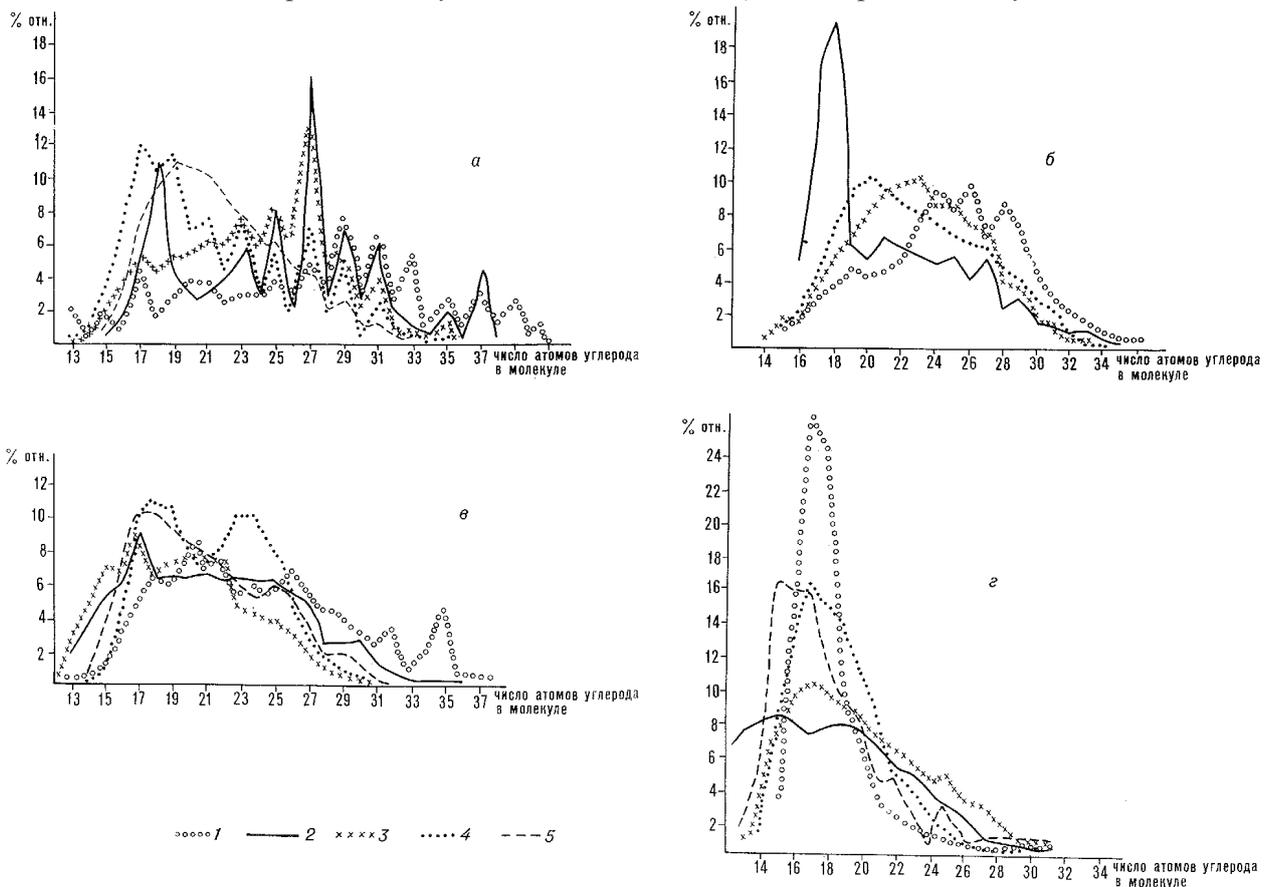


Рис. 5. Эволюция n-алканов в процессе ступенчатого термоллиза
 1 – сланцы месторождения Ундора; 2 – сланцы месторождения Алексинац; 3 – сланцы месторождения Болтышское; 4 – сланцы месторождения Сузак; 5 – РОВ аргиллитов кумской свиты; а – исходный образец; б – после опыта 200°C; в – после опыта 300°C; г – после опыта 400°C

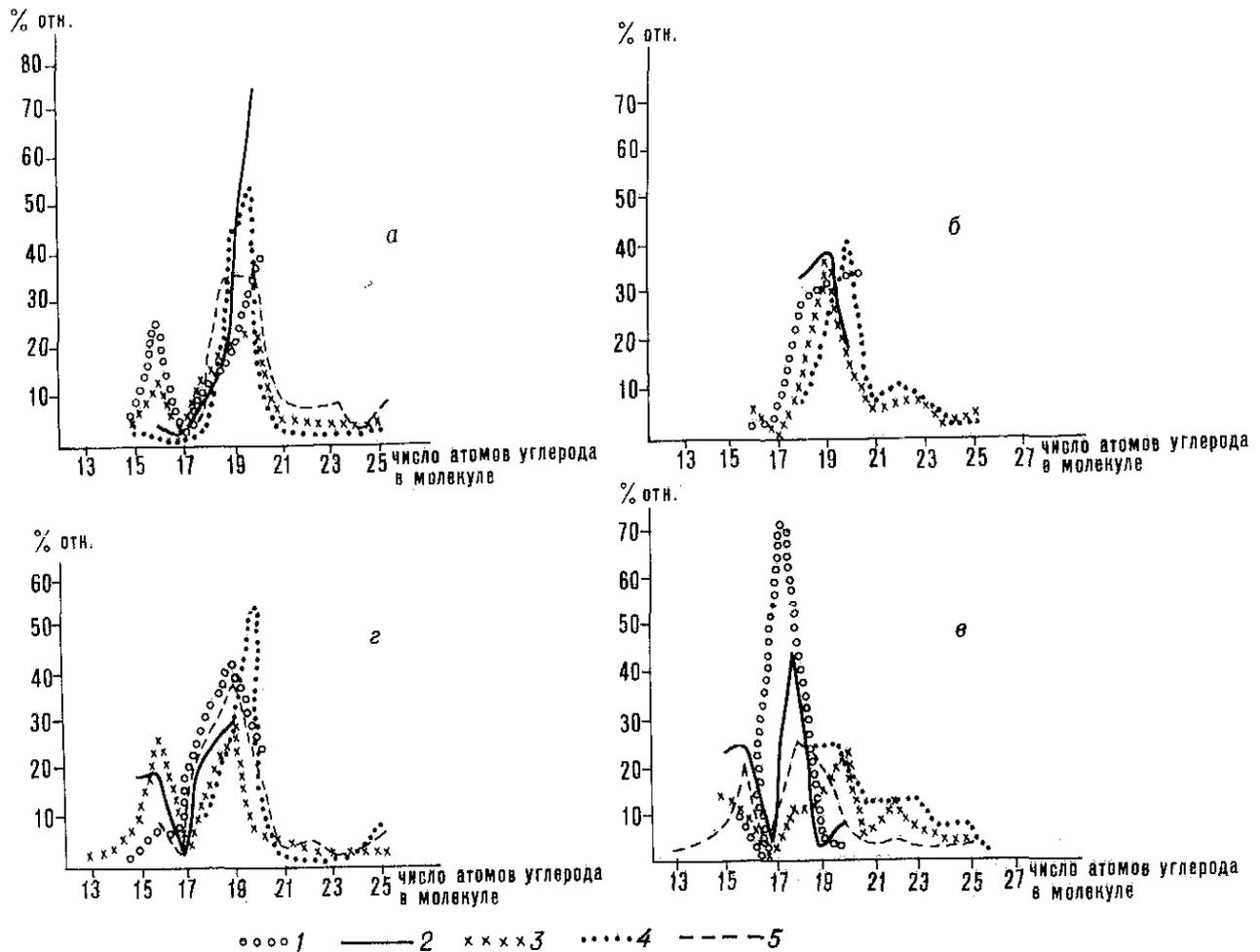


Рис. 6 Эволюция изопреноидных ОВ в процессе ступенчатого термолиза

1 – сланцы месторождения Ундора; 2 – сланцы месторождения Алексинац; 3 – сланцы месторождения Болтышское; 4 – сланцы месторождения Сузак; 5 – РОВ аргиллитов кумской свиты; а – исходный образец; б – после опыта 200°C ; в – после опыта 300°C ; г – после опыта 400°C

Как следует из табличных данных, наибольшая концентрация насыщенных УВ наблюдается в ХТБ при самой низкой температуре термолиза (150°C), то есть, в условиях, когда по сути дела происходит не новообразование ХТБ, а переход в подвижное состояние части изначально присутствовавшего ХБ, физически удерживаемого матрицей керогена. Как и в маслах исходного битумоида, в этом ХТБ наблюдается преобладание наиболее устойчивых метаново-нафтеновых УВ. При температуре 200°C количество метаново-нафтеновых УВ остается еще высоким. Начиная со ступени 250°C , количество метаново-нафтеновых УВ в ХТБ сланца месторождения Болтышское монотонно растет, достигая максимума при 400°C . В отличие от него доля метаново-нафтеновых УВ в ХТБ остальных изученных сланцев и аргиллитов кумской свиты меняется скачкообразно. Так, для ХТБ сланца месторождения Ундора максимальное количество метаново-нафтеновых УВ

зафиксировано при 400⁰С, для ХТБ сланцев месторождений Алексинац и Сузак при 300⁰С, а для ХТБ аргиллитов кумской свиты при 350⁰С.

Доля ароматических УВ в ХТБ с увеличением температуры термолитза меняется не монотонно, а скачкообразно. Наибольшее количество аренов в ХТБ зафиксировано при 300⁰С для сланца месторождения Ундора и аргиллитов кумской свиты (92,5% и 82,6%), для сланца месторождения Алесинац на ступени 250⁰С (58,2%), для сланца месторождения Сузак при 350⁰С (71,5%).

Методом ультрафиолетовой спектроскопии¹ в составе аренов были идентифицированы УВ нафталинового, фенантренового, хризенового, бензантраценового, бензфенатренового, пиренового, периленового и бензпиренового рядов. Общее содержание поликонденсированных ароматических ядер в исходных маслах невелико и составляет в процентах на сумму углеводородов для сланцев месторождения Ундора - 0.16, для сланца месторождения Сузак - 2.8, месторождения Болтышское - 0.16, Алексинац - 1.6, а для аргиллитов кумской свиты - 6.54 (в среднем не более 30% на всю ароматическую фракцию). Относительное распределение многорядных ароматических структур показывает, что во всех ХТБ наибольшая доля приходится на производные нафталина. Затем в порядке убывания идут фенантреновые, хризеновые, пиреновые, бензпиреновые и другие высококонденсированные ароматические структуры. Доля нафталиновых структур особенно резко увеличивается с ростом температурной ступени термолитза.

Насыщенная фракция ХБ и ХТБ была детально изучена методом газожидкостной хроматографии. В исходном битумоиде всех изученных образцов нафтеновые и изоалкановые УВ составляют основную массу, концентрация их колеблется от 52 до 82,2% (% на сумму насыщенных УВ). Наибольшее количество цикланов характерно для сланца месторождения Сузак (54,56 на сумму УВ), наименьшее – для сланца месторождения Алексинац (29,5 на сумму УВ). Среди цикланов ХБ в заметных количествах присутствуют характерные для слабопреобразованных разностей сапропелевого ОВ пента- и тетрациклические УВ состава C₂₇ – C₃₀.

С увеличением температуры термолитза количество цикланов и изоалканов снижается, но не монотонно, а скачкообразно. В составе цикланов, особенно на высоких ступенях термолитза, практически отсутствует полициклические нафтенны. В составе ХБ всех изученных образцов количество н-алканов невелико и колеблется от 13,13 до 42,97% (% на сумму насыщенных УВ). Наибольшее количество н-алканов (42,97%) наблюдается для ОВ

¹ Изучение аренов было выполнено И.Л. Соловьевой в лаборатории ВНИГРИ.

сорбомикстинитового типа (на сумму насыщенных УВ). С увеличением температуры термолитиза доля н-алканов в ХТБ растет, достигая максимума на ступени 400⁰С.

Изопреноидные УВ в составе ХБ составляют ничтожную долю (4,7% – 1,5% на сумму УВ). С увеличением температуры термолитиза доля изопреноидов падает. Наименьшее их количество зафиксировано на ступени 400⁰С. Наиболее резкое изменение изопреноидов наблюдается в ХБА сланца месторождения Сузак. Если в ХБ изопреноиды составляют 4,69%, то на ступени 400⁰С они практически отсутствуют (0,07%).

В составе н-алканов исходных битумоидов идентифицированы УВ с числом углеродных атомов от C₁₁₋₁₃ до C₃₅₋₃₇ (табл. 5; рис. 5, 6). Молекулярно-массовое распределение этих УВ показывает, что максимум в распределении н-алканов для изученных образцов находится в разных областях. Так, в ХБ сланца месторождения Сузак в наибольших концентрациях находятся УВ C₁₆ – C₂₁ (54,2% на сумму н-алканов), для сланцев месторождения Алексинац характерно два максимума: один в области C₁₇ – C₁₉ (21%), другой в области C_{25, 27, 29} (31,3%); для РОВ аргиллитов кумской свиты на долю УВ C₁₇ – C₂₃ приходится 65,25%; для сланца месторождения Болтышское максимум смещен в высокомолекулярную область (C_{23, 25} и особенно C₂₇ – 28,6%); для н-алканов месторождения Ундора характерно равномерное распределение с незначительным преобладанием УВ состава C₂₉, C₃₁ и C₃₃ (19,2%). Соотношение между УВ состава C₁₄₋₂₀/C₂₁₋₃₀ для сланца месторождений Ундора, Алексинец, Болтышское и РОВ кумской свиты меньше 1, для сланца месторождения Сузак это отношение немногим больше 1 (1,05). Все полученные н-алканы характеризуются повышенной долей УВ с нечетным числом атомов углерода в молекуле, особенно в высокомолекулярной области. Коэффициент нечетности в области C₂₃ – C₂₉ колеблется от 1,2 (РОВ аргиллитов кумской свиты) до 3,05 (ОВ сланца месторождения Алексинац).

Такое распределение н-алканов в ХБ сланцев и аргиллитах кумской свиты связано с различными вариациями микрокомпонентов в исходном ОВ.

С увеличением температуры термолитиза в составе нормальных алканов наблюдается:

- снижение дискретного характера кривой распределения н-алканов и постепенный переход на монотонное распределение. Если до ступени 250⁰С кривая еще дискретна, то, начиная со ступени 300⁰С, она имеет пологий вид.

- выравнивание коэффициента нечетности (K_{нч}) как в высокомолекулярной области, так и по всему ряду. Начиная со ступени 300⁰С K_{нч} для всех изученных образцов, кроме сланцев месторождения Болтышское, равен 1.

Изменение индивидуального состава нормальных и изопреноидных алканов в процессе ступенчатого термоллиза

Параметры	Исх.	Температура опыта °С					
		150	200	250	300	350	400
1	2	3	4	5	6	7	7
сланца месторождения Ундора							
\sum н-алканы до C ₁₅	1,8	0,0	0,0	0,0	0,4	0,3	0,2
\sum н-алканы C ₁₅ – C ₂₀	32,1	12,4	21,9	33,8	36,1	79,5	86,0
\sum н-алканы C ₂₁ – C ₃₀	47,9	95,8	67,7	56,6	47,6	16,6	12,0
\sum н-алканы C ₃₀	18,2	1,8	10,4	9,6	15,9	1,2	1,8
\sum H C ₁₅ -C ₂₀ /nC ₂₁ -nC ₈₀	0,67	0,14	0,32	0,60	0,76	4,8	7,16
Коэффициент нечетности по всему ряду в области C ₂₃ -C ₂₉	1,77	0,8	1,14	0,90	0,90	0,96	0,98
	2,02	0,83	1,08	0,80	0,90	1,04	0,92
$\frac{\sum \text{изопренанов}}{\sum \text{н-алканов}}$	0,12	0,06	0,04	0,13	0,08	0,07	0,12
Пристан/фитан	0,48	1,0	1,0	1,08	1,61	2,6	3,0
$K_i = \frac{\text{пристан} + \text{фитан}}{nC_{17} + nC_{18}}$	0,74	0,2	0,35	1,0	0,44	0,47	0,02
сланца месторождения Алексинац							
\sum н-алканы до C ₁₅	0,00	-	0,00	1,45	5,83	4,29	22,54
\sum н-алканы C ₁₅ – C ₂₀	28,22	-	59,12	30,09	47,52	26,86	52,81
\sum н-алканы C ₂₁ – C ₃₀	53,06	-	36,81	61,69	43,41	65,63	24,43
\sum н-алканы C ₃₀	18,57	-	4,07	6,74	3,29	3,22	0,22
\sum H C ₁₅ -C ₂₀ /nC ₂₁ -nC ₈₀	0,53	-	1,6	0,49	1,09	0,41	2,16
Коэффициент нечетности по всему ряду в области C ₂₃ -C ₂₉	2,05	-	1,22	1,09	0,05	1,06	1,00
	3,05	-	1,30	0,91	0,97	1,05	0,95
$\frac{\sum \text{изопренанов}}{\sum \text{н-алканов}}$	0,21	-	0,16	0,13	0,20	0,05	0,04
Пристан/фитан	0,24	-	2,29	2,58	2,76	1,36	0,25
$K_i = \frac{\text{пристан} + \text{фитан}}{nC_{17} + nC_{18}}$	1,15	-	0,25	0,65	0,46	0,15	0,11
сланца месторождения Сузак							
\sum н-алканы до C ₁₅	4,07	0,00	1,07	0,57	2,77	1,05	87,4
\sum н-алканы C ₁₅ – C ₂₀	46,74	11,21	32,08	44,79	44,825	68,70	67,60
\sum н-алканы C ₂₁ – C ₃₀	44,50	86,73	63,29	53,33	51,26	29,79	23,72
\sum н-алканы C ₃₀	4,74	2,43	3,57	1,21	1,19	0,48	0,00
\sum H C ₁₅ -C ₂₀ /nC ₂₁ -nC ₈₀	1,05	0,13	0,50	0,84	0,87	2,33	2,85
Коэффициент нечетности по всему ряду в области C ₂₃ -C ₂₉	2,3	1,03	1,06	1,1	1,02	0,95	0,97
	2,64	1,27	1,07	1,08	1,03	0,90	0,90
$\frac{\sum \text{изопренанов}}{\sum \text{н-алканов}}$	0,52	0,03	0,05	0,04	0,02	0,02	0,005
Пристан/фитан	0,78	0,36	0,57	0,87	1,14	1,26	2,00
$K_i = \frac{\text{пристан} + \text{фитан}}{nC_{17} + nC_{18}}$	2,12	0,71	0,32	0,11	0,25	0,03	0,006

1	2	3	4	5	6	7	8
сланца месторождения Болтышское							
\sum н-алканы до C_{15}	3,1	0,11	1,31	5,79	9,41	13,27	14,49
\sum н-алканы $C_{15} - C_{20}$	24,6	19,23	25,57	35,64	45,67	41,84	46,86
\sum н-алканы $C_{21} - C_{30}$	65,0	73,80	69,98	57,84	43,75	43,83	38,02
\sum н-алканы C_{30}	7,3	6,85	3,15	1,35	1,17	1,05	0,63
\sum $H C_{15}-C_{20}/nC_{21}-nC_{80}$	0,38	0,30	0,40	0,61	1,04	0,95	1,23
Коэффициент нечетности по всему ряду в области $C_{23}-C_{29}$	1,5	1,3	1,14	1,1	1,1	1,2	1,1
	1,5	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	1,2
$\frac{\sum \text{изопренанов}}{\sum \text{н-алканов}}$	0,04	0,06	0,1	0,12	0,2	0,1	0,04
Пристан/фитан	0,9	2,3	1,8	4,4	5,4	0,8	3,3
$K_i = \frac{\text{пристан} + \text{фитан}}{nC_{17} + nC_{18}}$	0,47	0,5	0,4	0,3	0,3	0,1	0,9
РОВ аргиллитов кумской свиты							
\sum н-алканы до C_{15}	0,0			0,47	4,18	15,93	23,28
\sum н-алканы $C_{15} - C_{20}$	42,84			27,27	46,50	56,22	50,74
\sum н-алканы $C_{21} - C_{30}$	54,66			69,24	48,35	27,72	25,63
\sum н-алканы C_{30}	2,5			3,02	0,97	0,14	0,39
\sum $H C_{15}-C_{20}/nC_{21}-nC_{80}$	0,78			0,40	0,96	2,03	1,98
Коэффициент нечетности по всему ряду в области $C_{23}-C_{29}$	1,2			1,1	1,1	1,0	1,0
	1,2			1,1	1,1	1,0	1,0
$\frac{\sum \text{изопренанов}}{\sum \text{н-алканов}}$	0,2			0,05	0,1	0,1	0,1
Пристан/фитан	1,1			0,73	2,3	2,6	2,9
$K_i = \frac{\text{пристан} + \text{фитан}}{nC_{17} + nC_{18}}$	0,9			0,23	0,2	0,1	0,1

- расширение низших пределов ряда идентификаций н-алканов. Увеличение УВ с числом углеродных атомов до C_{15} . Наибольшее относительное содержание этих УВ зафиксировано в сланце месторождений Алексинац и Болтышское (22,9% и 14,5%) и в аргиллитах кумской свиты (23,3%), наименьшее – в сланцах месторождения Ундора (0,2%).

- в условиях наиболее высокотемпературного режима происходит увеличение концентрации среднемолекулярных УВ ($C_{15} - C_{20}$). Для всех изученных образцов наблюдается рост этих УВ от одной температурной ступени к другой, с максимумом в области 350 – 400⁰С. (Для ХТБ сланца месторождения Ундора количество среднемолекулярных УВ от ступени 300⁰С к ступени 350⁰С увеличилось в 2,5 раза, для сузакских сланцев – 1,5 раза, а для болтышских сланцев и РОВ аргиллитов кумской свиты в 1,2 раза, для сланца месторождения Алексинац наибольшее количество УВ $C_{15} - C_{20}$

отмечалось на ступенях 200, 300 и 400⁰С). В области высокомолекулярных алканов наблюдается резкое и последовательное снижение доли УВ C₂₁ – C₃₀. Н-алканы выше C₃₀, начиная со ступени 400⁰С, практически отсутствуют.

Отношение н-C₁₅-н-C₂₀/н-C₂₁-н-C₃₀ меняется от значений меньше единицы к значению больше единицы.

Наибольший интерес представляет изучение вариаций состава изопреноидных УВ в процессе катагенеза, поскольку ряд параметров, основанных на соотношениях между ними (в первую очередь пристан/фитан), рядом исследователей [Гончаров, Лебедева, 1984; Ильинский, Водолазский, 1983; Соболев, Степина, Васильева, 1984] рассматривается в качестве генетических показателей, характеризующих тип ОВ и преобразование его в зоне диагенеза, и слабо зависят от катагенеза (рис. 6).

Изопреноидные алканы идентифицированы в области C₁₃ – C₂₅. в составе исходного битумоида в небольших концентрациях находится пристан и фитан с преобладанием последнего. Исключение составляет ХБ аргиллитов кумской свиты, в котором пристан и фитан находятся в одинаковом количестве (пристан/фитан =1,1).

По мере повышения температуры термолиза среди изопреноидных УВ:

- максимум в распределении изопреноидов падает на пристан и фитан при низких температурах и на средне- и низкомолекулярных УВ при высоких температурах термолиза.

- генерация пристана на всех ступенях термолиза до ступени 350⁰С обгоняет генерацию фитана. Вследствие этого параметр пристан/фитан растет (от 1,0 до 2,6 для ОВ месторождения Ундора; от 0,7 до 2,6 для РОВ кумской свиты; от 2,3 до 2,8 для сланца Алексинац; от 0,36 до 1,3 для сланца Сузак и от 2,3 до 8,0 для сланца месторождения Болтышское). Для ОВ сланцев месторождений Алексинац и Болтышское при температуре 400⁰С генерация фитана начинает преобладать над генерацией пристана (пристан/фитан падает до 0,25 и 3,3 соответственно). Для остальных изученных образцов отношение пристан/фитан на ступени 400⁰С продолжает расти.

Варьируют в процессе термолиза и другие генетические показатели (табл. 5). Так, отношение \sum изопреноидов/ \sum н-алканов уменьшается для сланцев Сузак, Алексинац и Болтышское, в то же время для сланца Ундора и РОВ кумской свиты это отношение практически не меняется.

Коэффициент K_i меняется для изученных образцов неодинаково: в ХТБ сланцев Ундора, Алексинац K_i растет до ступени 250⁰С, а затем снижается; в ХТБ сланцев Сузак и

аргиллитов кумской свиты уменьшается, а в ХТБ сланца месторождения Болтышское – уменьшается до ступени 350⁰С, а затем со ступени 400⁰С растет.

Характер изменения в процессе ступенчатого термолиза тех параметров состава остаточного НОВ, ХТБ и его фракций, эволюция которых в условиях природного катагенеза твердо установлена (углепетрографические и рентгеноструктурные характеристики, элементный и химико-вещественный состав НОВ, элементный и групповой состав ХБ) подтверждает, что лабораторный ступенчатый термолиз является достаточно приближенной моделью природного катагенеза. Действительно, как показано на рис. 2 и 3, кривые эволюции ХТБ и группового состава в процессе ступенчатого термолиза сланца месторождения Ундора (из отложений волжского яруса, аналога баженовской свиты) и тех же параметров в процессе природного катагенеза ОВ баженовской свиты [Неручева и др., 1986] обнаруживают заметное сходство даже в деталях – наличие на кривых резкого перегиба, относящегося к одной и той же зоне R⁰. Точно так же плавному нарастанию генерации продуктов термолиза Ров из аргиллитов кумской свиты соответствует такое же плавное нарастание генерации УВ на кривой, отражающей зависимость генерации битумоидов от уровня катагенеза того же ОВ в природных условиях [Неручев и др., 1986].

Эти обстоятельства дают основание считать, что наблюдаемые в процессе термолиза изменения индивидуального состава н-алканов, изопреноидов также соответствуют характеру изменения этих параметров в процессе природного катагенеза.

Литература

- Гончаров И.В., Лебедева Л.Н.* О катагенезе нефтей // *Геохимия*, 1984, №12. С. 1873–1881.
- Ильинская В.В., Водолазский Н.Н.* Соотношение пристана и фитина – критерий генетических связей углеводов нефтей и органического вещества пород // *Тр. ВНИГРИ*, 1983, вып. 246. С. 153–163.
- Неручев С.Г., Rogozina Е.А., Зеличенко И.А. и др.* Нефтегазообразование в отложениях доманикового типа. Л., Недра, 1986, 347 с.
- Соболев В.С., Степина Л.Ф., Васильева В.Ф.* Геологическая информативность параметров индивидуального состава нефтей в связи с их геохимической классификацией // *Актуальные вопросы геохимии нефти и газа. Тр. ВНИГРИ*, Л., 1984. С. 26 – 40.
- Тиссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти. М., Мир, 1981, 497 с.
- Успенский В.А., Радченко О.А., Яровая Н.Ф.* О количественном определении нефтематеринского потенциала пород // *Геология нефти и газа*, 1979, №4. С. 40 – 45.

Шиманский В.К., Хотынцева Л.И., Шапиро А.И. и др. Особенности структуры керогена сланцев месторождения Ундора по результатам ступенчатого термолиза. Тезисы докладов на III Всесоюзн. совещании Геохимия горючих сланцев. Таллинн, 1982. С. 204 – 205.

Переработанный вариант статьи, опубликованной в сборнике научных трудов «Исследование нефтегазогенерационных характеристик органического вещества пород термическими методами». Л.: ВНИГРИ, 1988. С. 23-47.