

УДК 665.6-404

DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-4-102-106

**ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ И ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИИ НА ГЕНЕРАЦИЮ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ КЕРОГЕНА ДОМАНИКОВОЙ ПОРОДЫ**

© А.Н. Михайлова, Г.П. Каюкова

На примере образца доманиковой карбонатно-кремнистой породы из отложений семилукско-мендымского горизонта Ромашкинского месторождения показано влияние длительной в три этапа экстракции смесью органических растворителей на генерацию нефтяных углеводородов до и после воздействия на породу гидротермальных факторов. Экспериментальный опыт по гидротермальному воздействию на породу проведен в углекислотной среде при температуре 300°C и давлении в системе 15 МПа. После гидротермального воздействия на породу наибольший выход экстракта наблюдается на первом этапе экстракции (20 ч), которая позволила извлечь в 6 раз больше экстракта по сравнению с исходной породой. В составе продуктов опыта снижается содержание асфальтенов и возрастает содержание насыщенных и ароматических углеводородов, вследствие деструкции керогена появляются высокоуглеродистые углистые вещества типа карбено-карбонидов. На второй стадии экстракции (68 ч) заметно увеличивается выход экстракта из исходной породы, в составе которого, как и в экстракте после гидротермального воздействия на породу, в несколько раз увеличивается содержание насыщенных углеводородов. На третьей стадии экстракции (116 ч) из исходной породы извлекаются смолисто-асфальтеновые компоненты и полициклические ароматические углеводороды, а из породы после гидротермальной обработки, в основном, асфальтены. В результате длительная экстракция позволила увеличить выход экстракта из исходной породы в 3 раза, а в совокупности с гидротермальным воздействием на породу в 7 раз. Подтверждено наличие эффекта сохранения углеводородов в структуре керогена и показана возможность генерации дополнительного количества углеводородов из доманиковой породы, различающихся групповым и углеводородным составом, в зависимости от гидротермального воздействия и продолжительности длительной экстракции.

Ключевые слова: кероген, доманиковая порода, генерация, экстракция, углеводороды, нефть, гидротермальное воздействие.

**Введение.** Кероген в составе высокоуглеродистых плотных доманиковых пород является природным полимерным органическим материалом, обладающим высокой молекулярной массой, благодаря чему он нерастворим в обычных органических растворителях [1], и потенциальным источником нефтяных углеводородов. Преобразование керогена в подвижные нефтяные углеводороды в природе происходит в течение десятков миллионов лет, но при искусственном внешнем воздействии возможно получение дополнительного притока углеводородов из доманиковых пород в результате термических преобразований керогена в более короткие сроки [2]. Однако оценка генерационного потенциала пород и прогноз нефтеносности бассейнов, богатых керогеном, затрудняется

ввиду сложности и неповторимости его химической структуры, а также малой изученности явлений наличия свободных углеводородов в структуре керогена и возможностью их полного извлечения из доманиковых пород [3].

Цель работы – изучение состава углеводородов, сохранившихся в структуре керогена доманиковой породы, и генерированных из нее под влиянием гидротермальных воздействий и в процессах длительной экстракции.

**Результаты и их обсуждение.** Объектом исследования служил образец карбонатно-кремнистой породы, отобранный из интервала глубин 1718.5–1724.5 м доманиковых семилукско-мендымских отложений верхнего девона Березовской площади, расположенной

МИХАЙЛОВА Анастасия Николаевна, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ «Казанский научный центр РАН», e-mail: stasu07@mail.ru  
КАЮКОВА Галина Петровна – д.х.н., Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ «Казанский научный центр РАН», e-mail: kayukova@iopc.ru

в северо-западной части Ромашкинского месторождения. Экспериментальный опыт по гидротермальному воздействию на породу проведен в автоклаве емкостью 1 л в углекислотной среде при температуре 300°C при содержании 30% воды в реакционной системе по отношению к взятой навеске породы. Давление в системе составляло 15 МПа. Экстракцию образцов породы до и после опыта проводили в аппарате Сокслетта смесью органических растворителей: хлороформ, толуол, изопропанол, взятых в равных соотношениях в три этапа: в течение 20, 68 и 116 ч (табл. 1). Анализ углеводородного состава насыщенных фракций проводили методом газовой хроматографии на газовом хроматографе «Кристалл 2000М» в режиме линейного программирования от 100 до 300°C. Разделение углеводородов велось на капиллярной колонке длиной 25 м, диаметром 0.2 мм с неподвижной фазой РЕ-XLB (0.33 мкм). Температура испарителя – 300°C, температура детектора – 250°C. В качестве газа-носителя использовали гелий.

Гидротермальные процессы оказывают влияние на выход и состав продуктов длительной экстракции. Так, после гидротермального воздействия на породу наибольший выход экстракта наблюдается на первом этапе экстракции (20 ч). Это почти в 6 раз больше (3.50 против 0.60%) по сравнению с исходной породой. В составе продуктов опыта снижается содержания асфальтенов и возрастает содержание насыщенных и ароматических углеводородов, появляются высокоуглеродистые углистые вещества типа карбено-карбоидов, можно полагать, про-

дукты деструкции керогена [4]. При экстракции исходной породы наличие этих углеродистых веществ зафиксировано только в продуктах длительной экстракции (68 ч). На второй стадии экстракции заметно увеличивается выход экстракта из исходной породы, в составе которого, как и в экстракте после гидротермального воздействия на породу, самое высокое содержание насыщенных углеводородов. На третьей стадии экстракции (116 ч) из исходной породы извлекаются смолисто-асфальтеновые компоненты и, по-видимому, полициклические ароматические углеводороды, а из породы после гидротермальной обработки в основном асфальтены. Это свидетельствует о том, что гидротермальное воздействие приводит к частичной деструкции высокомолекулярных компонентов в породе и образованию более легких и подвижных углеводородов, которые извлекаются из нее уже на первых стадиях экстракции. В результате длительная экстракция позволила дополнительно извлечь 1.76% экстракта из исходной породы и 0.64% экстракта из породы после гидротермального опыта. Общий выход экстракта из исходной породы составил 2.36%, а после гидротермальной обработки породы 4.14%.

В ряде работ [3, 5] указано на наличие такого явления, как захват свободных углеводородов структурой керогена, и они становятся недоступны для растворителя при проведении экстракции по стандартной методике, вследствие блокирования их пространственной структурой керогена. Проведенные исследования подтверждают факт захвата свободных углеводородов структурой керогена.

Т а б л и ц а 1

*Выход экстрактов из доманиковой породы Березовской площади Ромашкинского месторождения и их групповой состав*

№ образца	Выход экстракта, мас. %	*Групповой состав, мас. %				
		НУ	АС	Смолы	Асф.	Карбены и карбоиды
<i>1. Исходная порода</i>						
1.1**	0.60	2.46	21.31	18.03	58.20	-
1.2	1.38	59.22	15.64	16.20	5.59	3.35
1.3	0.38	8.70	23.91	28.26	39.13	следы
<i>2. Порода после опыта</i>						
2.1	3.50	13.59	25.94	15.66	39.10	5.71
2.2	0.39	49.59	12.12	13.56	23.40	1.33
2.3	0.25	0.77	6.92	11.54	80.77	следы

*П р и м е ч а н и я.* \* НУ – насыщенные УВ, АС – ароматические соединения, Асф. – асфальтены.  
\*\*Время экстракции: 1.1 и 2.1 – 20 ч; 1.2 и 2.2 – 68 ч; 1.3 и 2.3 – 116 ч.

Значения геохимических коэффициентов экстрактов из пород Березовской площади по данным ГХ исследований

Объект	П/Ф	П/C <sub>17</sub>	Ф/C <sub>18</sub>	C <sub>27</sub> /C <sub>17</sub>	$\frac{\Sigma(C_{27}-C_{31})}{\Sigma(C_{15}-C_{19})}$	$\frac{2nC_{29}}{(C_{28}+C_{30})}$	СР1	НЧ/Ч	$\frac{(П+Ф)}{(C_{17}+C_{18})}$
<i>1. Исходная порода</i>									
1.1	0.62	0.71	1.35	0.19	0.11	0.76	0.95	0.93	1.01
1.2	0.63	0.73	1.36	0.17	0.12	0.75	0.86	0.87	1.02
1.3	0.57	0.81	1.58	0.29	0.20	0.61	0.91	0.93	1.18
<i>2. Породы после гидротермального опыта</i>									
2.1	0.58	0.76	1.39	0.33	0.26	0.70	0.89	0.98	1.07
2.2	0.57	0.75	1.43	0.73	0.39	1.04	1.03	0.93	1.07
2.3	0.47	0.81	1.19	1.74	0.82	0.64	1.03	0.78	1.03

*Примечания.* П/Ф – отношение пристана к фитану; П/C<sub>17</sub> – отношение пристана к н-алкану C<sub>17</sub>; Ф/C<sub>18</sub> – отношение фитана к н-алкану C<sub>18</sub>; C<sub>27</sub>/C<sub>17</sub> – коэффициент распределения н-алканов в средних фракциях;  $\frac{\Sigma(C_{27}-C_{31})}{\Sigma(C_{15}-C_{19})}$  – отношение количества высокомолекулярных алканов к низкомолекулярным алканам;  $\frac{2nC_{29}}{(C_{28}+C_{30})}$  – коэффициент нечетности в среднемoleкулярной области; СР1 – коэффициент нечетности в высокомолекулярной области; НЧ/Ч – коэффициент нечетности;  $\frac{(П+Ф)}{(C_{17}+C_{18})}$  – отношение суммы пристана и фитана к сумме н-алканов C<sub>17</sub> и C<sub>18</sub>.

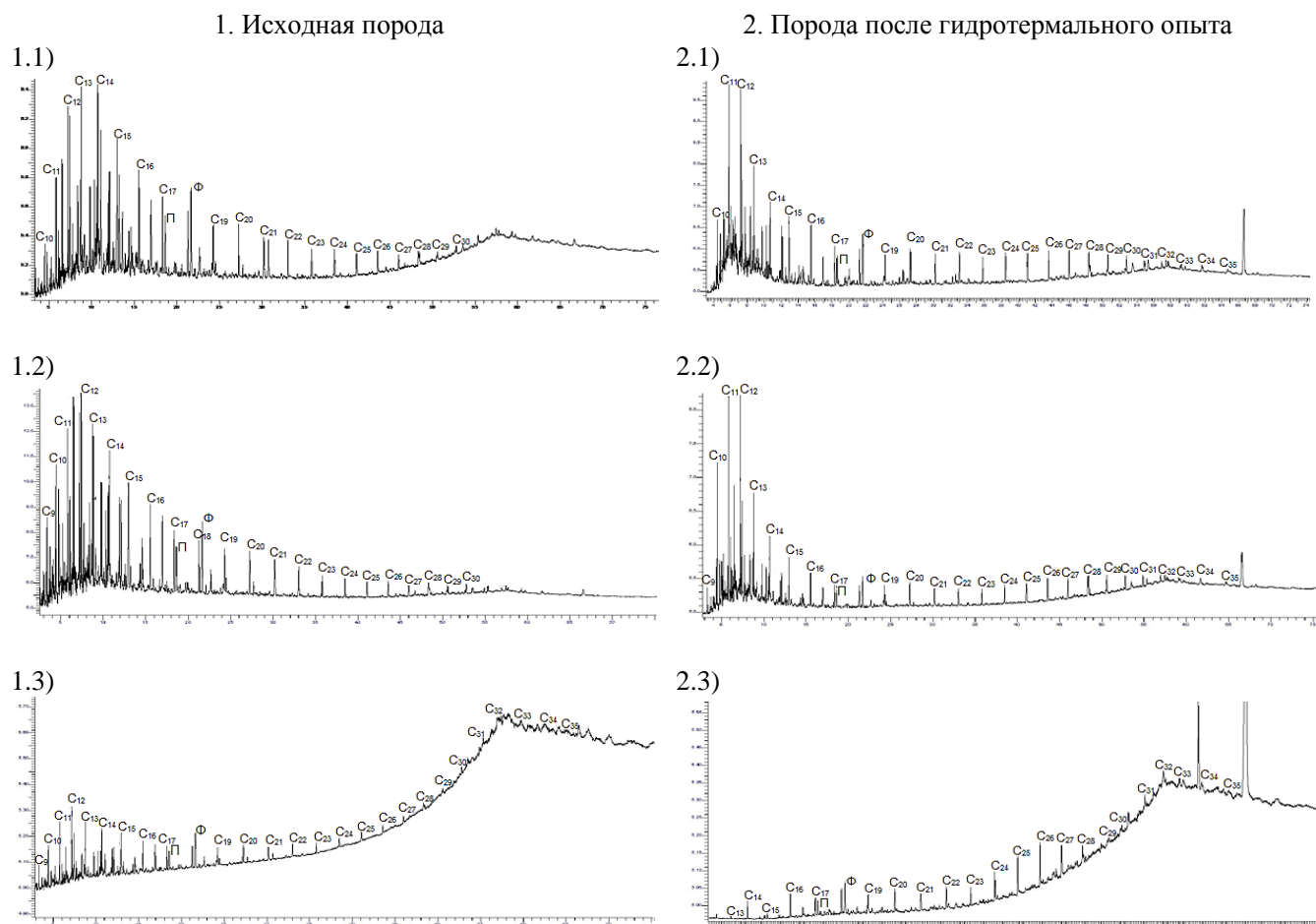


Рис. 1. Хроматограммы фракций насыщенных углеводородов из доманиковой породы Березовской площади до (1) и после гидротермального опыта (2). Время экстракции: 1.1 и 2.1 – 20 ч; 1.2 и 2.2 – 68 ч; 1.3 и 2.3 – 116 ч.

В составе насыщенных фракций из пород после первой и второй стадий экстракции (рис. 1) присутствуют н-алканы состава ряда  $C_{10}$ - $C_{35}$ , среди которых преобладают их низкомолекулярные гомологи. Длительная экстракция способствует дополнительному извлечению из породы низкомолекулярных н-алканов  $C_{10}$ - $C_{14}$ , на что указывает идентичный характер молекулярно-массового распределения н-алканов в экстрактах первой и второй стадий. Вид хроматограмм продуктов длительной экстракции (116 ч) свидетельствует об отсутствии в их составе легких фракций, которые уже извлечены на первых стадиях экстракции. Изменения в составе алканов находят свое отражение в значениях геохимических показателей (табл. 2).

**Заключение.** Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о дополнительном нефтеизвлечении из плотных низкопроницаемых доманиковых пород при длительной их экстракции органическими растворителями, по сравнению со стандартной методикой. Показано также, что предварительная гидротермальная обработка доманиковой породы способствует не только дополнительному извлечению углеводородов, но и в более короткие сроки, по-видимому, вследствие раскрытия каналов их выхода.

#### Литература

1. Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И. Кероген: Методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2005. 254 с.

2. Кравченко М.Н., Дмитриев Н.М., Мурадов А.В., Диева Н.Н., Герасимов В.В. Инновационные методы разработки керогеносодержащих коллекторов, стимулирующие нефтегенерационный потенциал // Георесурсы. 2016. Т. 18, № 4. Ч. 2. С. 330–336.

3. Баталин О.Ю., Вафина Н.Г. Формы захвата свободных углеводородов керогеном // Межд-ый журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2013. № 10. С. 418–425.

4. Каюкова Г.П., Киямова А.М., Михайлова А.Н., Косачев И.П., Петров С.М., Романов Г.В., Ситдикова Л.М., Плотникова И.Н., Вахин А.В. Генерация углеводородов при гидротермальных превращениях органического вещества доманиковых пород // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 2 (594). С. 21–28.

5. Behar F., Vandenbroucke M. Characterization and quantification of saturates trapped inside kerogen: Implications for pyrolysate composition // Org. Geochem. 1988. V. 13, № 4–6. P. 927–938.

#### References

1. Bogorodskaya L.I., Kontorovich A.E., Larichev A.I. Kerogen: Research methods, geochemical interpretation. Novosibirsk, SO RAN, Filial Geo, 2005. 254 p.

2. Kravchenko M.N., Dmitriev N.M., Muradov A.V., Dieva N.N., Gerasimov V.V. Innovation methods for developing kerogen-containing oil-reserve rocks to stimulate oil-generation potential. Georesursy, 2016, vol. 18, no. 4, pt. 2, pp. 330–336.

3. Batalin O.Yu., Vafina N.G. Types of free hydrocarbon trapping by kerogen. Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy, 2013, no. 10, pp. 418–425.

4. Kayukova G.P., Kiyamova A.M., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Petrov S.M., Romanov G.V., Sitdikova L.M., Plotnikova I.N., Vakhin A.V. Generation of hydrocarbons by hydrothermal transformation of organic matter of domanik rocks. Khimiya i tekhnologiya topliv i masel, 2016, no. 2 (594), pp. 21–28.

5. Behar F., Vandenbroucke M. Characterization and quantification of saturates trapped inside kerogen: Implications for pyrolysate composition // Org. Geochem. 1988. V. 13. № 4–6. P. 927–938.



## **INFLUENCE OF HYDROTHERMAL IMPACT AND PROLONGED EXTRACTION ON GENERATION OF HYDROCARBONS FROM KEROGEN OF DOMANIC ROCK**

© A.N. Mikhailova, G.P. Kayukova

Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry,  
FRC Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences,  
8, ulitsa Academician Arbuzov, 420088, Kazan, Russian Federation

In the work on the example of a sample of Domanic carbonate-siliceous rock from sediments of the Semiluki-Mendym horizon of the Romashkino oil field shows the effect of a three-stage prolonged extraction with a mixture of organic solvents on the generation of petroleum hydrocarbons from it, before and after exposure to hydrothermal factors on the rock. The experiment on the hydrothermal effect on the rock was carried out in a carbon dioxide medium at a temperature of 300°C and a pressure in the system of 15 MPa. After hydrothermal treatment of the rock, the highest yield of the extract is observed at the first stage of extraction (20 hours), which made it possible to extract 6 times more extract than from the original rock. As a part of the products of the experiment, the content of asphaltenes decreases and the content of saturated and aromatic hydrocarbons increases; as a result of the destruction of kerogen, high-carbonaceous coals substances such as carbene-carboids appear. At the second stage of extraction (68 hours), the yield of the extract from the source rock significantly increases, in which, as in the extract after hydrothermal exposure to the rock, the content of saturated hydrocarbons increases several times. At the third extraction stage (116 hours), tar-asphaltene components and polycyclic aromatic hydrocarbons are extracted from the source rock, and after hydrothermal treatment, mainly asphaltenes are extracted from the rock. As a result, prolonged extraction made it possible to increase the yield of the extract from the source rock by 3 times, and in combination with hydrothermal exposure to the rock, by 7 times

The presence of the hydrocarbon conservation effect in the kerogen structure was confirmed and the possibility of generating an additional amount of hydrocarbons from Domanic rock, differing in group and hydrocarbon composition, depending on the hydrothermal effect and the duration of long extraction, was shown.

Key words: kerogen, generation, hydrocarbons, shale oil, domanic rock, extraction.