

А. Г. СОКОЛОВА, М. У. МУХАНОВА, А. У. МИРМАНОВА,
К. И. ДЮСЕНГАЛИЕВ

СОСТАВ НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ МОРТУК В ПРИКАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЕ

В последнее время внимание исследователей все чаще привлекают нефтебитуминозные породы (НБП) [1, 2], представляющие собой альтернативные источники углеводородов — заменителей нефти. Одни авторы [3, 4] рассматривают НБП, вмещающие залежи природных битумов (ПБ) и высоковязких нефтей, с точки зрения расширения химических и топливно-энергетических ресурсов. Другие [5, 6] изучают состав и свойства НБП, а также воздействие на них различных деструктивных методов с целью исследовать структурные особенности высокомолекулярных соединений их органической части. Наиболее изучены превращения битума из провинции Атабаска в Канаде, где производят жидкое топливо в промышленных масштабах [7—9].

В публикуемой статье обобщены результаты анализов более 100 проб, отобранных из шести поисковых скважин на месторождении Мортук. В комплекс аналитических исследований входили: определение группового, компонентного и элементного состава спирто-бензольного битума, качественная и количественная оценка гетероатомных компонентов и микроэлементов и выборочный анализ ИК-спектральными методами.

Кировый покров купола Мортук имеет эффективную мощность от 2 до 18 м на глубину вплоть до 200 м и состоит из 5—7 линзовых пластов, насыщенных битумом, с прослойками пород глинистых алевроитов, песков и слабосцементированных песчаников. Водонасыщенность НБП месторождения Мортук составляет 2—10 %.

Экспериментальная часть

Пробы НБП отобраны сотрудниками Каргалинской геологоразведочной экспедиции. Органическая часть породы выделена экстракцией в аппарате Сокслета (растворитель — спирто-бензольная смесь (1 : 3)). Среднюю молекулярную массу определяли криоскопией в бензоле, кислотные числа — по ГОСТ 5985-79, компонентный и групповой состав — по методике [10], химический состав неорганической части НБП — по методике [11], содержание серы — по ГОСТ 1437-56.

ИК-спектры записаны на спектрометре UR-20 в тонком слое на пластинке KBr области $700\text{—}4000\text{ см}^{-1}$. Микроэлементы определены методом нейтронно-активационного анализа по методике, разработанной в Институте ядерной физики АН Казахской ССР [12].

Обсуждение результатов

В зависимости от расположения скважин и глубины отбора усредненные пробы существенно различаются по следующим показателям:

выход битума, кислотное число, указывающее на наличие кислородсодержащих соединений, элементный и групповой углеводородный состав, атомное отношение Н/С и содержание асфальтенов (табл. 1). Парафиновых, нафтеновых и моноциклоароматических углеводородов (УВ) во всех изученных пробах значительно больше, чем би- и полиароматических УВ. Большая часть ПБ месторождения Мортук, имея плотность 0,965—0,995 г/см³, легко растворяются в хлороформе и спирто-бензольной смеси, содержат от 55 до 66 % масел, имеют атомное отношение С/Н 7—9 и относятся к классу малт, и только меньшая их часть — к классу асфальтов.

При помощи инфракрасной спектроскопии определен состав и соотношение углеводородных и гетероатомных компонентов ПБ, при этом использовали так называемые «спектральные коэффициенты», характеризующие функциональные группы в составе ПБ и их соотношения [13—15]. Полосы при 870, 815 и 760 см⁻¹, которые вместе с полосой при 1610 см⁻¹ характеризуют поглощение ароматических структур, использованы нами для определения количественного содержания в ПБ ароматических соединений (табл. 2: спектральные коэффициенты С₁ и К₁).

Во всех исследуемых спектрах в области 880—700 см⁻¹ наблюдаются четыре полосы: 880—870, 815—810, 760 и 750 см⁻¹. Первые три соответствуют ди- и тризамещенным производным бензола, четвертая — неплоским колебаниям СН-монозамещенных ароматических соединений [16—18]. Полосу при 815 см⁻¹ вместе с полосой при 1610 см⁻¹ можно рассматривать как признак наличия паразамещен-

Таблица 1

Характеристика природного битума месторождения Мортук

Показатель	Скважина					
	36	38	40	47	48	49
Глубина залегания, м	26—36	44—65	90—197	65—196	51—69	39—70
Выход битума, %	6,3	12,5	6,6	5,1	8,0	11,8
Кислотное число, мг КОН/г	6,85	5,45	12,1	16,0	13,2	13,0
Молекулярная масса	476	650	312	—	—	—
Элементный состав, %:						
С	83,6	85,1	84,4	85,3	85,0	84,0
Н	10,0	11,3	11,5	11,7	9,6	10,7
S	4,2	2,5	1,7	2,15	2,0	1,65
N + O	2,2	1,1	2,4	0,85	3,4	3,65
Атомное отношение С/Н	8,3	7,5	7,4	7,3	8,9	7,9
Групповой углеводородный состав, %:						
Фракции:						
парафино-нафтеновая	31,1	40,4	46,5	43,9	39,5	44,0
моноциклоароматическая	17,7	9,5	9,9	9,1	8,0	9,0
бициклоароматическая	4,7	7,3	5,5	5,4	5,2	5,2
полициклоароматическая	6,8	6,9	1,8	3,2	2,2	2,8
Смолы:						
бензольные	1,5	4,5	6,0	5,9	5,2	6,2
спирто-бензольные	29,3	25,5	25,1	23,5	20,4	25,0
Компонентный состав, %:						
Масла:						
легкие	33,4	70,0	52,8	53,8	61,8	65,2
тяжелые	38,0	9,0	11,7	5,7	7,2	2,7
Смолы:						
хлороформные	21,0	15,5	30,0	31,1	8,0	24,8
спирто-бензольные (кислые)	2,6	2,5	0,9	4,0	19,0	3,6
Асфальтены (осажденные в n-пентане)	5,0	3,0	4,6	5,4	4,0	3,7

Спектральные коэффициенты природного битума месторождения Мортук

Показатель	Скважина					
	36	38	40	47	48	49
$C_1 = D_{1610}/D_{720}$	0,86—2,28 1,73	1,1—2,17 1,58	1,25—2,2 1,67	0,96—1,7 1,33	1,36—1,86 1,53	1,0—2,0 1,49
$K_1 = D_{1610}/D_{1460}$	0,11—0,18 0,14	0,06—0,18 0,12	0,05—0,16 0,14	0,15—0,16 0,16	0,11—0,19 0,14	0,09—0,34 0,17
$K_2^1 = D_{875}/D_{1460}$	0,09—0,12 0,11	0,05—0,13 0,09	0,08—0,11 0,10	0,12—0,15 0,14	0,08—0,58 0,21	0,12—0,22 0,14
$K_3^1 = D_{815}/D_{1460}$	0,11—0,14 0,13	0,06—0,14 0,11	0,09—0,17 0,14	0,14—0,16 0,15	0,08—0,20 0,14	0,13—0,22 0,16
$K_5 = D_{1380}/D_{1460}$	0,59—0,67 0,63	0,42—0,69 0,59	0,59—0,63 0,62	0,63—0,71 0,67	0,52—0,83 0,64	0,53—1,0 0,68
$K_{14} = D_{1685}/D_{1460}$	0,12—0,19 0,15	0,06—0,16 0,11	0,07—0,15 0,12	0,12—0,20 0,16	0,07—0,16 0,11	0,11—0,49 0,18
$K_{15} = D_{1710}/D_{1460}$	0,27—0,39 0,32	0,20—0,39 0,31	0,11—0,34 0,26	0,26—0,40 0,33	0,24—0,52 0,35	0,26—0,67 0,37
$K_{16} = D_{1720}/D_{1460}$	0,09—0,2 0,16	0,04—0,25 0,14	0,10—0,22 0,17	0,13—0,24 0,19	0,09—0,23 0,15	0,12—0,46 0,23
$K_{17} = D_{1735}/D_{1460}$	0,07—0,18 0,10	0,06—0,18 0,16	0,08—0,19 0,13	0,09—0,22 0,16	0,07—0,16 0,10	0,08—0,34 0,15
$K_{20} = D_{1040}/D_{1710}$	0,28—0,59 0,42	0,21—0,38 0,28	0,25—0,82 0,44	0,67—0,78 0,73	0,26—0,52 0,35	0,31—0,51 0,40

Примечание. В числителе — максимальный диапазон значений спектральных коэффициентов, в знаменателе — среднее значение.

ного бензольного кольца. Наличие в спектрах ПБ полос поглощения при 726—728 см^{-1} соответствует $R-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ структурным группам.

В спектрах ПБ отчетливо различаются полосы поглощения при 1760—1770, 1730—1740, 1726—1720, 1710—1700 и 1685 см^{-1} ; это свидетельствует о том, что $\text{C}=\text{O}$ группы связаны с различными кислородсодержащими соединениями. Полоса поглощения при 1700 см^{-1} вместе с полосой 1250—1270 см^{-1} свидетельствует в пользу присутствия альдегидов, кетонов и ароматических эфиров, хотя их концентрация намного меньше, чем у алифатических кислот и эфиров, на что указывает значение спектральных коэффициентов $K_{14}-K_{17}$, величина которых убывает в следующем ряду: $K_{15} \rightarrow K_{16} \rightarrow K_{14} \rightarrow K_{17}$.

Наиболее интенсивные полосы 1370—1380, 1470—1460, 2860—2940 и 2960 см^{-1} принадлежат алканам и алкилциклоалканам. Привлечение к анализу коэффициента K_5 , который определяет относительную разветвленность парафиновых цепей, позволяет установить, что его величина в различных пробах изменяется в узком интервале значений (от 0,59 до 0,68), — это позволяет судить об одинаковой, относительно высокой разветвленности парафиновых цепей.

Изучение индивидуального состава компонентов ПБ показало значительную разницу в основных показателях — ароматичности, степени окисленности, распределении гетероатомов. Для асфальтенов характерна очень высокая насыщенность кислород-, сера- и азотсодержащими соединениями (полосы при 1020, 1040, 1080, 1710 и 1610 см^{-1}) с включением гетероатомов в циклы сопряжения. Для масляных и смолистых компонентов сера входит в структуру углеводородов в виде $\text{S}=\text{O}$ групп (K_{20}).

Таким образом, ИК-спектры ПБ характеризуются типичным набором полос поглощения и различаются лишь по интенсивности отдельных функциональных групп. Такие различия в составе ПБ месторождения Мортук требуют комплексного подхода к изучению как органической, так и минеральной составляющей НБП с использованием различных инструментальных методов.

В качестве примера рассмотрим данные по скважине № 38. Органическое вещество (ОВ) распределено по глубине залегания неравномерно — в несколько ярусов, что, по-видимому, связано с пористостью коллекторов и проницаемостью осадочных пород. Так, содержание ОВ максимально в прослойках на глубине 55—63 м (17,2 %) и 66—76 м (15,3 %).

В составе ОВ доля масел до 80 %. С ростом глубины залегания молекулярная масса битума уменьшается с 650 до 369 за счет парафино-нафтеновых и моноароматических углеводородов, общая сера составляет 2,1—2,5 %. На глубине 64,9—83,3 м отмечается залегание битума с высоким содержанием гетероатомных элементов — 7,8 %. Среди аренов преобладают незамещенные поликонденсированные ароматические соединения (коэффициенты K_2^1 и K_3^1), которых в среднем в 1,5 раза больше, чем замещенных. Интенсивное поглощение в области 1710 см^{-1} , соизмеримое с поглощением при 1460 и 1380 см^{-1} , свидетельствует о присутствии в битуме значительного количества кислородсодержащих структур, что, в свою очередь, указывает на активные процессы гипергенеза, происходящие в залежи.

Микроэлементный состав минеральной части НБП месторождения Мортук (табл. 3) определен методом нейтронно-активационного анализа. Содержание Na, Al, Ca и Ti достигает максимума в битуминозных песках в интервале глубин 46—58 м, в глинах — в интервале 65—67 м. В отношении V и Co отметим следующее: в зависимости от вмещающей породы концентрация этих металлов уменьшается с увеличением глубины отбора пробы. Так, в глинах с битумом содержание V и Co изменяется таким образом: соответственно 75 и 17 г/т (в интервале 44—46,2 м), 56 и 6 г/т (64,9—66,7 м), 18 и 3,4 г/т (81,3—83,3 м).

Таким образом, видно, что даже в пределах небольшой толщи породы происходит миграция ОВ, аналогичная вторичной миграции нефти [19], которая сопровождается природным хроматографическим эффектом, когда высокомолекулярные и полярные соединения удерживаются на поверхности минеральных зерен в отличие от более легких неполярных соединений, которые беспрепятственно проходят во время движения ОВ через породы.

Как известно, для достаточно обоснованной и убедительной оценки связи ИК-поглощения со свойствами и структурой компонентов природного битума необходимо детально изучить узкие фракции, каждая из которых имеет в ИК-спектрах свои характерные аналитические области поглощения. В спектре парафино-нафтеновой фракции, наряду с весьма интенсивными полосами поглощения при 2960 , 2930 , 2870 , 1465 и 1370 см^{-1} , которые относят к валентным и деформационным колебаниям CH_3 - и CH_2 -групп в парафиновых и циклопарафиновых углеводородах, отчетливо проявляется характеристическая полоса при 720 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям CH_2 -групп в свободных парафиновых цепях. Указанный факт свидетельствует о присутствии в значительных количествах нормальных и изопарафиновых углеводородов. Слабо проявляется характеристический триплет 875 , 815 и 760 см^{-1} и полоса 1610 см^{-1} , которые доказывают присутствие аренов в «следовых» концентрациях.

В спектре отсутствуют полосы поглощения в области 1700 — 1740 см^{-1} , принадлежащие кислородным соединениям. Есть все основания считать, что эта фракция ПБ почти полностью состоит из парафиновых

Состав минеральной части проб НБП из скв. № 38 на месторождении
Мортук, г/т

Глубина отбора проб, м	Na	Al	Ca	Ti	V	Mn	Co	Dy	U
44,1—46,2	2300	43000	3800	1700	75	180	17	2,9	1,6
46,2—46,7	3100	73000	2700	4900	78	1260	27	4,4	2,6
55,8—57,5	4000	44000	1800	2300	35	230	8,2	2,9	1,2
63,9—64,9	670	21000	500	600	15	110	3,4	0,5	0,5
64,9—66,7	3800	54000	2400	2000	56	460	6,0	3,2	2,1
66,7—68,7	1900	27000	900	800	12	36	1,9	1,3	0,5
68,7—70,7	600	18500	800	500	4,6	58	2,4	0,5	0,4
81,3—83,3	280	26000	1900	700	18	200	3,4	1,1	0,7

углеводородов. В ИК-спектрах фракции моноароматических углеводородов наряду с циклопарафинами присутствуют и ароматические углеводороды (полосы 750, 765, 790, 815, 870 и 1600 см^{-1}), среди которых полоса при 815 см^{-1} наиболее интенсивная, что говорит о развитии структур с одним или двумя заместителями. Отчетливо проявляется полоса при 1032 см^{-1} , которую можно отнести к С—О—С-алифатическим простым эфирам, валентным колебаниям О—С—С-эфиров первичных спиртов, а также валентным колебаниям S=O в структурах типа RSO_3H , где RSO_3 — — сульфоны, сульфоксиды, сульфокислоты [18]. Присутствует слабая размытая полоса поглощения в области 1715 см^{-1} , характеризующая кислородсодержащие группировки в этой фракции.

Фракция бициклоароматических углеводородов обладает значительным сходством вещественного состава с моноароматической фракцией. Однако у нее значительно интенсивнее полосы 1032 и 1715 см^{-1} с перегибом у 1765 см^{-1} . В полициклоароматической фракции существенно возрастает количество ароматических и в первую очередь полициклических структур, интенсивнее и хорошо различимы полосы 750, 815, 870 и 1610 см^{-1} .

Так же, как и в других фракциях, за исключением парафино-нафтеновой, выделяется полоса при 1710 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям С=О-групп в соединениях типа кетонов, ароматических эфиров и сульфокислот, поскольку она сопряжена с полосами при 1032 и 1165 см^{-1} . В отличие от остальных фракций в спектре полициклоароматической фракции имеется сильный дублет с пиками почти равной интенсивности при 1375 и 1365 см^{-1} , который характеризует изопропильную группу. Фракция бензольной смолы ПБ существенно отличается от фракции спирто-бензольной смолы. В ИК-спектрах бензольной смолы хорошо различимы полосы при 750, 820 и 870 см^{-1} и полоса при 1610 см^{-1} . Полоса поглощения 1710 см^{-1} по интенсивности почти одинакова с п. п. 1610 см^{-1} . В ИК-спектрах спирто-бензольной смолы п. п. 1710 см^{-1} по интенсивности намного выше п. п. 1610 см^{-1} , что следует рассматривать как факт присутствия кислородсодержащих групп в составе спирто-бензольных смол. Хорошо различимое плечо п. п. 1695 см^{-1} свидетельствует о связи С=О-группы с различными кислородсодержащими соединениями. Из данных ИК-спектроскопии следует, что в парафино-нафтеновой фракции содержатся в основном парафиновые и циклопарафиновые УВ, а во фракциях смол сконцентрированы кислородсодержащие соединения.

Перечисленные выше особенности состава и свойств ПБ месторождения Мортук делают необходимым детальный анализ как органической, так и минеральной их составляющей.

1. Нефтебитуминозные породы. Перспективы использования : Мат. Всесоюз. совещ. — Алма-Ата, 1982.
2. Нефтебитуминозные породы. Достижения и перспективы : Мат. 2-го Всесоюз. совещ. — Алма-Ата, 1988.
3. *Надилов Н. К., Браун А. Е.* Роль природных битумов и высоковязких нефтей в расширении химических и топливно-энергетических ресурсов // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 2. С. 119—130.
4. *Сургучев М. Л., Вахитов Г. Г., Эпик И. П. и др.* Извлечение углеводородов из битуминозных песков и горючих сланцев шахтным способом // Там же. 1984. Т. 1, № 2. С. 199—208.
5. *Салусте С. Н., Клесмент И. Р., Луйк Х. Э.* Нефтебитуминозные пески месторождения Мунайлы-Мола Казахской ССР. 3. Состав дистиллята и продуктов термической деструкции // Там же. 1986. Т. 3, № 4. С. 377—387.
6. *Кивиряк С., Клесмент И. Р.* Нефтебитуминозные пески месторождения Мунайлы-Мола Казахской ССР. 1. Исследование состава битума // Изв. АН ЭССР. Хим. 1986. Т. 35, № 2. С. 92—101.
7. *Stengeby P. C., Sears P. L.* Products of rapidly heated oil Sand // Fuel. 1981. V. 60, N 2. P. 125—130.
8. *Ritchie R. G. S., Roche R. S., Steedman W.* Non-isothermal programmed pyrolysis studies of oil sand bitumens and bitumen fractions, Athabasca asphaltene // Fuel. 1985. V. 63, N 3. P. 391—399.
9. *Дворец А. Л., Мангушев К. И.* Новая база нефтяного бизнеса. — М., 1986.
10. Современные методы исследования нефтей / Под ред. А. И. Богомолова, М. Б. Темяно, Л. И. Хотынцевой. — Л., 1984.
11. Анализ минерального сырья / Под ред. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского. — Л., 1956.
12. *Надилов Н. К., Алешин Г. Н., Глухов Г. Г. и др.* Микроэлементы в нефтях Западного Казахстана // Нефтехимия. 1984. Т. 24, № 5. С. 585—592.
13. *Надилов Н. К., Браун А. Е., Трохименко М. С. и др.* Нефтебитуминозные породы Казахстана. Проблемы и перспективы. — Алма-Ата, 1985.
14. Инструментальные методы исследования нефтей. — Новосибирск, 1987.
15. *Богнева Т. А., Шулова Н. С., Грайзер Э. М.* Применение ИК-спектрометрии при геохимических исследованиях нефтей // Тр. Зап.-Сиб. науч.-исслед. геологоразвед. нефтяного института. 1977. Вып. 122. С. 16.
16. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. — М., 1963. С. 24—97.
17. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. — М., 1965. С. 23—64.
18. *Глебовская Г. А.* Применение инфракрасной спектрометрии в нефтяной геохимии. — Л., 1971.
19. Органическая геохимия / Пер. с англ. Под ред. Н. Б. Вассоевича, А. А. Карцева, В. А. Соколова. — М., 1967.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию

28.12.88

Институт химии нефти
и природных солей
Академии наук Казахской ССР
г. Гурьев

COMPOSITION OF OIL SANDS AND BITUMEN FROM THE MORTOOK DEPOSIT OF THE CASPIAN DEPRESSION

The organic content varies from 4.9 to 22.1 %, that of asphaltenes from 0.4 to 7.4 %, the acid number is within 6,2—16 mg KOH/g, the C/H ratio from 7.3 to 8.9, the degree of bitumen oxidation (D_{1710}/D_{1460}) 0.2—0.62.

The content of oil fraction (up to 80 %) and its average molecular mass are correlated with stratum depth. The asphaltenes are abundant in oxygen-, sulfur- and nitrogen-containing compounds, including heteroatoms in the conjugation cycle. As to semicoking oil components, sulfur is present in the hydrocarbon structure as S=O groups. Among arenes, unsubstituted polycondensed aromatics predominate.

Academy of Sciences of the Kazakh SSR,
Institute of Oil Chemistry
and Natural Salts
Gurjev