

УДК 665.658.6

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ – ПИРИТА И ГЕМАТИТА НА ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОМАНИКОВОЙ ПОРОДЫ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

© 2019 г. Г. П. Каюкова<sup>1,2,\*</sup>, А. Н. Михайлова<sup>1</sup>, И. П. Косачев<sup>1</sup>, А. А. Ескин<sup>2</sup>, В. И. Морозов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

\*E-mail: kayukova@iopc.ru

Поступила в редакцию 18.01.2018 г.

После доработки 20.07.2018 г.

Принята к публикации 26.07.2018 г.

Исучено влияние природных минералов – пирита и гематита, в качестве катализаторов, на эффективность деструкции органического вещества доманиковой породы, богатой органическим веществом, при температуре 300°C в парогазовой углекислотной среде. По сравнению с исходной породой и контрольным опытом, присутствие в реакционной системе природных катализаторов приводит к увеличению в породе подвижных углеводородов (УВ) и выходу экстрактов, в составе которых увеличено содержание насыщенных УВ: в опыте с пиритом в 12 раз, с гематитом – в 16 раз, при снижении в два раза содержания асфальтенов. Протекание процессов деструкции высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых компонентов и нерастворимого керогена приводит к новообразованию низкомолекулярных *n*-алканов и структурированию асфальтенов в направлении увеличения степени их карбонизации с последующим образованием нерастворимых веществ типа карбено-карбонидов, присутствующих в продуктах опытов в виде новой твердой дисперсной фазы. Выявлены отличительные особенности структурного состава асфальтенов и карбено-карбонидов. Близкий состав продуктов гидротермально-каталитических опытов дает основание полагать, что пирит и гематит в гидротермальных условиях проявляют близкие каталитические свойства.

**Ключевые слова:** доманиковая порода, органическое вещество, состав, углеводороды, кероген, гидротермальные и каталитические превращения, пирит, гематит.

**DOI:** 10.1134/S0028242119010088

Необходимость прироста запасов углеводородного сырья на фоне снижения большей части активных запасов нефти обращает все большее внимание научного нефтяного мира в сторону изучения нетрадиционных источников УВ, к которым относятся плотные слабоизученные низкопроницаемые породы доманиковых отложений, обогащенные органическим веществом (ОВ) [1–3]. На территории Татарстана доманиковые отложения сложены битуминозными и кремнисто-карбонатными породами с незначительной примесью глинистого материала [4]. Отличительной особенностью данных пород является наличие в их составе нерастворимого ОВ – керогена, представляющего собой природный геополимер [5, 6], образующий тесную геохимическую связь с металлами [7]. Большое содержание микроэлементов находится как в керогене, так и в вмещающих его породах [8–10]. Присутствие “биогенных” элементов, таких, как Ni, V, Ti, Fe, Al, обусловлено в основном исходным ОВ, а содержание микроэлементов, таких как Fe, Cu, Mn, Mg, V и Na, в

значительной степени определяется обогащенностью данными металлами вмещающих горных пород. Низкие темпы терригенной седиментации при формировании доманиковых отложений определяют высокое содержание в них пирита (FeS<sub>2</sub>) [11] – природного минерала, наиболее распространенного из группы сульфидных минералов, образующегося при эндогенных и экзогенных процессах и практически повсеместно присутствующего в гидротермальных образованиях и вмещающих их породах. При высокотемпературном воздействии в кислородсодержащей среде пирит переходит в гематит (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – минерал железа, чаще всего встречающийся как контактово-метаморфический минерал вместе с магнетитом [12]. В качестве тонкодисперсной примеси гематит рассеян во многих осадочных горных породах и глинах, являясь причиной их красной и розово-красной окраски [4]. Поскольку кероген прочно связан внутри породы и превращается в УВ только под действием температур свыше 100°C, то при

освоении высокоуглеродистых битуминозных пластов предусматривается применение тепловых технологий [13, 14], и, следовательно, при тепловом воздействии на породу, металлы могут выступать в роли катализаторов синтеза УВ, образующихся при деструкции матрицы керогена. На сегодняшний день известны работы по применению железосодержащих катализаторов на основе природных соединений, в частности, гематита, в качестве высокоактивного гетерогенного катализатора в процессах каталитического гидрокрекинга для снижения вязкости тяжелой нефти и повышения эффективности ее добычи и переработки [15–21]. В связи с этим представлялось важным оценить влияние данных минералов на интенсификацию процесса нефтеизвлечения из доманиковых формаций.

Цель настоящей работы – оценка влияния природных железосодержащих минералов – пирита и гематита на степень конверсии ОВ и эффективность извлечения подвижных УВ из высокоуглеродистой доманиковой породы в гидротермальных процессах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили образцы породы из доманиковых мендым-семилукских отложений Березовской площади Ромашкинского месторождения, отобранной из интервала глубин 1718.5–1724.5 м; продукты гидротермальных и гидротермально-каталитических преобразований ОВ данной доманиковой породы, а также природные минералы – пирит ( $\text{FeS}_2$ ) и гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Опыты, моделирующие гидротермально-каталитическое воздействие на образцы доманиковой породы проведены в автоклаве емкостью 1 л при  $300^\circ\text{C}$  в углекислотной среде при добавлении воды в реакционную систему в количестве 30% по отношению к весу взятой навески породы. Пирит (гематит) вводили в реакционную систему в расчете 2% на битуминозную породу. Начальное давление  $\text{CO}_2$  в системе составляло 1 МПа, при указанной температуре давление парогазовой смеси поднималось до 6.4 МПа.

Создание углекислотной среды обусловлено способностью  $\text{CO}_2$  вытеснять из низкопроницаемых пород тяжелые УВ, вследствие увеличения открытой их пористости и увеличения подвижности извлекаемых УВ. Эффективность применения  $\text{CO}_2$  для повышения нефтеотдачи пластов доказана не только экспериментальными и теоретическими исследованиями, но и результатами промышленных испытаний [22, 23].

Использовали гематит, содержащий, по данным элементного анализа, 41% железа и 58% кремния с примесями некоторых других минералов: алюминия, серы, калия, кальция, марганца,

цинка, меди и стронция, а также пирит, содержащий 51.9% железа и 47.2% общей серы с примесью Са (0.79%) и Ni (0.09%). Продолжительность эксперимента – 5 ч. Параллельно проводили опыт без катализатора при неизменных прочих условиях.

Продукты опытов исследовали с применением комплекса физико-химических методов. Минеральный состав породы исследован методом рентгеноструктурного анализа на порошковом дифрактометре ShimadzuXRD-7000S.

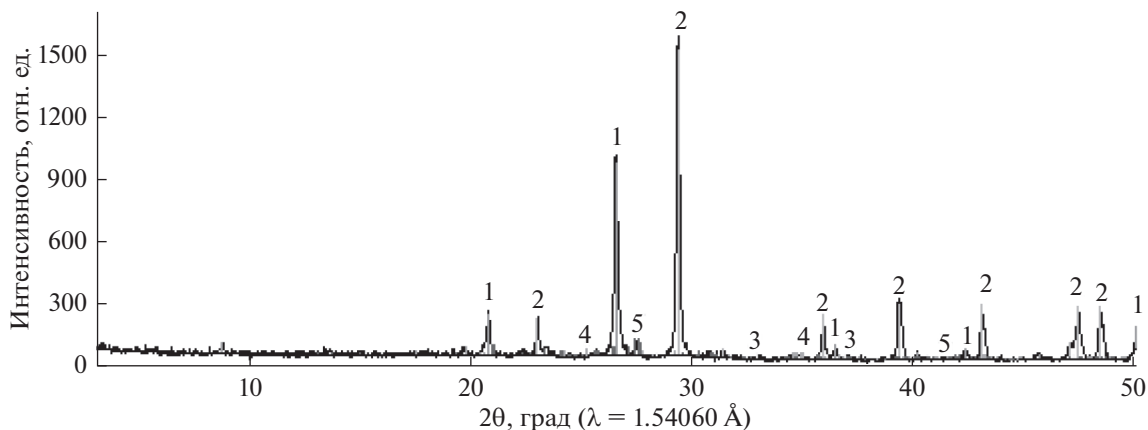
Содержание ОВ в образцах породы определяли методом термического анализа [24, 25] на приборе синхронного термического анализа STA 443 F3 Jupiter (Netzsch, Германия). Условия измерений: окислительная среда (воздух), скорость нагрева –  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Температурный диапазон – от 20 до  $1000^\circ\text{C}$ . Обработка кривых ТГ-ДТА проведена на компьютере с использованием штатного программного обеспечения Netzsch Proteus Thermal Analysis.

Потери массы образцов при термическом анализе происходят в несколько этапов. Содержание ОВ в образцах пород оценивали по убыли их массы в интервале температур  $200\text{--}600^\circ\text{C}$ , поскольку потеря массы до  $200^\circ\text{C}$  происходит в основном при удалении физически адсорбированной воды и легколетучих УВ, а уменьшение массы при температуре выше  $600^\circ\text{C}$  связано с разложением кальцита и сидерита [24, 26, 27].

Экстракцию образцов породы до и после опытов проводили в аппарате Сокслета смесью органических растворителей, состоящей из хлороформа, толуола и изопропанола, взятых в равных соотношениях.

Экстракты из пород до и после гидротермальных опытов разделяли согласно ГОСТ 32269–2013, являющегося аналогом широко используемого за рубежом “SARA” анализа, на четыре фракции: насыщенные УВ, ароматические соединения, смолы и асфальтены. Асфальтены осаждали из исходных продуктов в 40-кратном количестве алифатического растворителя – *n*-гексана. Далее из мальтенов методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии с использованием в качестве адсорбента оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), прокаленного при  $425^\circ\text{C}$ , выделяли насыщенные УВ путем их элюирования с адсорбента гексаном, ароматические соединения – толуолом, а смолы вытесняли с адсорбента смесью бензола и изопропилового спирта, взятых в равных соотношениях.

Структурно-групповой состав продуктов опытов определяли методом ИК Фурье-спектроскопии. ИК-спектры снимали на ИК спектрофотометре Vector 22 (Bruker) в диапазоне  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  в лаборатории молекулярной спектроскопии ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН. Для оценки изменений в



**Рис. 1.** Дифрактограмма образца породы из интервала глубин 1718.5–1724.5 м доманиковых отложений Березовской площади Ромашкинского месторождения: 1 – кварц; 2 – кальцит; 3 – пирит; 4 – мусковит; 5 – микроклин.

структурно-групповом составе исследованных продуктов использовали спектральные коэффициенты, определяемые как отношения величин оптической плотности в максимумах соответствующих полос поглощения:  $C_1 = D_{1600}/D_{720}$  (ароматичности);  $C_2 = D_{1710}/D_{1465}$  (окисленности);  $C_3 = D_{1380}/D_{1465}$  (разветвленности);  $C_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$  (парафинистости);  $C_5 = D_{1030}/D_{1465}$  (осерненности) [28].

Анализ углеводородного состава насыщенных фракций проводили методом высокоэффективной газовой хроматографии [29] на газовом хроматографе “Кристалл 2000М” в режиме линейного программирования от 100 до 300°C: в диапазоне от 50 до 150°C со скоростью подъема температуры 10°C мин и 3°C мин от 150 до 300°C. Использовали капиллярную колонку длиной 25 м, диаметров 0.2 мм с неподвижной фазой PE-XLB (0.33 мкм). Температура испарителя – 300°C, температура детектора – 250°C. В качестве газа-носителя использовали гелий.

ЭПР-спектры асфальтенов снимали при комнатной температуре на ЭПР-спектрометре SE/X-2544 фирмы “RadioPAN”. Определяли содержание стабильных свободных радикалов ( $R^*$ ) по амплитуде одиночной линии в центре спектра ЭПР, скорректированной по ширине линии, а также содержание четырехвалентного ванадия ( $V^{4+}$ ), входящего в состав ванадилпорфириновых комплексов, по амплитуде наиболее интенсивной линии, находящейся рядом с одиночной линией свободного радикала в области более слабого магнитного поля. Полученные значения интенсивностей соответствующих линий в спектрах ЭПР нормировали на массу использованной навески, получая значения содержаний  $R^*$  и  $V^{4+}$  в относительных единицах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеноструктурного анализа образец исходной породы из интервала глубин 1718.5–1724.5 (м.в. 4.00–4.09 м) доманиковых отложений Березовской площади Ромашкинского месторождения содержит 57.0% кальцита, 26.3% кварца, 10.7% микроклин, и 8.3% мусковита (минерала из группы слоистых силикатов). В породе присутствует примесь пирита в количестве 0.8% (рис. 1).

По данным термического анализа образцы пород до и после гидротермального (контрольного опыта) и каталитических опытов характеризуются различными потерями масс в интервале температур 20–1000°C (табл. 1). Как было сказано выше, содержание ОВ в породах оценивали по убыли массы пород в интервале температур 200–600°C, так как при температурах ниже 200°C и выше 600°C, в основном происходят термические эффекты, связанные с превращением природных минералов, входящих в состав исследованной породы [24]. Уменьшение массы пород в температурном интервале 200–400°C ( $\Delta m_1$ ) обусловлено главным образом окислением свободных УВ, находящихся в породе, а в интервале температур 400–600°C ( $\Delta m_2$ ) – окислением высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых компонентов и нерастворимого керогена, структура которого разрушается лишь при термическом воздействии. Изменения во фракционном составе ОВ оценивали по изменению значений показателя  $F = \Delta m_1(200–400^\circ\text{C})/\Delta m_2(400–600^\circ\text{C})$  [27].

Содержание ОВ в исходной доманиковой породе составляет 13.80%. Большая часть потерь массы образца породы (11.12%) происходит в интервале температур 400–600°C, свидетельствуя о низком содержании в ней свободных УВ. Содержание ОВ в породе после контрольного гидротермального опыта снижается незначительно, но по-

**Таблица 1.** Данные термического анализа образца породы из доманиковых отложений Березовской площади Ромашкинского месторождения до и после гидротермальных опытов с природными катализаторами

Объект, номер образца	Потери массы породы в интервалах температур от 20 до 1000°C, мас. %						
	20–200	200–400	400–600	600–800	800–1000	$\Delta m$ (200–600°C)	$F^*$
Исходная порода							
1	0.34	2.68	11.12	12.53	10.47	13.80	0.24
1*	0.37	1.68	10.89	14.33	9.20	12.57	0.15
Порода после гидротермального (контрольного) опыта $T$ 300°C, $P$ 6.2 МПа							
2	0.49	2.71	10.96	14.84	12.06	13.67	0.25
2*	0.34	1.91	9.26	15.46	8.93	11.17	0.21
Порода после опыта $T$ 300°C, $P$ 6.4 МПа, катализатор $\text{FeS}_2$							
3	0.59	2.68	11.58	11.15	12.95	14.26	0.23
3*	0.61	1.43	8.68	12.10	15.97	10.11	0.16
Порода после опыта $T$ 300°C, $P$ 6.4 МПа, катализатор $\text{Fe}_2\text{O}_3$							
4	0.65	2.53	9.86	14.34	7.38	12.39	0.26
4*	0.57	1.41	8.20	12.30	12.16	9.61	0.17
Природные минералы – пирит и гематит							
$\text{FeS}_2$	0.23	0.49	13.44	17.41	0.60	13.93	0.04
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.22	0.31	0.03	0.05	0.05	0.34	10.33

\* Порода после экстракции органическими растворителями;

\*\*  $F = \Delta m_1(200-400^\circ\text{C})/\Delta m_2(200-600^\circ\text{C})$ .

сле экстракции свободных УВ из породы изменения более значительные. Особенно заметно снижение содержания ОВ в образцах пород после каталитических опытов и последующей их экстракции. Это указывает на то, что гидротермально-каталитическое воздействие ослабляет как адсорбционные связи ОВ с породой, так и межмолекулярные связи в структуре керогена и смолисто-асфальтеновых битуминозных компонентов, способствуя протеканию процессов деструкции с образованием свободных УВ и более полному их извлечению из породы.

Так, содержание ОВ в породе в опыте с гематитом снижается с 13.80 до 12.39%, а с пиритом, напротив, возрастает до 14.95%. Однако после экстракции образцов пород, подвергнутых гидротермально-каталитической обработке, содержание в них органики, по сравнению с исходной породой, снижается до 9.61 и 10.11%, соответственно. Близкие значения данных величин дает основание полагать, что пирит и гематит проявляют в условиях экспериментальных опытов близкие каталитические свойства. Обращает на себя внимание увеличение содержания ОВ в породе после опыта с пиритом. Это, по-видимому, связано с фазовыми переходами пирита в процессе термического анализа в воздушной среде до гематита. Согласно данным работы [12] пирит в температурном интервале 350–750°C легко окисляется до гематита через промежуточную стадию образования магнетита по следующей реакции:  $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 =$

$= 8\text{SO}_2\uparrow + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  с образованием газообразных соединений серы.

В табл. 1 приведены также данные термического анализа чистых пирита и гематита, которые показывают, что в отличие от гематита, в пирите наблюдаются заметные потери массы в интервале температур 400–600°C и 600–800°C (табл. 1), что может оказывать влияние на общее содержание ОВ в породе. Гематит более устойчив в термических и окислительных процессах. Более того, он показал себя, как эффективный катализатор при конверсии высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти, о чем было указано выше [16, 18, 19]. Следует отметить, что применение катализаторов, тем не менее, не позволило в данных условиях эксперимента разрушить структуру керогена, а также провести деструкцию высокомолекулярных битуминозных компонентов, в полной мере, так как по данным термического анализа полученные результаты каталитических опытов не так существенно отличаются от контрольного гидротермального опыта (табл. 1).

Тем не менее, как следует из данных табл. 2, выход экстрактов (жидких продуктов) из образцов доманиковой породы с Березовской площади после гидротермально-каталитической обработки увеличивается, по сравнению с исходной породой и контрольным опытом, а их состав характеризуется большим содержанием насыщенных углеводородов, то есть из породы извлекается

**Таблица 2.** Групповой состав экстрактов из образцов доманиковой породы до и после гидротермально-каталитических опытов при температуре 300°C в углекислотной среде

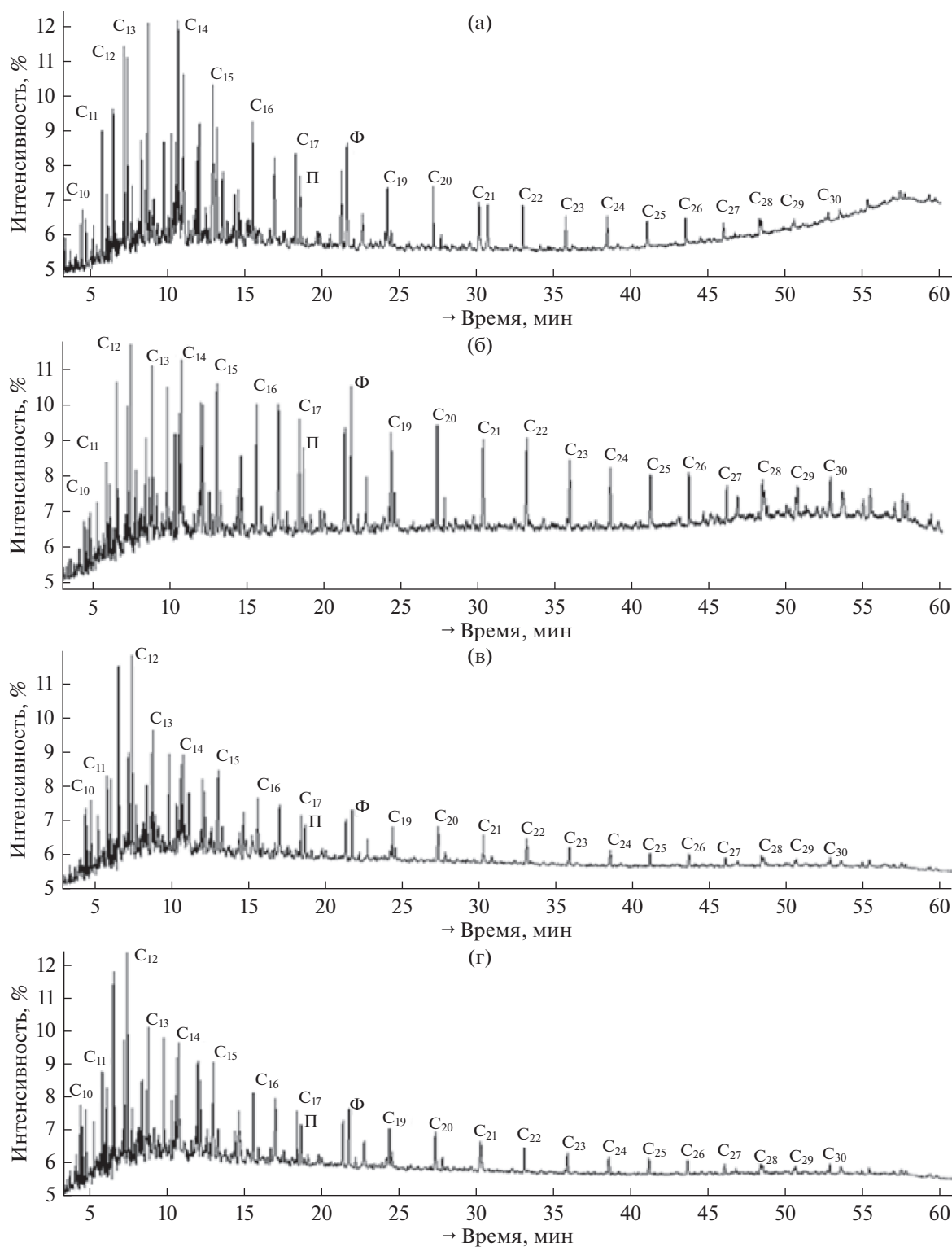
№ образца	Выход экстракта, мас. %	Групповой состав, мас. %				
		углеводороды		смолы	асфальтены	карбены и карбоиды
		насыщенные	ароматические			
Исходная порода						
1	0.60	2.46	21.31	18.03	58.20	–
Порода после контрольного опыта $T 300^{\circ}\text{C}$ , $P 6.2$ МПа без катализатора						
2	3.50	13.59	25.94	15.66	39.10	5.71
Порода после опыта $T 300^{\circ}\text{C}$ , $P 6.4$ МПа, пирит $\text{FeS}_2$						
3	4.01	30.19	22.80	20.77	24.28	1.96
Порода после опыта $T 300^{\circ}\text{C}$ , $P 6.4$ МПа, гематит $\text{Fe}_2\text{O}_3$						
4	4.45	42.40	19.49	17.26	18.29	2.56

нефть более легкого состава. Так, если выход экстракта из образца исходной породы составляет всего 0.60%, то после контрольного гидротермального опыта при температуре 300°C, увеличивается почти в 6 раз – до 3.5%. Использование в качестве катализатора пирита позволило увеличить выход экстракта до 4%, а гематита – до 4.5%. Наблюдаются различия и в групповом составе экстрактов. Экстракт из исходного образца породы отличается высоким содержанием асфальтенов (58.20%) и крайне низким содержанием насыщенных углеводородов (2.46%). Содержание насыщенных УВ в контрольном гидротермальном опыте, по сравнению с исходной породой, увеличивается до 13.59% при заметном снижении асфальтенов (до 39.10%). В присутствии пирита в аналогичных условиях проведения опыта содержание насыщенных УВ увеличивается до 30.19% (табл. 2), а в присутствии гематита – до 42.40%, вследствие более интенсивного протекания процессов деструкции ОВ с образованием углеводородов. По сравнению с исходным экстрактом, в опыте с пиритом содержание асфальтенов снижается до 24.3%, а с гематитом – до 18.3%. Содержание смол и ароматических соединений меняется в небольших пределах. Данные группового состава дают основание полагать, что потери массы образцов по данным термического анализа в температурном интервале 400–600°C (табл. 1) связаны не только с деструкцией керогена, но, возможно, в большей степени, с деструкцией асфальтенов. На наличие процессов деструкции асфальтенов и керогена указывает присутствие в продуктах гидротермального и каталитических опытов новой твердой дисперсной фазы в виде нерастворимых высокоуглеродистых веществ типа карбенов и карбоидов. В работе [30] на примере образцов пород из доманиковых отложений Сармановской площади Ромашкинского месторождения показано, что образование подобных структур воз-

можно как в результате деструкции алкильных заместителей в структуре асфальтенов, так и в результате разложения полимерной структуры керогена с образованием крупных фрагментов типа асфальтенов и карбено-карбоидов, лишенных алкильных заместителей. В присутствии железосодержащих катализаторов, в частности гематита, в гидротермальных процессах протекают реакции и уплотнения с образованием кокса [18, 31, 32], который может оставаться в породе, из-за недостаточного содержания атомарного водорода в реакционной системе, необходимого для гидрирования образующихся активных радикалов в процессах деструкции высокомолекулярных компонентов нефти и керогена.

При исследовании методом газовой хроматографии [29] индивидуального углеводородного состава выделенных насыщенных фракций из экстрактов (рис. 2) показано, что по сравнению с исходным экстрактом, в составе экстракта контрольного опыта увеличено содержание высокомолекулярных *n*-алканов состава  $\text{C}_{22}$ – $\text{C}_{30}$ , относительно их низкомолекулярных гомологов состава  $\text{C}_{11}$ – $\text{C}_{21}$ . Увеличение доли тяжелых *n*-алканов, происходит, по-видимому, за счет их десорбции с породы под воздействием гидротермальных факторов. Это приводит к снижению величины отношения  $n$ -( $\text{C}_{11}$ – $\text{C}_{21}$ )/ $n$ -( $\text{C}_{22}$ – $\text{C}_{30}$ ) с 5.29 до 2.74 в продуктах контрольного опыта, по сравнению с исходным экстрактом. Увеличение величины отношения  $n$ - $\text{C}_{27}$ / $n$ - $\text{C}_{17}$  в продуктах контрольного опыта, по сравнению с исходным экстрактом, с 0.20 до 0.33 подтверждает извлечение из породы высокомолекулярных *n*-алканов.

Применение катализаторов приводит к снижению в продуктах опытов количества высокомолекулярных *n*-алканов, вследствие деструкции связей углерод–углерод и углерод–гетероатом с образованием их более низкомолекулярных го-



**Рис. 2.** Хроматограммы насыщенных фракций экстрактов из доманиковой породы Березовской площади: а) исходная порода; б) контрольный опыт, 300°C; в) каталитический опыт, 300°C, катализатор FeS<sub>2</sub>; г) каталитический опыт, 300°C, катализатор Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Таблица 3.** Значения геохимических коэффициентов по данным ГХ-анализа

Объект*	П/Ф	П/н-С <sub>17</sub>	Ф/н-С <sub>18</sub>	С <sub>27</sub> /С <sub>17</sub>	$\frac{\Sigma(C_{27}-C_{31})}{\Sigma(C_{15}-C_{19})}$	$\frac{\Sigma(C_{11}-C_{21})}{\Sigma(C_{22}-C_{30})}$	2С <sub>29</sub> /С <sub>28</sub> + С <sub>30</sub>
Березовская площадь, исходный экстракт							
1	0.62	0.71	1.36	0.20	0.11	5.29	0.77
Экстракты из породы после гидротермально-каталитических опытов							
2	0.58	0.76	1.39	0.33	0.26	2.74	0.70
3	0.68	0.79	1.26	0.19	0.14	14.40	0.99
4	0.73	0.75	1.19	0.18	0.12	12.82	0.72

\*1 – Исходная порода; 2 – контрольный опыт, 300°C; 3 – каталитический опыт, 300°C, катализатор FeS<sub>2</sub>; 4 – каталитический опыт, 300°C, катализатор Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

мологов, вследствие чего максимум концентрации сдвигается в область *n*-алкана С<sub>12</sub>, что находит свое отражение в значениях хроматографических показателей (табл. 3). Так, по сравнению с контрольным опытом, в продуктах каталитических опытов, величина отношения  $n-(C_{11}-C_{21})/n-(C_{22}-C_{30})$  увеличивается: в опыте с пиритом с 2.74 до 14.40, а с гематитом – до 12.82 (почти в пять раз). Значения показателя Ф/н-С<sub>18</sub>, характеризующего степень зрелости ОВ, в продуктах опытов снижается, что свидетельствует об увеличении содержания *n*-С<sub>18</sub> по сравнению с содержанием изопреноидногоалкана – фитана (С<sub>20</sub>). Значения показателя П/н-С<sub>17</sub> практически сохраняются без изменений. Значение генетического показателя пристан/фитан (П/Ф), характеризующего состав исходной биомассы, для всех исследованных продуктов опытов сохраняется в пределах 0.6–0.7, подтверждая их генетическое единство.

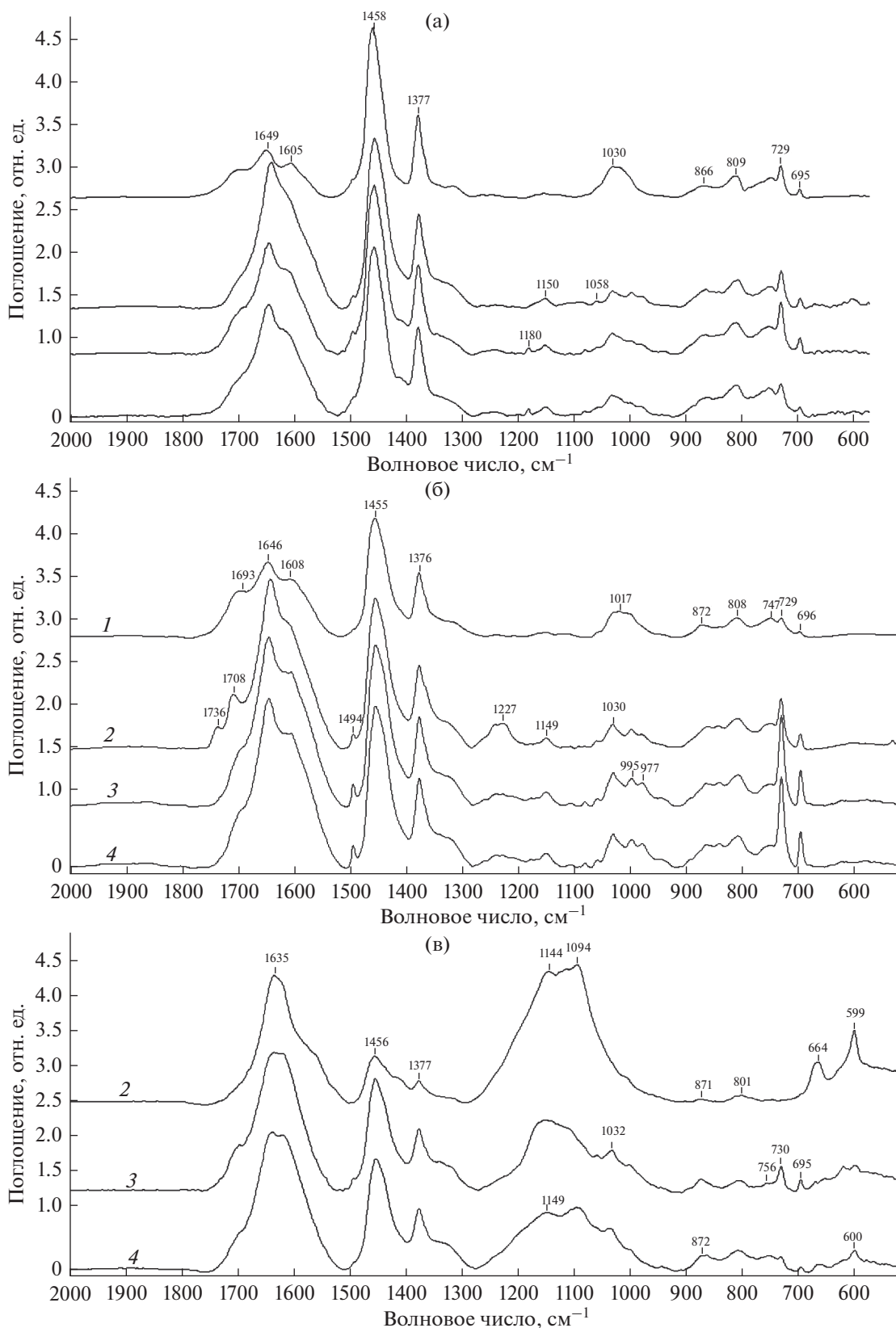
Судя по ИК-спектрам в экстрактах из образцов пород (рис. 3а) после воздействия на них гидротермально-каталитических факторов увеличивается содержание ароматических соединений, о чем указывает более высокая интенсивность полосы поглощения ароматических соединений (1600 см<sup>-1</sup>). В спектрах асфальтенов (рис. 3б) после опытов можно отметить также заметное возрастание интенсивности ароматического триплета в области 880–730 см<sup>-1</sup>. Относительная интенсивность полосы поглощения 1030 см<sup>-1</sup>, соответствующей содержанию сульфоксидных SO-групп, максимальна в спектре исходного экстракта и минимальна для продукта опыта с гематитом, по видимому, вследствие более интенсивного протекания деструктивных процессов по реакционно-способным группам, содержащим гетероатомы, включая кислород. В спектрах карбено-карбоидов (рис. 3в) существенно возрастает интенсивность полосы поглощения кислородсодержащих групп в области 1090–1450 см<sup>-1</sup>, соответствующих спиртам и эфирам, что, возможно, обусловлено протеканием в гидротермальных условиях

процессов гидролиза эфирных связей керогена с образованием гидроксильных групп, в результате чего и увеличивается показатель окисленности.

Относительно низкая интенсивность в спектрах карбено-карбоидов полос поглощения алифатических структур при 1465 и 1380 см<sup>-1</sup> указывает на их высоко конденсированную структуру, с небольшим содержанием алкильных заместителей.

Для оценки изменений в структурно-групповом составе исследованных продуктов (экстрактов из пород, асфальтенах и карбено-карбоидов) с применением метода ИК Фурье-спектроскопии использовали спектральные коэффициенты [28], определяемые как отношения величин оптической плотности в максимумах соответствующих полос поглощения (табл. 4). Наибольшее увеличение показателя ароматичности С<sub>1</sub> = D<sub>1600</sub>/D<sub>720</sub> характерно для асфальтенов продуктов опыта с пиритом (8.72 против 4.81), а для карбено-карбоидов – продуктов опытов с гематитом (до 21.12). Значение показателя осерненности С<sub>5</sub> = D<sub>1030</sub>/D<sub>1465</sub>, характеризующего, по сути дела, относительное содержание сульфоксидных групп, по сравнению с контрольным опытом, незначительно снижается в асфальтенах после каталитических опытов, и заметно снижается, почти в 2 раза в карбено-карбоидах.

По данным ЭПР анализа (табл. 5, рис. 4) в асфальтенах возрастает концентрация свободных радикалов (R\*) и концентрация четырехвалентного ванадия (V<sup>4+</sup>), входящего в состав ванадилпорфириновых комплексов [33, 34]. В карбено-карбоидах концентрация V<sup>4+</sup> заметно ниже, чем в асфальтенах тех же самых опытов, что указывает на меньшее содержание в их структуре ванадилпорфириновых комплексов. Вследствие чего показатель R\*/V<sup>4+</sup> для карбенов и карбоидов имеет большие значения, из-за относительно высокой концентрации в них свободных радикалов: для контрольного гидротермального опыта – 2.06 против 0.43, для гидротермально-каталитического опыта с пиритом – 1.99 против 0.49 и для гидротер-



**Рис. 3.** ИК-спектры компонентов экстрактов из образцов доманиковой породы Березовской площади до и после опытов: а) экстракты; б) асфальтены; в) карбены и карбоиды. 1 – Исходная порода; 2 – контрольный опыт; 3 – каталитический опыт с пиритом; 4 – каталитический опыт с гематитом.



**Таблица 4.** Характеристика экстрактов и асфальтенов из пород доманикового горизонта Березовской площади до и после опытов (по данным ИК Фурье-спектроскопии)

№ обр.	Оптическая плотность D в максимумах полос поглощения при $\nu$ , $\text{см}^{-1}$							*Спектральные показатели				
	1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
Экстракты из породы												
1	0.099	0.289	0.384	2	0.981	0.365	0.133	2.88	0.14	0.49	2.90	0.18
2	0.015	0.217	1.175	2	1.103	0.201	0.384	3.06	0.11	0.55	1.26	0.10
3	0.084	0.399	0.893	2	1.061	0.255	0.216	4.13	0.20	0.53	0.43	0.13
4	0.087	0.350	0.875	2	1.057	0.255	0.194	4.51	0.17	0.55	1.42	0.13
Асфальтены из экстрактов из породы												
1	0.182	0.692	0.966	2	1.046	0.422	0.201	4.81	0.35	0.52	1.29	0.21
2	0.160	0.323	1.293	1.658	0.882	0.232	0.195	6.63	0.19	0.53	0.83	0.14
3	0.239	0.536	1.395	1.669	0.890	0.312	0.160	8.72	0.32	0.53	0.75	0.19
4	0.297	0.620	1.388	1.890	0.951	0.342	0.166	8.36	0.33	0.50	0.80	0.18
Карбены и карбоиды												
1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2	0.030	0.190	1.106	0.688	0.319	0.563	0.094	11.76	0.28	0.46	0.37	0.82
3	0.095	0.513	1.536	1.616	0.878	0.601	0.083	18.50	0.32	0.55	0.62	0.37
4	0.053	0.395	1.605	1.586	0.871	0.597	0.076	21.12	0.25	0.54	0.59	0.38

\* Спектральные показатели: C<sub>1</sub> = D<sub>1600</sub>/D<sub>720</sub> (ароматичности); C<sub>2</sub> = D<sub>1710</sub>/D<sub>1465</sub> (окисленности); C<sub>3</sub> = D<sub>1380</sub>/D<sub>1465</sub> (разветвленности); C<sub>4</sub> = D<sub>720</sub> + D<sub>1380</sub>/D<sub>1600</sub> (алифатичности), C<sub>5</sub> = D<sub>1030</sub>/D<sub>1465</sub> (осерненности). 1 – Исходная порода; 2 – гидротермальный (контрольный) опыт; 3 – гидротермально-каталитический опыт с FeS<sub>2</sub>; 4 – гидротермально-каталитический опыт с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

мально-каталитического опыта с гематитом – 1.65 против 0.34. Это указывает на протекание в гидротермальных условиях химических процессов при участии свободных радикалов.

По данным РФА в асфальтенах продуктов каталитических опытов (рис. 5), по сравнению с контрольным опытом, увеличивается концентрация ванадия и никеля, что согласуется с данными ЭПР-анализа, показывающими увеличение содержания ванадилпорфириновых комплексов в асфальтенах продуктов гидротермально-каталитических опытов. Это дает основание полагать, что увеличение этих микроэлементов, связано с процессами деструкции полимерной структуры керогена с высвобождением асфальтеноподобных фрагментов, обогащенных данными микроэлементами. По данным РФА значительная часть железа, входящего в состав минералов пирита и гематита, вводимых в реакционную систему в качестве катализаторов, концентрируется в карбено-карбоидах и остается в породе.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали принципиальную возможность реализации нефтегенерационного потенциала доманиковой породы в гидротермально-каталитических процессах с применением в качестве катализаторов, природных минералов – пирита и гематита. Так, по сравнению с исходной

доманиковой породой и контрольным гидротермальным опытом присутствие в реакционной углекислотной системе природных катализаторов приводит при температуре 300°C к увеличению выхода экстрактов из породы, что обусловлено деструкцией керогена и смолисто-асфальтеновых компонентов, с образованием свободных УВ. В

**Таблица 5.** Данные ЭПР асфальтенов и карбено-карбоидов

№ образца*	R*	V <sup>4+</sup>	R*/V <sup>4+</sup>
Асфальтены			
1	49.5	154	0.32
2	206.6	485	0.43
3	236.6	486	0.49
4	271.0	806	0.34
Карбено-карбоиды			
1	–	–	–
2	334	162	2.06
3	404	203	1.99
4	606	368	1.65

\*1 – Исходная порода; 2 – порода после гидротермального (контрольного) опыта; 3 – порода после гидротермально-каталитического опыта с пиритом; 4 – порода после гидротермально-каталитического опыта с гематитом.

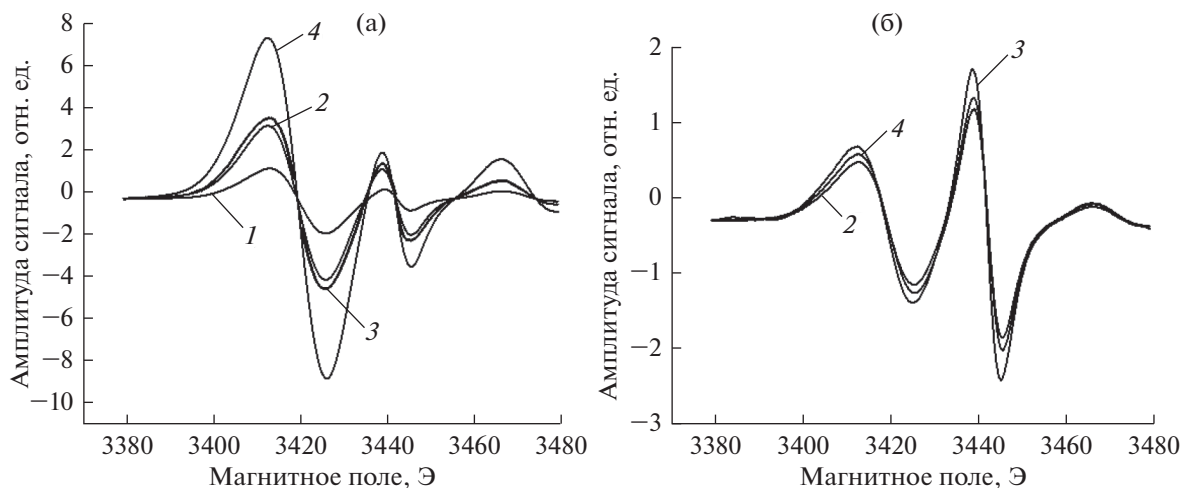


Рис. 4. ЭПР спектры: (а) фракции асфальтенов; (б) фракции карбено-карбонидов. 1 – Исходная порода; 2 – гидротермальный (контрольный) опыт; 3 – гидротермально-каталитический опыт с пиритом; 4 – гидротермально-каталитический опыт с гематитом.

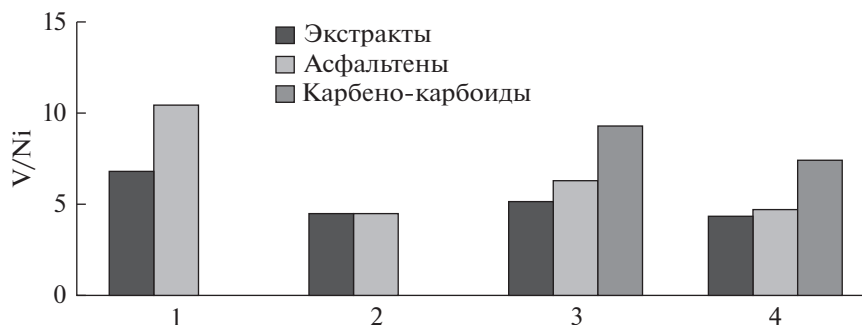


Рис. 5. Диаграмма значений величин отношения V/Ni в экстрактах, асфальтенах и карбено-карбонидов: 1 – исходная порода; 2 – гидротермальный (контрольный) опыт; 3 – каталитический опыт с пиритом; 4 – каталитический опыт с гематитом.

составе продуктов опытов увеличено содержание насыщенных УВ при снижении содержания асфальтенов. Протекание гидротермально-каталитических процессов приводит к новообразованию низкомолекулярных *n*-алканов, а также к структурным преобразованиям асфальтенов в направлении их карбонизации, о чем свидетельствует снижение содержания в них парафиновых структур, увеличение степени их ароматичности и концентрации в них свободных радикалов. Деструкция керогена и асфальтенов сопровождается образованием нерастворимой в органических растворителях фракции карбенов и карбонидов, присутствующих в продуктах опытов в виде новой твердой дисперсной фазы, отличающейся от асфальтенов большей степенью ароматичности, высокой концентрацией парамагнитных центров и металлов. Близкий состав продуктов гидротермально-каталитических опытов дает основание полагать, что пирит и гематит в гидротермальных

условиях проявляют близкие каталитические свойства.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

Авторы благодарят сотрудников ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку проведенных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хисамов Р.С. // Бурение & нефть. 2015. № 1. С. 40.
2. Хисамов Р.С., Базаревская В. Г., Михайлова О. В., Подавалов В.Б. // Недропользование XXI век. 2016. № 3. С. 82.
3. Муслимов Р. Х., Плотникова И. Н. // Нефтяное хозяйство. 2014. № 1. С. 12.
4. Максимова С.В. // Эколого-фациальные особенности и условия образования доманика. М.: Наука, 1970. 100 с.

5. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Терентьев А.В. // ДАН. Геохимия. 2003. Т. 389. № 3. С. 360.
6. Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А., Мокеев М.В. // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2015. № 6. С. 33.
7. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 304 с.
8. Пунанова С.А. // Геохимия. 1998. № 9. С. 959.
9. Бабаев Ф.Р., Пунанова С.А. // Геохимические аспекты микроэлементного состава нефтей. М.: Издательский дом "Недра", 2014. 181 с.
10. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Малинина С.С., Романов Ю.А., Плотникова И.Н. // Геология нефти и газа. 2004. Специальный выпуск по материалам межрегионального совещания. С. 20.
11. Столбова Н.Ф., Исаева Е.Р. // Фундаментальные исследования. 2014. № 11 (4). С. 826. URL: <http://www.fundamental-research.ru/ru/article/view?id=35640> (дата обращения: 01.02.2016).
12. Гзоян С.Р., Чантурия Е.Л. // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2010. № 5. С. 63.
13. Пасси К.Р., Томас М.М., Бохакс К.М. // Патент РФ № 2263774 С2 / заявитель и патентообладатель Эксонмобил Апстрим Рисерч (US); заявл. 2001.03.23; опубл. 10.11.2005. Бюл. № 31. PDF. URL: [http://npro.com/patents\\_gas/gas\\_3/gas\\_104.shtml](http://npro.com/patents_gas/gas_3/gas_104.shtml).
14. Лэнгдон Д.И., УЭР Чарльз Х. // Патент РФ № 2475637 С2 / заявитель и патентообладатель Уорлд Энерджи Системз Инкорпорейтед (US); заявл. 18.01.2008; опубл. 20.02.2013 Бюл. № 5.
15. Туманян Б.П., Петрухина Н.Н., Каюкова Г.П., Нургалеев Д.К., Фосс Л.Е., Романов Г.В. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 11. С. 1145.
16. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Дорогинская А. Н., Кузнецов Б. Н. // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. № 5. С. 287.
17. Свириденко Н.Н., Кривцов Е.Б., Головкин А.К. // Фундаментальные исследования. 2014. № 8 (часть 4). С. 854.
18. Абдрафикова И.М., Каюкова Г.П., Петров С.М., Рамазанова А.И., Мусин Р.З., Морозов В.И. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 2. С. 110 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 54. № 2. P. 104].
19. Khalil M., Lee R. L., Liu N. // Fuel. 2015. No. 145. P. 214.
20. Хаджиев С.Н., Сагитов С.А., Лядов А.С., Куликова М.В., Крылова А.Ю. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 88 [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 2. P. 88].
21. Каюкова Г.П., Феоктистов Д.А., Вахин А.В., Косачев И.П., Романов Г.В., Михайлова А.Н., Хисамов Р.С. // Нефтяное хозяйство. 2017. № 4. С. 100.
22. Трухина О.С., Синцов И.А. // Успехи современного естествознания. 2016. № 3. С. 205.
23. Гумеров Ф., Яруллин Р. // The Chemical J. (Химический журнал). 2008, октябрь. С. 26.
24. Альмяшев В. И. Гусаров В. В. Термические методы анализа: Учебн. Пособие. СПб.: Издательско-полиграфический центр СПбГЭТУ (ЛЭТИ). 1999. 40 с.
25. Кёк М.В. // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2008. V. 91. № 3. P. 763.
26. Юсупова Т.Н., Петрова Л.М., Ганеева Ю.М., Лифанова Е.В., Романов А.Г. // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 4. С. 254.
27. Вахин А.В., Морозов В.П., Ситнов С.А., Петровнина М.С., Нургалеев Д.К., Каюкова Г.П., Романов Г.В., Юсупова Т.Н. // ХТТМ. 2014. № 6. С. 75.
28. Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н. // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 4. С. 869.
29. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
30. Каюкова Г.П., Киямова А.М., Косачев И.П., Петров С.М., Михайлова А.Н., Ситдикова Л.М., Плотникова И.Н., Вахин А.В. // ХТТМ. 2016. № 2. С. 21.
31. Дмитриев Д.Е. Дис. ... кандидата химических наук. Институт химии нефти СО РАН, Томск, 2010. 123 с.
32. Каюкова Г.П., Фосс Л.Е., Феоктистов Д.А., Вахин А.В., Петрухина Н.Н., Романов Г.В. // Нефтехимия. Т. 57. 2017. № 4. С. 394 [Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 8. P. 657].
33. Черкасов В.К. Курский Ю.А. Кожанов К.А. Куропатов В.А. // Электронное учебное пособие. Н. Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. 53 с.
34. Гилинская Л.Г. // Журн. структурной химии. 2008. Т. 49. № 2. С. 259.