

УДК 665.6-404

ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ И ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИИ НА ГЕНЕРАЦИЮ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ НИЗКОПРОНИЦАЕМЫХ ПОРОД ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

© 2024 г. А. Н. Михайлова^{1*}, Г. П. Каюкова²

¹ *Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета, Казань, 420008, ул. Кремлевская, 4/5*

² *Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова — обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, 420088, ул. Ак. Арбузова, д. 8
* E-mail: stasu07@mail.ru*

Поступила в редакцию 06.10.2023

После доработки 05.02.2024

Принята к публикации 13.05.2024

Изучено влияние гидротермальной обработки высокоуглеродистой низкопроницаемой доманиковой породы на эффективность извлечения из нее углеводородов в процессе длительной четырехстадийной экстракции в течение 20, 68, 116 и 220 ч смесью органических растворителей (хлороформ, толуол и изопропиловый спирт). Установлено, что по сравнению с экстракцией необработанной породы, ее гидротермальная обработка при 300°C в среде CO₂ позволяет на первом этапе (в течение 20 ч) извлечь в 6 раз больше экстракта. С увеличением длительности экстракции до 68 ч выход экстракта снижается в 8 раз, но в его составе также увеличивается содержание насыщенных углеводородов более чем в три раза, по сравнению с первой стадией, при снижении доли асфальтенов, смол и ароматических соединений. На третьей стадии экстракции (116 ч) выход экстракта составляет всего 0.16%, в составе которого резко снижается содержание смол и увеличивается содержание асфальтенов до 52%. Экстракт четвертой стадии (220 ч) на 80.77% состоит из асфальтенов. В исходной породе максимальный выход экстракта, обогащенного насыщенными углеводородами с минимальным содержанием асфальтенов зафиксирован после второй стадии экстракции. В процессе длительной экстракции выход фракций нефти из исходной породы увеличивается почти в 4 раза, а в совокупности с ее предварительной гидротермальной обработкой — в 7 раз, что показывает возможности генерации дополнительного количества углеводородов. Выявлены изменения в структурно-групповом, углеводородном, элементном и микроэлементном составе фракций нефти, извлекаемых из низкопроницаемой доманиковой породы, в зависимости от времени экстракции и направленности преобразований состава органического вещества данной породы в процессах гидротермальной обработки.

Ключевые слова: доманиковая порода; кероген; гидротермальное воздействие; генерация; добыча углеводородов; нефть; состав

DOI: 10.53392/27823857-2024-4-1-51; EDN: DFSOKL

Ввиду сокращения запасов легкой традиционной нефти в России, все больше внимания исследователей направлено на поиск новых альтернативных источников углеводородного сырья, а также на повышение эффективности добычи на объектах с высокой выработанностью традиционных запасов нефти. В последние годы повышенный интерес вызывают низкопроницаемые высокоуглеродистые породы доманиковых отложений, широко распространенные на территории России, в связи

с перспективами добычи из них легкой сланцевой нефти [1, 2]. Породы характеризуются высоким содержанием керогена, являющимся потенциальным источником нефтяных углеводородов (УВ). Согласно литературным данным [2, 3] кероген является природным полимерным органическим материалом с высокой молекулярной массой, и по «теории появления органических нефтяных материалов», растения и морские организмы преобразуются сначала в кероген, затем в битум и, наконец, в нефть и

газ. Извлечение углеводородов из керогена в более короткие сроки (по сравнению со сроками его созревания в естественной среде), возможно только в результате его термических преобразований при дополнительном внешнем воздействии.

Исследования, направленные на изучение преобразований органического вещества (ОВ) в результате термических воздействий, проводятся с 60-х годов XX в., по большей части, с применением пиролитических методов исследований. Так, в работе Peters K. E. [3] с использованием метода Rock-Eval проведена оценка нефтегенерационного потенциала и термической зрелости органического вещества на коллекции образцов пород: Chevron (Колорадо), Jurassic (Саудовская Аравия), Green River (США), Toarcian (Франция). Burnham A. K. с соавт. [4] методом пиролитического Rock-Eval исследовал нефтесодержащие породы и выделенный кероген и устанавливал скорости выделения различных продуктов. Lewan M. D. [5] в своих исследованиях моделировал термическое воздействие на преобразование керогена в водной и безводной среде при температурах выше 300°C и устанавливал роль воды в процессах преобразования органического вещества. Им было показано, что при 300°C нахождение воды в реакционной системе практически не оказывает влияния на деструкцию керогена, в то время как при более высоких температурах, напротив, влияние очень существенно. Espitalii J. в работах с соавт. [6] исследовал роль минеральной матрицы породы при пиролитическом разложении керогена и установил активное участие глинистых минералов в «удержании» тяжелых углеводородных соединений, способствующих их коксованию при росте температурного воздействия [7].

На сегодняшний день исследования данного аспекта разработки трудноизвлекаемых углеводородов из керогенсодержащих низкопроницаемых пород продолжают [8–15]. Гидротермальные системы являются достаточно распространенным явлением в природе. В этих условиях циркулирующая горячая вода обеспечивает протекание единого процесса, включающего созревание ОВ, обособления образовавшихся продуктов и их миграцию. Согласно литературным данным [14] вода в гидротермальных условиях является важнейшим неорганическим растворителем. Считается, что по геологическим масштабам этот процесс протекает в течение непродолжительного времени, однако в рамках человеческого восприятия времени этот процесс может занимать несколько десятков миллионов лет. В связи с этим для получения дополнительного притока углеводородов из трудноизвлекаемых запасов нефти в более короткие сроки требуется искусственное внешнее воздействие. Так, в работах авторов Бушнева Д. А.

с соавт. [8], Федяевой О. Н. с соавт. [9] на основании экспериментов по водному пиролизу в условиях до-, около- и сверхкритических воздействий установлены изменения в структуре керогена в результате протекания различных физико-химических процессов в зависимости от температуры и состояния воды. В работе [10] на основании гидротермальных экспериментов со сланцевой породой месторождения Natih B (Оман) при температурах 300, 350 и 400°C показано, что при 350°C происходит наилучшее преобразование сланцевой породы с точки зрения выхода и качества получаемой сланцевой нефти.

Авторами [11] с применением метода Rock-Eval установлено, что на этапе деструкции керогена (пик S₂) фиксируются не только продукты деструкции, но и ранее захваченные свободные углеводороды, содержание которых не отражается в изменении интенсивности пика S₁, что подтверждает захват углеводородов керогеном. В работе [12] при изучении особенностей изменения структурно-фазовых характеристик асфальтенов тяжелой нефти выявлена также значительная способность ассоциатов асфальтенов к иммобилизации в их составе углеводородных фракций.

Особенности продуктов гидротермальных превращений ОВ битуминозной породы из карбонатно-глинистых доманиковых отложений верхнего девона Ромашкинского месторождения, рассмотрены в работе [13]. Гидротермальные опыты проводили как с битуминозной, так и с дебитуминизированной породой, содержащей кероген, в открытой проточной системе при температуре 360°C в среде водяного пара и водорода, в результате которых выявлена разная миграционная и адсорбционная способность *n*-алканов.

В работе [16] установлено влияние гидротермальных воздействий при температурах 200, 250, 300 и 350°C на ОВ низкопроницаемых пород двух разных лито-фациальных типов (карбонатных и карбонатно-кремнистых пород) из доманиковых отложений верхнего девона. После гидротермального преобразования (в среде CO₂) керогена и высокомолекулярных соединений в экстрактах из пород увеличивается содержание насыщенных углеводородов при снижении содержания ароматических углеводородов и асфальтенов. Гидротермальное воздействие на карбонатные породы приводит к практически полной трансформации керогена при 300°C с образованием УВ, в то время как наиболее интенсивный процесс трансформации керогена доманиковых карбонатно-кремнистых пород происходит при температуре 350°C, но и при данной температуре значительная часть керогена не подвергается трансформации [16]. В работе [17] исследована на-

правленность процесса искусственного созревания ОВ и керогена высокоуглеродистой доманиковой породы и установлено, что с повышением температуры интенсивно генерируются метан и другие легкие алканы. В значительном количестве образуется диоксид углерода. При максимальной температуре воздействия увеличивается содержание нерастворимого ОВ и газообразных продуктов. Температура, при которой образуется максимальное количество жидких углеводородов — 300°C.

Особое внимание в процессах интенсификации нефтедобычи в последнее время направлено на изучение возможности использования в данных процессах диоксида углерода, который благодаря своей способности хорошо растворяться в нефти, химической инертности и нетоксичности получил широкое применение в нефтедобывающей промышленности [18, 19]. Растворение CO₂ в нефти влияет на снижение ее вязкости, увеличение в объеме, снижение межфазного натяжения на границе нефть—CO₂, а также способствует увеличению проницаемости пласта вследствие влияния угольной кислоты на нефтемещающие породы. В связи со всем вышесказанным, изучение процессов преобразования твердого ОВ доманиковых пород в нефтяные фракции в гидротермальных условиях является важным этапом при разработке эффективных технологий добычи углеводородного сырья из низкопроницаемых доманиковых отложений.

Цель работы — получение новой информации о составе и структуре углеводородов, генерированных из высокоуглеродистой доманиковой породы на различных стадиях длительной ее экстракции, а также о влиянии на данный процесс предварительной гидротермальной обработки породы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе для экстракции образцов породы в аппарате Сокслета и для проведения жидкостно-адсорбционной хроматографии экстрактов использовались растворители: *n*-гексан, толуол, изопропанол, хлороформ, по квалификации относящиеся к «химически чистым», приобретенные в АО «ЭКОС-1».

Объекты. Объектом исследования служил образец исходной карбонатно-кремнистой породы, отобранный из интервала глубин 1718.5–1724.5 м доманиковых семилукско-мендымских отложений верхнего девона Березовской площади Ромашкинского месторождения (образец 1), а также порода после гидротермального воздействия (образец 2). Ромашкинское месторождение — одно из крупнейших месторождений мира с запасами более 5 млрд тонн, приуроченное к тектонической

структуре первого порядка — Южно-Татарскому своду [20]. Месторождение многопластовое, включает 18 промышленно нефтеносных региональных и локальных горизонтов. Мощность осадочных отложений, покрывающих кристаллический фундамент на территории структуры Ромашкинского месторождения, составляет всего 1.5–2 км. Доманиковые отложения сосредоточены в пределах франского яруса верхнего девона. Оцененный генерационный потенциал этих пород составляет 700 млн тонн, в то время как из продуктивных пластов Ромашкинского месторождения уже добыто более 2.2 млрд тонн нефти [20].

По данным термического анализа содержание ОВ в исследуемом образце породы 11.77%, большая часть которого (9.20%) приходится на высокомолекулярные компоненты и кероген [21]. Порода характеризуется следующим минеральным составом: кальцит — 63%, кварц — 27%, микроклин — 6%, с небольшой примесью мики (слюды) и пирита.

Методы. Эксперимент по гидротермальному воздействию на породу проведен при 300°C в автоклаве емкостью 1 л в среде CO₂. Содержание воды по отношению к массе взятой навески породы составило 30%. Использование CO₂ обусловлено его хорошей растворимостью в нефти и пластовой воде по сравнению с другими газами, вследствие чего увеличивается подвижность тяжелой нефти и проницаемость плотных нефтемещающих пород, что позволяет существенно увеличить нефтеотдачу [22, 23]. Начальное давление в системе составляло 2 МПа, в процессе эксперимента поднималось до 15 МПа.

Экстракцию свободных углеводородов проводили из измельченных образцов доманиковой породы размером 5–15 мм в аппарате Сокслета смесью органических растворителей, в течение четырех последовательных стадий длительностью: 20, 68, 116 и 220 ч, до заметного осветления смеси растворителей после каждой стадии экстракции. Выход экстрактов оценивали весовым способом к массе исходной навески породы.

Групповой состав экстрактов определяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии согласно ГОСТ 32269–2013 «Битумы нефтяные. Метод разделения на четыре фракции». Предварительно из экстрактов осаждали асфальтены в 40-кратном по объему количестве *n*-гексана в течение 24 ч, с последующим удалением с них мальтенов в аппарате Сокслета [24]. Далее мальтены методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии разделялись на фракции: насыщенных УВ, ароматических соединений и смол. Разделение проводили на колонке высотой 600 мм и диаметром 22 мм, заполненной

оксидом алюминия Al_2O_3 размером 0.160–0.250 мм (ТУ 2163–011–51444844–2005), прокаленным при 425°C. Вымывание насыщенных УВ проводили *n*-гексаном, ароматических соединений — толуолом, смол — смесью толуола и изопропилового спирта, взятых в соотношении 1:1 [21].

Методом ИК-Фурье-спектроскопии исследовали экстракты до и после гидротермального опыта. ИК-спектры снимали на ИК-спектрофотометре Tenzor 27 в диапазоне 4000–400 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} . Жидкие образцы наносили в виде тонкой пленки между двумя плоскопараллельными пластинками из КВг. Оптическую плотность (D) определяли по формуле $D = \lg(I_0/I)$, где I_0 — интенсивность света, прошедшего через растворитель, I — интенсивность света, прошедшего через исследуемый образец. Для оценки изменений в структурно-групповом составе исследованных экстрактов 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). Наличие в исследуемых объектах тех или иных структурных фрагментов определялось на основании литературных данных по соотношению соответствующих полос поглощения [25, 26].

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 PE-XLB (0.33 μm). Температура испарителя — 300°C, температура детектора — 250°C. В качестве газа-носителя использовали гелий. Полученные данные обрабатывались при помощи программы TotalChrom Navigator фирмы Perkin Elmer. Методом внутренней нормализации определен молекулярный состав *n*-алканов состава C_8 – C_{35} , рассчитаны геохимические показатели: Pr/Ph — пристан/фитан; Pr/ C_{17} — пристан/*n*- C_{17} ; Ph/ C_{18} — фитан/*n*- C_{18} ; CPI = $(C_{29}/C_{28} + C_{30})$, коэффициент нечетности в высокомолекулярной области; НЧ/Ч — отношение всех нечетных гомологов *n*-алканов к четным; $(Pr + Ph)/(C_{17} + C_{18})$ — (пристан + фитан)/(*n*- C_{17} + *n*- C_{18}).

Микроэлементный состав экстрактов определяли с помощью рентгено-флуоресцентного спектрометра Shimadzu EDX-800 HS2. Содержание микроэлементов приведено в процентах, относительно суммы элементов, определяемых данным прибором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выход экстрактов и их групповой состав.

В ранее проведенных исследованиях нами установлено [16], что гидротермальное воздействие на высокоуглеродистую карбонатно-кремнистую породу с содержанием органического вещества 11.7% из доманиковых отложений Березовской площади Ромашкинского месторождения при 300°C и давлении 15 МПа способствует протеканию интенсивных процессов деструкции высокомолекулярных битуминозных компонентов и керогена, что приводит к увеличению выхода сланцевой нефти и изменению ее качественного состава. В условиях эксперимента кероген высокоуглеродистой карбонатно-кремнистой доманиковой породы разрушается лишь на 50%, о чем свидетельствует снижение содержания ОВ в породе с 9.20 до 4.58% (определено по потере массы образца в интервале температур 400–600°C).

Гидротермальная обработка породы влияет на выход и качество фракций нефти, извлеченных из данной породы на различных стадиях экстракционного процесса (табл. 1). Так, наибольший выход экстракта наблюдается на первом этапе экстракции в течение 20 ч, что почти в 6 раз больше (3.50 против 0.60%), по сравнению с исходной породой. В составе экстракта увеличивается содержание насыщенных УВ (с 2.46 до 13.59%) и ароматических соединений (с 21.31 до 25.94%) при снижении содержания асфальтенов (с 58.20 до 39.10%). Зафиксировано появление углистых веществ типа карбенов/карбоидов, которые, как можно полагать, представляют собой продукты разложения керогена и последующей деструкции и уплотнения высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых битуминозных компонентов породы в гидротермальных процессах [12]. При экстракции исходной породы наличие карбенов/карбоидов зафиксировано только в продуктах длительной экстракции (68 ч).

На второй стадии экстракции гидротермально-обработанной породы выход экстракта снижается до 0.39%, то есть в 8 раз, но в его составе увеличивается содержание насыщенных УВ более чем в три раза, до 49.59%, по сравнению с первой стадией. Доля асфальтенов, смол и ароматических соединений снижается. При экстракции исходной породы наблюдается несколько иная закономерность: максимальный выход экстракта (1.38%) зафиксирован не на первой, а на второй стадии экстракционного процесса. В составе экстракта, как и экстракта из гидротермально-обработанной породы, высокое содержание насыщенных углеводородов (59.22%) и низкое содержание асфальтенов (5.59%).

Таблица 1. Выход и групповой состав экстрактов из доманиковой породы Березовской площади Ромашкинского месторождения

№ образца	Выход экстракта, мас%	Групповой состав, мас%				
		Насыщенные УВ	Ароматические УВ	Смолы	Асфальтены	Карбены/карбоиды
1. Исходная порода						
1.1 (20 ч)	0.60	2.46	21.31	18.03	58.20	—
1.2 (68 ч)	1.38	59.22	15.64	16.20	5.59	3.35
1.3 (116 ч)	0.38	8.70	23.91	28.26	39.13	следы
1.4 (220 ч)	0.01	Продукт ввиду малого количества — не изучен				
2. Порода после опыта, $T = 300^{\circ}\text{C}$, $P = 15$ атм, среда CO_2 , H_2O — 30% к навеске породы						
2.1 (20 ч)	3.50	13.59	25.94	15.66	39.10	5.71
2.2 (68 ч)	0.39	49.59	12.12	14.89	23.40	следы
2.3 (116 ч)	0.16	12.01	26.66	8.00	52.00	1.33
2.4 (220 ч)	0.09	0.77	6.92	11.54	80.77	следы

Судя по данным группового состава (табл. 1), на третьей стадии экстракции (116 ч) из исходной породы извлекаются, в основном, остаточные смолисто-асфальтеновые компоненты и полициклические ароматические углеводороды, поскольку содержание ароматических УВ заметно увеличивается (23.91%), по сравнению с их содержанием в экстрактах первой и второй стадий. Выход экстракта после третьей стадии экстракции из породы после гидротермального эксперимента составляет всего 0.16%, в его составе резко снижается содержание смол и до 52% увеличивается содержание асфальтенов. Насыщенные УВ, ароматические соединения и смолы в аналогичном экстракте из гидротермально-обработанной породы присутствуют в значительно меньших концентрациях. Это свидетельствует о том, что гидротермальное воздействие на породу приводит к частичной деструкции высокомолекулярных компонентов и керогена в породе с образованием более легких и подвижных углеводородов, которые извлекаются из нее уже на первых стадиях экстракционного процесса. Дальнейшая экстракция в течение 220 ч, в отличие от образца исходной породы, позволила извлечь еще 0.09% органики. Можно полагать, что это асфальтены, которые находились в структуре керогена или были прочно связаны с породой через N-, S-, O-связи, которые при гидротермальной обработке породы разрушаются. Продукт четвертой стадии экстракции из исходной породы, ввиду малого количества (0.01%) не был изучен. Общий выход экстракта из исходной породы составил 2.37%, а после гидротермальной ее обработки — 4.14%, то есть, после гидротермального опыта и длительной экстракции из породы извлечено на 1.76% больше экстракта, по сравнению с исходной породой.

ГХ анализ. В составе насыщенных фракций из доманиковой породы после первой (20 ч) и второй (68 ч) стадий экстракции присутствуют *n*-алканы состава C_{10} – C_{35} , среди которых преобладают их низкомолекулярные гомологи с максимальными концентрациями *n*-алканов C_{12} – C_{14} (рис. 1 и 2, а, б). Вид хроматограмм экстрактов, извлеченных из пород в процессах длительной экстракции (116 ч) свидетельствует об отсутствии в их составе в значительных количествах легких фракций, которые уже извлечены на первых стадиях экстракции (рис. 1, в и рис. 2, в). На хроматограммах в высокомолекулярной области наблюдается высокий фон, указывающий на наличие в составе экстрактов сложных высокомолекулярных структур и УВ, не разделенных в данных условиях ГХ анализа. Тем не менее, в остаточных количествах присутствуют *n*-алканы состава C_{10} – C_{35} , распределение которых характерно для насыщенных фракций нефти первых двух стадий экстракции. Обращает на себя внимание состав экстракта, полученного на четвертой стадии экстракции гидротермально-обработанной породы, продолжительность которой составляла 220 ч. Выход этой фракции составляет всего 0.09%, основная часть которой (80.77%) приходится на асфальтены (см. табл. 1). На хроматограмме насыщенных углеводородов отсутствует высокий фон, как сказано выше, указывающий на наличие сложных высокомолекулярных структур и УВ. Можно полагать, что гидротермальное воздействие на породу и длительная экстракция способствуют более глубокой диффузии растворителя в пористую структуру керогена, и извлечению из него остаточных свободных УВ [11, 28].

Изменения в составе алканов находят свое отражение в значениях геохимических показателей (рис. 3),

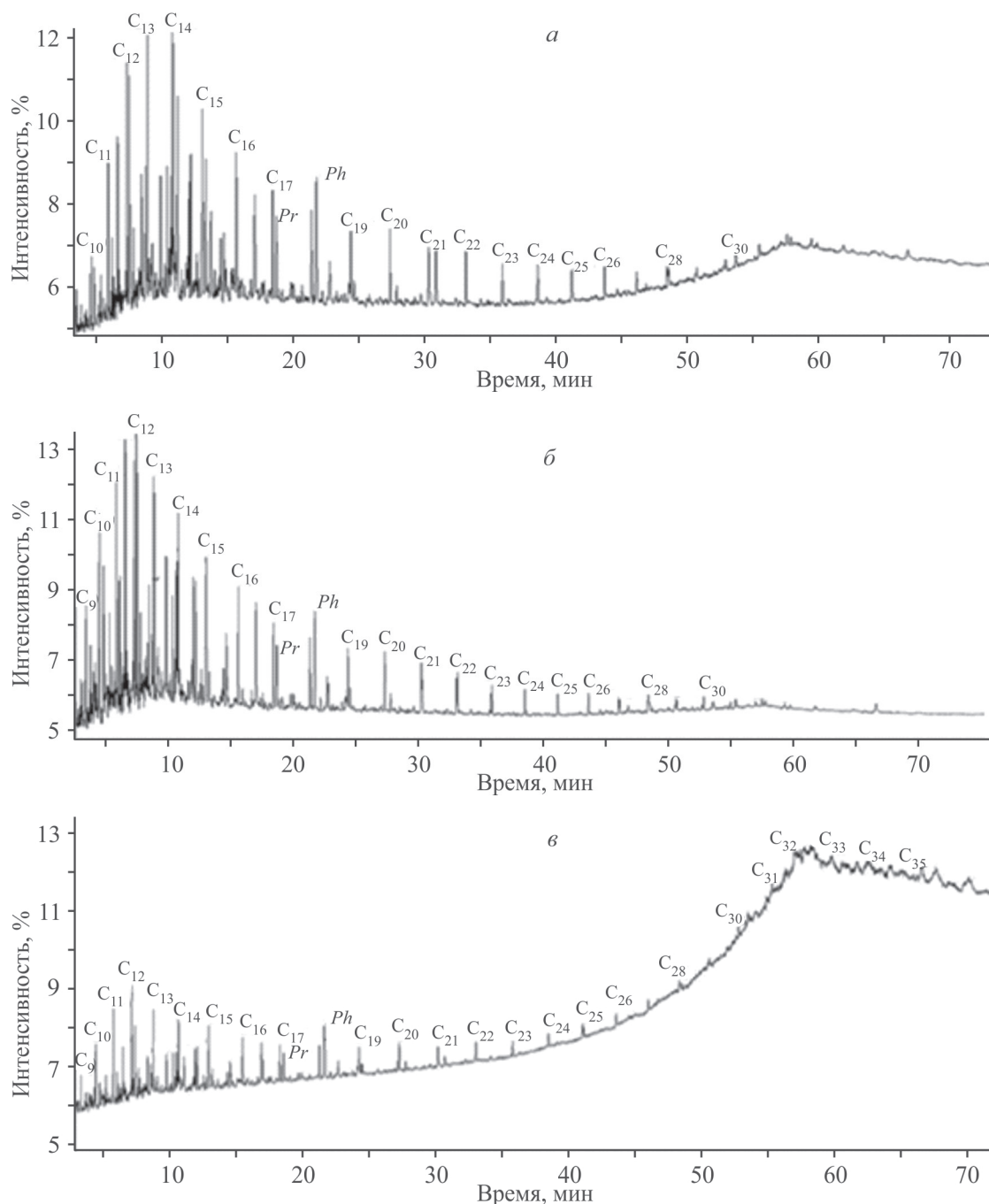


Рис. 1. Хромограммы фракций насыщенных углеводородов, извлекаемых из исходной доманиковой породы Березовской площади в процессе длительной экстракции: *а* — 20 ч; *б* — 68 ч; *в* — 116 ч [27].

которые позволяют контролировать процесс извлечения УВ из пород и качество извлекаемой нефти.

Результаты молекулярно-массового распределения нормальных алканов и изопреноидов показывают, что по значениям параметра $K_i = (Pr + Ph) / (n-C_{17} + n-C_{18}) > 1$ экстракты по химической классификации Ал. А. Петрова относятся к нефтям химического типа A^2 — нафтено-парафиновым и парафино-нафтеновым, с количественным преоб-

ладанием изопреноидных алканов над алканами нормального строения [29]. Значения соотношения Pr/Ph , которое является индикатором генезиса нефти, незначительно снижаются для обоих образцов, по мере увеличения длительности экстракции до 116 ч с 0.62 до 0.57 (образец 1) и с 0.58 до 0.47 (образец 2). Низкие значения отношения C_{27}/C_{17} (0.19 и 0.33) для экстрактов первой стадии экстракции свидетельствуют об извлечении из пород более низкомолекуляр-

ных углеводородов, наличие которых характерно для катагенно-зрелых нефтей, генерированных ОВ морских фаций в восстановительных условиях осадконакопления [29]. По параметрам Π/C_{17} и Φ/C_{18} , отражающим уровень катагенеза углеводородных систем, экстракты после первой ступени экстракции также характеризуются близкими значениями. Однако длительная экстракция образцов породы до и после гидротермального воздействия приводит к разнонаправленным изменениям значения данного параметра. В экстракте из исходной породы после 116 ч экстракции значение параметра Φ/C_{18} снижается до 1.58, в то время как аналогичная продолжительность экстракции породы после гидротермального воздействия способствует более резкому снижению данного параметра до 1.19. Значения коэффициента $\Sigma(C_{27}-C_{31})/\Sigma(C_{15}-C_{19})$ увеличиваются для обоих образцов от первой до третьей стадии экстракции, что указывает на предпочтительное извлечение из пород высокомолекулярных *n*-алканов. При этом следующая, четвертая стадия экстракции породы после гидротермального воздействия приводит к

снижению значения данного параметра, подтверждая практически отсутствие легких фракций в данном экстракте. Значения параметров СРІ (коэффициента нечетности $C_{29}/C_{28} + C_{30}$) в высокомолекулярной области и НЧ/Ч (коэффициента нечетности) имеют близкие значения для обоих образцов после первого этапа экстракции. Последующая длительная экстракция образца исходной породы не приводит к существенному изменению значений данных параметров, в то время как после 116 ч экстракции породы после гидротермального воздействия значение СРІ увеличивается с 0.89 до 1.03, а значение НЧ/Ч, напротив, снижается — с 0.98 до 0.78. Это подтверждает влияние гидротермальных процессов на состав нефти в породе и, следовательно, находит свое отражение в распределении четных и нечетных *n*-алканов в продуктах ее экстракции [14].

Структурно-групповой состав. По данным ИК-Фурье-спектроскопии, в ИК-спектрах экстрактов из образцов пород (исходной карбонатно-кремнистой породы — образец 1 и породы после гидротермального воздействия — образец 2 после второй

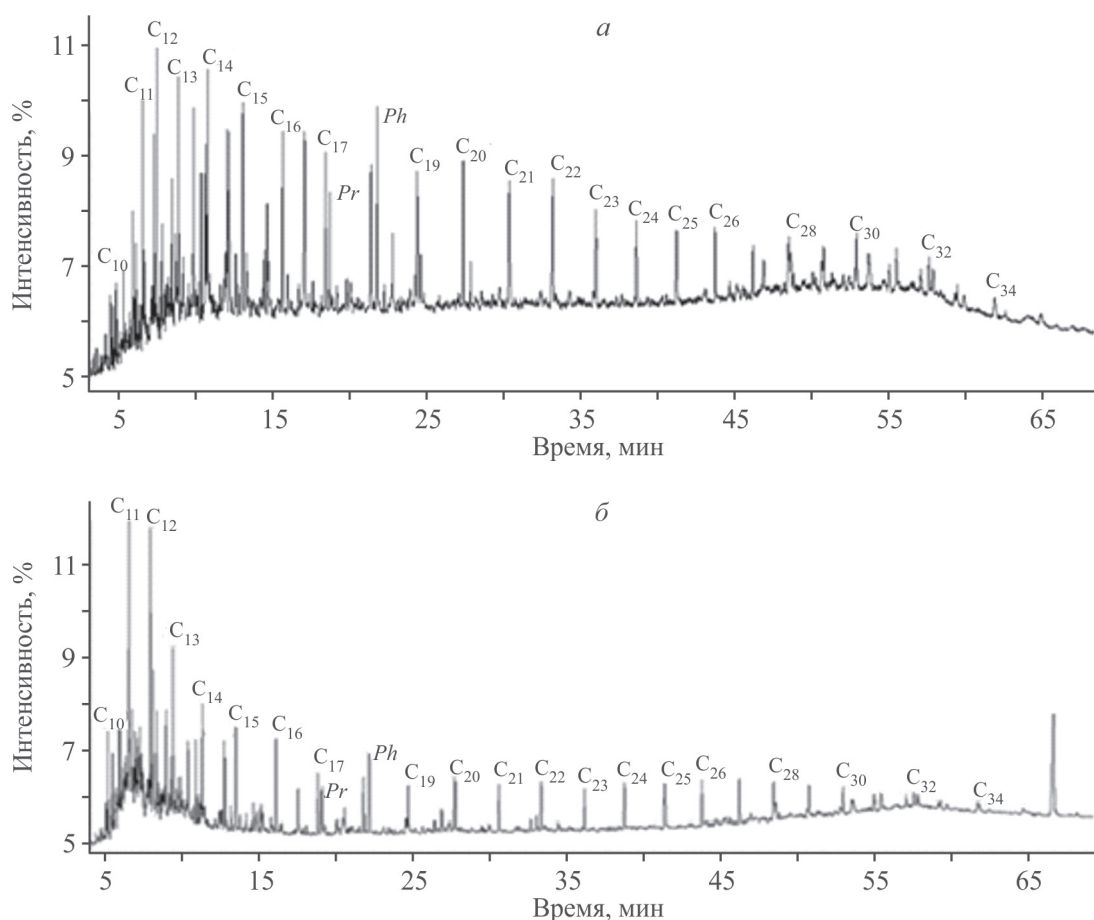


Рис. 2. Хроматограммы фракций насыщенных углеводородов, извлекаемых из доманиковой породы Березовской площади в процессе длительной экстракции после предварительного на нее гидротермального воздействия при 300°C в углекислотной среде: *а* — 20 ч; *б* — 68 ч; *в* — 116 ч; *г* — 220 ч.

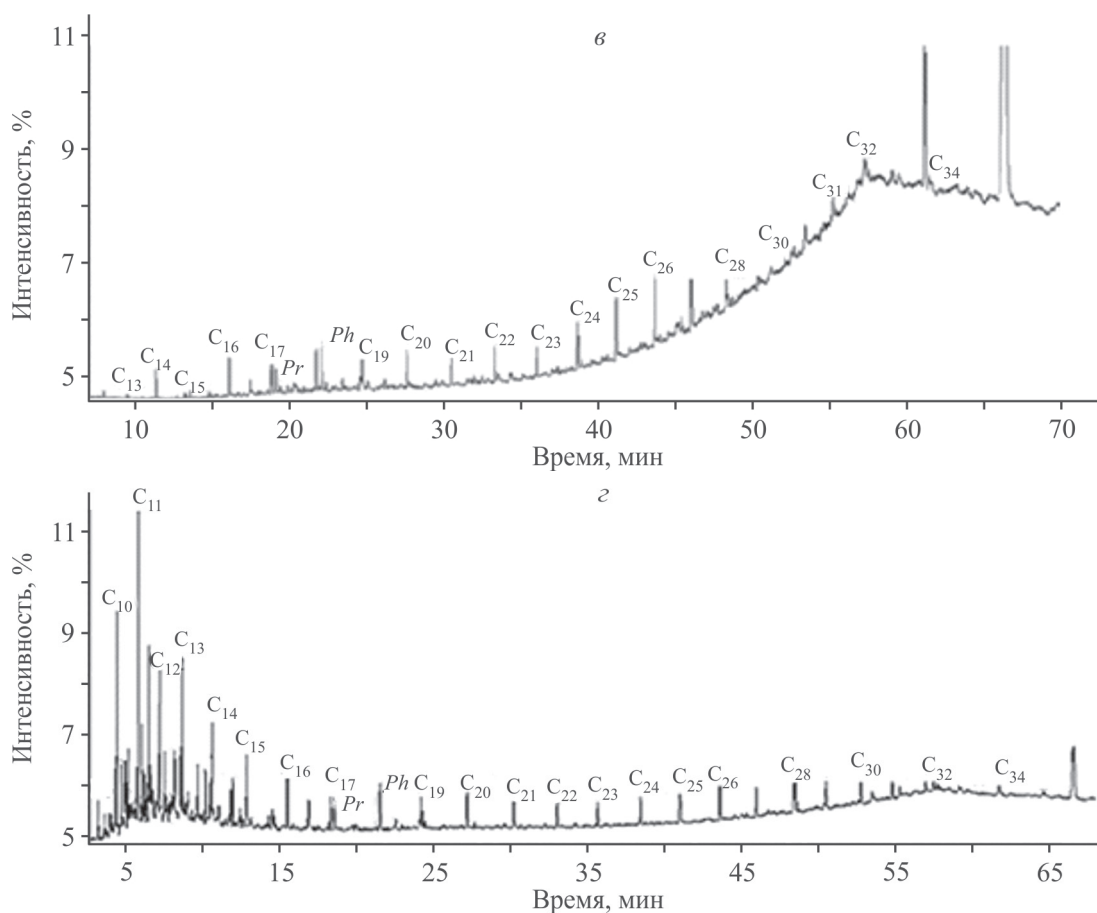


Рис. 2. Продолжение.

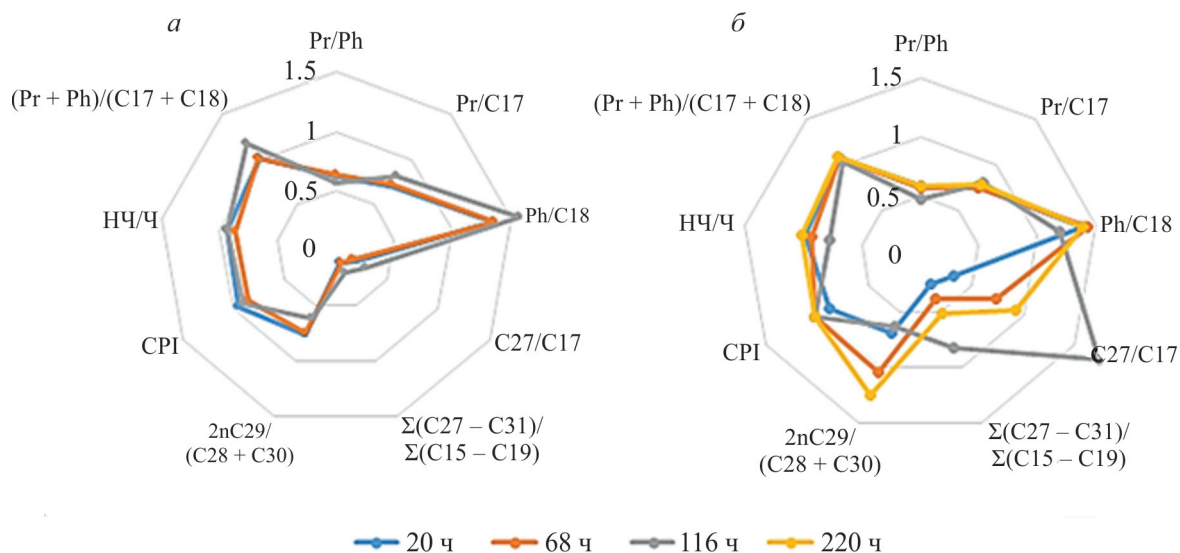


Рис. 3. Диаграммы значений хроматографических показателей распределения алканов в насыщенных фракциях экстрактов из породы на различных стадиях экстракционного процесса.

a — исходная порода; *б* — порода после гидротермального опыта.

Этап и время экстракции: 1.1 и 2.1 — 20 ч; 1.2 и 2.2 — 68 ч; 1.3 и 2.3 — 116 ч; 2.4 — 220 ч.

стадии экстракции (68 ч) наблюдается увеличение интенсивности полосы 1605 см^{-1} , характерной для

ароматических структур, вследствие чего значения коэффициента ароматичности $C_1 = D_{1600}/D_{720}$ увели-

чиваются: с 2.78 до 4.20 для экстракта из исходной породы и с 2.71 до 4.10 для экстракта из породы после гидротермального опыта (рис. 4, табл. 2). С увеличением длительности экстракции до 116 ч из породы извлекается все большее количество ароматических УВ, о чем свидетельствует увеличение относительного содержания ароматических структур в ИК-спектрах экстрактов и значения показателя ароматичности C_1 до 4.36 и 4.46 соответственно. Заметно увеличение интенсивности полосы 1649 см^{-1} , отвечающей поглощению $\text{C}=\text{O}$ -связей, сопряженных с кольцевыми фрагментами конденсированных ароматических структур. Параллельно снижаются значения показателя алифатичности $C_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$ с 2.71 до 1.80 и 1.37.

ИК-спектры продуктов третьей стадии экстракции (116 ч) отличаются наличием более интенсивной полосы поглощения 1710 см^{-1} , что свидетельствует о более высоком содержании в них

карбонильных $\text{C}=\text{O}$ структурных фрагментов [26]. Значения показателя окисленности $C_2 = D_{1710}/D_{1465}$ для исходной породы изменяются с 0.16 до 0.36, а породы после гидротермального эксперимента — с 0.15 до 0.37. Это, в первую очередь, связано с высоким содержанием в данных экстрактах смол и асфальтенов, которые являются наиболее окисленными высокомолекулярными структурами сланцевой нефти [30].

Экстракты из образцов исходной и гидротермально-обработанной породы с различных стадий экстракционного процесса не существенно отличаются друг от друга по значениям спектральных показателей ароматичности и окисленности. Однако увеличение значений этих показателей на последних стадиях экстракции подтверждает более интенсивное извлечение связанных с породой высокомолекулярных компонентов, содержащих ароматические фрагменты и кислородсодержащие группы, что под-

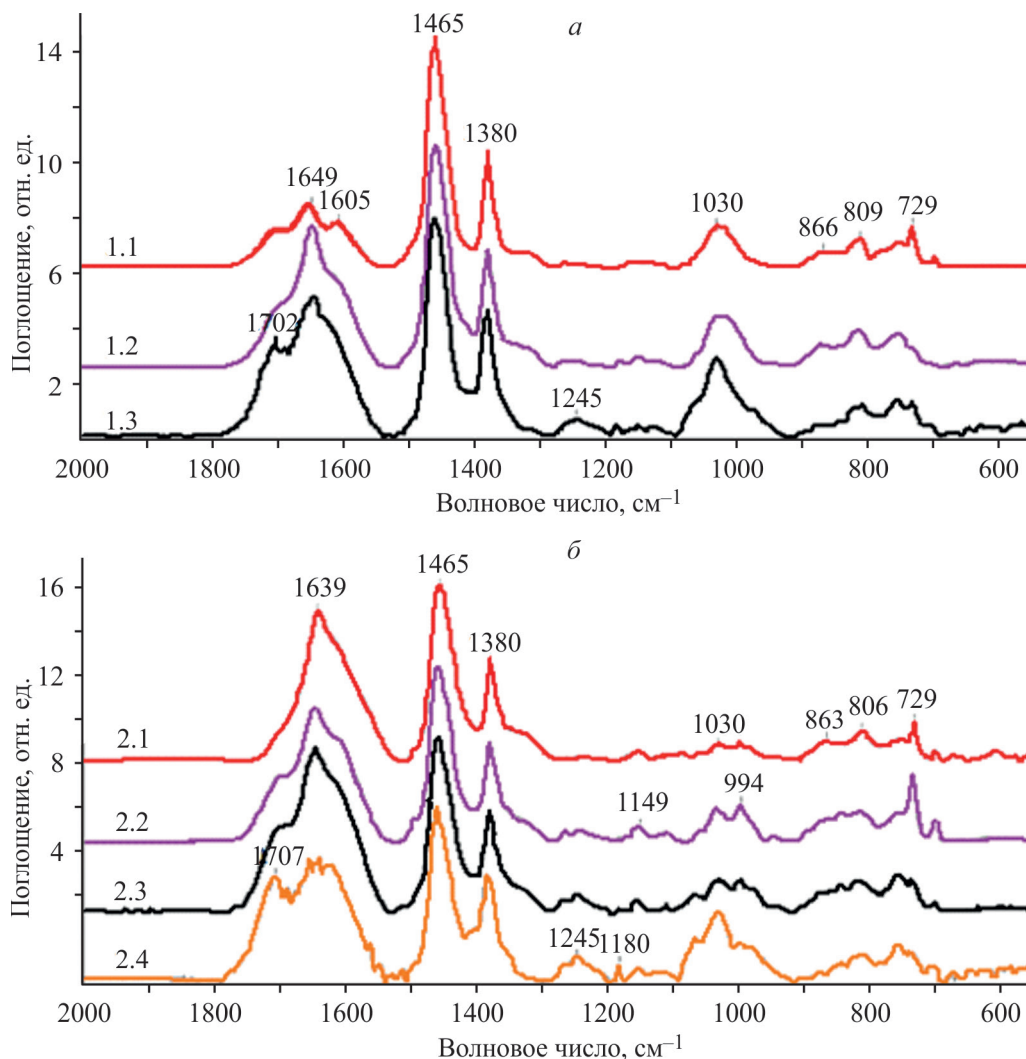


Рис. 4. ИК-спектры экстрактов из доманиковой породы на различных временных стадиях экстракционного процесса (20, 68, 116, 220 ч): *а* — исходная порода; *б* — доманиковая порода после гидротермальной обработки.

Таблица 2. Характеристика экстрактов из доманиковой породы методом ИК-спектроскопии

№ образца**	Оптическая плотность D в макс полос поглощения при λ , см ⁻¹							Спектральные коэффициенты*				
	1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	C1	C2	C3	C4	C5
1. Исходная порода												
1.1	0.137	0.323	0.506	2.000	1.190	0.521	0.182	2.78	0.16	0.59	2.71	0.26
1.2	0.194	0.487	0.844	1.996	1.335	0.650	0.201	4.20	0.24	0.67	1.82	0.33
1.3	0.312	0.726	0.912	2.000	1.433	1.076	0.209	4.36	0.36	0.72	1.80	0.54
2. Породы после гидротермального опыта 300°C, P = 15 МПа												
2.1	0.129	0.293	1.186	2.000	1.38 т	0.559	0.437	2.71	0.15	0.69	1.53	0.28
2.2	0.289	0.635	1.201	1.996	1.509	0.692	0.293	4.10	0.32	0.76	1.50	0.35
2.3	0.316	0.734	1.357	1.996	1.559	0.776	0.304	4.46	0.37	0.78	1.37	0.39

* Спектральные коэффициенты: ароматичности $C_1 = D_{1600}/D_{720}$; окисленности $C_2 = D_{1710}/D_{1465}$; разветвленности $C_3 = D_{1380}/D_{1465}$; алифатичности $C_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$; осерненности $C_5 = D_{1030}/D_{1465}$.

** Значения номеров образцов см. табл. 1.

тверждается высоким содержанием асфальтенов (52%) в экстракте.

Изучение процессов нефтеобразования и нефтевытеснения на примере экспериментов по водному пиролизу незрелых, богатых ОВ и содержащих кероген II типа сланцевых пород Qianjiang (Китай), при температурах 260–380°C, давлениях 46.6–103.7 МПа в течение 48 ч проведено в работе [31]. Результаты анализов показали, что взаимодействие между битумом и минеральной матрицей породы или керогеном обеспечивают функциональные группы с высокой полярностью кислородсодержащих соединений [31, 32]. В нашем исследовании увеличение интенсивности полос поглощения в области 1100–1245 см⁻¹, соответствующих кислородсодержащим эфирным С–О–С и спиртовым С–ОН группам, подтверждает увеличение кислородсодержащих соединений в продуктах длительных стадий экстракции. Увеличение интенсивности полосы поглощения 1030 см⁻¹ свидетельствует об увеличении содержания сульфоксидных S=O групп в составе экстрактов. Значения показателя осерненности $C_5 = (D_{1030}/D_{1465})$ увеличивается с 0.26 до 0.54 для исходной породы и с 0.28 до 0.39 для породы после гидротермального опыта.

Экстракты последних стадий отличаются разным содержанием в них алифатических фрагментов и сульфоксидных групп. Экстракт из породы после гидротермальной обработки отличается меньшим содержанием высокомолекулярных парафиновых структур и соединений с сульфоксидными S=O группами. По-видимому, это происходит вследствие частичного разрушения данных структур в результате деструкции по наименее устойчивым С–С, С–N, С–O, С–S-связям при гидротермальном воздействии [16].

Элементный и микроэлементный состав экстрактов. Согласно данным элементного состава, представленным на рис. 5, длительная экстракция образцов пород до и после гидротермального воздействия, приводит к разнонаправленным изменениям их концентраций. Так, содержание серы $S_{\text{общ}}$ в экстракте из исходной породы после третьей стадии экстракции в течение 116 ч снижается с 94.36 до 69.0%, в то время как аналогичная продолжительность экстракции породы после гидротермального воздействия приводит к увеличению содержания серы с 56.49 до 72.10%. Содержание Са в экстракте из исходной породы после 116 ч экстрагирования, напротив, увеличивается с 0.53 до 6.51%, а в экстракте из породы после гидротермального воздействия — снижается с 25.47 до 8.29%. Изменения в содержании серы и кальция свидетельствуют о вымывании данных элементов из породы, что может изменять поровое пространство породы и влиять на нефтеизвлечение.

Особенностью доманиковых пород является не только плотная структура, наличие керогена, а также высокая концентрация в них микроэлементов (МЭ), большая часть которых, сосредоточена в керогенах, меньшая — в асфальтенах и смолах [30, 33]. Присутствие МЭ значительно осложняет процесс переработки тяжелого нефтяного сырья, снижает качество нефтепродуктов, создает неблагоприятное воздействие на окружающую среду [7]. На территории Республики Татарстан преобладает так называемый ванадиевый тип нефтей: в них отношение V/Ni выше 1, а концентрация этих МЭ превышает 100 и 50 г/т соответственно [33].

Длительная экстракция доманиковой породы приводит к увеличению в составе экстрактов V и Ni. Концентрации V увеличивается в экстракте из

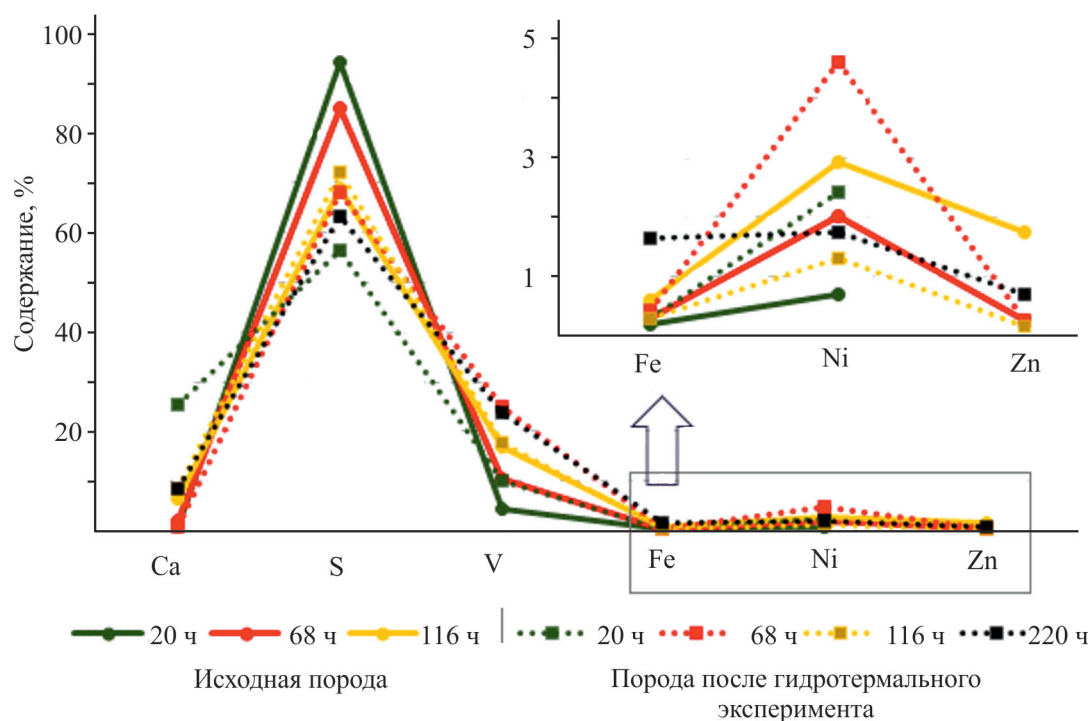


Рис. 5. Диаграммы изменения элементного состава экстрактов из доманиковой породы до и после гидротермального воздействия на разных стадиях экстракции.

исходной породы с 4.24 до 17.00% после 116 ч экстракции, в экстракте из гидротермально-обработанной породы — с 10.15% до 24.93% после 68 ч, а после 116 ч экстракции снижается до 17.64%, и при дальнейшей экстракции (220 ч) вновь увеличивается до 23.86%. Концентрация Ni изменяется аналогично, а именно, в экстракте из исходной породы возрастает с увеличением времени экстракции до 116 ч — с 0.68 до 2.93%, а в экстракте из породы после гидротермального эксперимента максимальное значение достигается после 68 ч (4.60% против 2.40%), далее после 116 ч снижается до 1.28%, и при дальнейшей экстракции, аналогично изменению концентрации ванадия, увеличивается до 1.74%. Содержание Fe, в основном, изменяется в интервале 0.18–0.59%, за исключением экстракта последней стадии (220 ч) из гидротермально-обработанной породы, где его содержание увеличивается до 1.63%. Таким образом, предварительная гидротермальная обработка породы способствует эффективному извлечению максимальных концентраций V и Ni после 68 ч экстракции, в то время как в составе экстрактов из исходной породы их концентрации увеличиваются с увеличением продолжительности экстракции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследовано влияние гидротермального воздействия при температуре 300°C в угле-

кислой среде на эффективность извлечения углеводов из доманиковой породы при ее длительной экстракции и установлено, что предварительное паротепловое воздействие на породу способствует дополнительному извлечению углеводов при меньшем времени экстрагирования. В процессе длительной экстракции из гидротермально обработанной породы извлечено на 1.76% больше экстракта, по сравнению с исходной породой. Установлено, что гидротермальная обработка породы позволяет на первом этапе экстракции (20 ч) извлечь в 6 раз больше экстракта, по сравнению с исходной породой, в составе которого увеличено содержание насыщенных углеводов при снижении содержание асфальтенов. С увеличением длительности экстракции до 68 ч выход экстракта снижается в 8 раз, но в его составе также увеличивается содержание насыщенных углеводов более чем в три раза, по сравнению с первой стадией, при снижении доли асфальтенов, смол и ароматических соединений. По химической классификации экстракты из пород первых двух стадий относятся к нефтено-парафиновым нефтям с количественным преобладанием изопреноидных алканов над нормальными типа А². На третьей стадии экстракции (116 ч) выход экстракта составляет всего 0.16%, в его составе резко снижается содержание смол и увеличивается содержание асфальтенов до 52%. Экстракт четвертой стадии (220 ч) из данной породы на 80.77% состоит

из асфальтенов, которые, либо были прочно адсорбированы породой, либо находились в структуре керогена. В продуктах длительных стадий экстракции увеличено содержание кислородсодержащих соединений.

Выявлено влияние предварительной гидротермальной обработки породы на изменения структурно-группового, углеводородного и микроэлементного состава экстрактов в зависимости от продолжительности экстракции породы. Содержание кальция и серы в составе фракций нефти, извлекаемых из гидротермально обработанной породы, указывает на возможные изменения в ее поровом пространстве, вследствие интенсивного вымывания данных элементов при длительной экстракции. Эти изменения способствуют также интенсивному извлечению максимальных концентраций V и Ni на первых стадиях экстракции, в то время как их концентрации в составе экстрактов из исходной породы увеличиваются по мере увеличения продолжительности экстракционного процесса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда по Проекту № 23-73-01230 от 08.08.2023 г. Гидротермальный эксперимент проведен совместно с Каюковой Г.П. в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Михайлова Анастасия Николаевна, к.х.н., с.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8938-0246>;

Каюкова Галина Петровна, д.х.н., в.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5707-7370>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ступакова А. В., Калмыков Г. А., Коробова Н. И., Фадеева Н. П., Гатовский Ю. А., Сулова А. А., Савуткин Р. С., Пронина Н. В., Большакова М. А., Завьялова А. П., Чупахина В. В., Петракова Н. Н., Мифтахова А. А. Доманиковые отложения Волго-Уральского бассейна — типы разреза, условия формирования и перспективы нефтегазоносности // Георесурсы. 2017. Спецвыпуск, ч. 1. С. 112–124.
2. Прищепина О. М., Аверьянова О. Ю., Жарков А. М. Нефтегазоносные отложения доманикового типа — резерв поддержания добычи углеводородов в промышленно освоенных районах // Георесурсы. 2013. № 4(54). С. 18–22.
3. Peters K. E. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis // AAPG Bulletin. 1986. V. 70. N 3. P. 318–329.
4. Burnham A. K., Braun R. L., Gregg H. R., Samoun A. M. Comparison of methods for measuring kerogen pyrolysis rates and fitting kinetic parameters // Energy & Fuels. 1987. V. 16. P. 452–458.
5. Lewan M. D. Experiments on the role of water in petroleum formation // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1997. V. 61. N 17. P. 3691–3723.
6. Espitalii J., Senga Makadi K., Trichet J. Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis // Org. Geochem. 1984. V. 6. P. 365–382.
7. Михайлова А. Н. Влияние гидротермальных воздействий на эффективность извлечения углеводородов из высокоуглеродистых доманиковых пород: дис. ... канд. хим. наук: 1.4.12: защищена 01.12.2021: утв. 29.04.2022. К., 2021. 148 с.
8. Бурдельная Н. С., Бушнев Д. А., Мокеев М. В. Изучение преобразования керогена методом ^{13}C ЯМР в твердом теле при естественном и искусственном созревании органического вещества // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. Июнь. 2015. № 6. С. 33–39.
9. Fedyayeva O. N., Antipenko V. R., Vostrikov A. A. Peculiarities of composition of hydrocarbon and heteroatomic substances obtained during conversion of kashpir oil shale in supercritical water // Russian Journal of Physical Chemistry. 2017. V. 11. N 8. P. 1246–1254. <https://doi.org/10.1134/S1990793117080036>
10. Saeed S. A., Taura U., Al-wahaibi Y., Al-Muntaser A. A. Hydrothermal conversion of oil shale : Synthetic oil generation and micro- scale pore structure change Hydrothermal conversion of oil shale: Synthetic oil generation and micro-scale pore structure change // Fuel. 2022. V. 312. N March. P. 122786. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122786>
11. Баталин О. Ю., Вафина Н. Г. Формы захвата свободных углеводородов керогеном // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2013. № 10. С. 418–425.
12. Kayukova G. P., Gubaidullin A. T., Petrov S. M., Romanov G. V., Petrukhnina N. N., Vakhin A. V. Changes of asphaltenes' structural phase characteristics in the process of conversion of heavy oil in the hydrothermal catalytic system // Energy & Fuels. 2016. V. 30. P. 773–783. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01328>.
13. 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 [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 // *Chemistry and technology of fuels and oils*. 2016. N 52. P. 149–161. <https://doi.org/10.1007/s10553-016-0685-2>.
14. *Рокосова Н. Н., Рокосов Ю. В., Усков С. И., Бодоев Н. В.* Состав и образование гидротермальной нефти (обзор) // *Нефтехимия*. 2001. Т. 41. № 1. С. 3–16.
 15. *Stainforth J. G.* Practical kinetic modeling of petroleum generation and expulsion // *Marine and Petroleum Geology*. Elsevier Ltd. 2009. V. 26. N 4. P. 552–572. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2009.01.006>
 16. *Кайукова Г. П., Mikhailova A. N., Kosachev I. P., Musin R. Z., Nasyrova Z. R., Aliev F. A., Vakhin A. V.* Hydrothermal impact on hydrocarbon generation from low-permeable domanic sedimentary rocks with different lithofacies // *Energy & Fuels*. 2021. V. 35. P. 11223–11238. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01138>
 17. *Каюкова Г. П., Михайлова А. Н., Насырова З. Р., Вахин А. В.* Гидротермальные преобразования органического вещества пород доманиковых отложений Татарстана в сланцевую нефть. М.: ГЕОС, 2022. 328 с.
 18. *Морозюк О. А., Барковский Н. Н., Калинин С. А., Бондаренко А. В., Андреев Д. В.* Экспериментальные исследования вытеснения высоковязкой нефти диоксидом углерода из карбонатных пород // *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. 2019. № 6. С. 51–56. [https://doi.org/10.30713/2413-5011-2019-6\(330\)-51-56](https://doi.org/10.30713/2413-5011-2019-6(330)-51-56)
 19. *Zhang N., Wei M., Bai B.* Statistical and analytical review of worldwide CO₂ immiscible field applications // *Fuel*. 2018. V. 220. P. 89–100. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.140>
 20. *Базаревская В. Г.* Уникальное Ромашкинское месторождение Татарстана — неиссякаемый источник прироста запасов нефти // *Георесурсы*. 2006. № 2 (19). С. 9–11.
 21. *Кайукова Г. П., Mikhailova A. N., Morozov V. P., Musin R. Z., Vandyukova I. I., Sotnikov O. S., Remeev M. M.* Comparative study of changes in the composition of organic matter of rocks from different sampling-depth intervals of domanic and domankoid deposits of the Romashkino oilfield // *Petroleum Chemistry*. 2019. V. 59. N 10. P. 1124–1137. <https://doi.org/10.1134/S0965544119100050>
 22. *Johnson G.* Recovering more oil through CO₂ flooding // *Valve Magazine*. Fall. 2014. P. 38–44.
 23. *Каюкова Г. П., Михайлова А. Н., Косачев И. П., Морозов В. П., Вахин А. В.* Гидротермальные превращения органического вещества высокоуглеродистой доманиковой породы при разных температурах в углекислотной среде // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 3. С. 307–320. <https://doi.org/10.31857/S0028242120030090> [*Кайукова Г. П., Mikhailova A. N., Kosachev I. P., Morozov V. P., Vakhin A. V.* Hydrothermal transformations of organic matter of carbon-rich domanic rock in carbon dioxide environment at different temperatures // *Petroleum Chemistry*. 2020. V. 60. P. 278–290. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030093>]
 24. *Богомолов А. И., Темяко М. Б., Хотынцева Л. И.* Современные методы исследования нефтей. Л.: Недра, 1984. 431 с.
 25. *Иванова Л. В., Сафиева Р. З., Кошелев В. Н.* ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов // *Вестник Башкирского университета*. 2008. Т. 13. № 4. С. 869–874.
 26. *Тарасевич Б. Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы. М.: Изд-во МГУ им. Ломоносова, 2012. 55 с.
 27. *Михайлова А. Н., Каюкова Г. П.* Влияние гидротермального воздействия и длительной экстракции на генерацию углеводородов из керогена доманиковой породы. // *Известия Уфимского научного центра РАН. Материалы XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии, 17–21 сентября 2018 г., г. Уфа*. 2019. № 4. С. 102–106.
 28. *Behar F., Vandenbroucke M.* Characterization and quantification of saturates trapped inside kerogen: Implications for pyrolysate composition // *Org. Geochem*. 1988. V. 13. N 4–6. P. 927–938.
 29. *Петров Ал. А.* Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
 30. *Nasyrova Z. R., Kayukova G. P., Gareev B. I., Eskin A. A., Vakhin A. V.* Influence of supercritical water on the composition and distribution of microelements in resins, asphaltenes, kerogens, and rocks of Tatarstan domanic deposits of different lithological types // *Petroleum Chemistry*. 2023. V. 63. N 1. P. 120–127. <https://doi.org/10.1134/S0965544123020184>
 31. *Pan Y., Li M., Sun Y., Li Z., Liu P., Jiang B., Liao Y.* Characterization of free and bound bitumen fractions in a thermal maturation shale sequence. Part 1 : Acidic and neutral compounds by negative-ion ESI FT-ICR MS // *Organic Geochemistry*. 2019. V. 134. P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2019.05.005>
 32. *Гордадзе Г. Н.* Термолиз органического вещества в нефтегазопроисковой геохимии. М.: Институт геологии и разработки горючих ископаемых, 2002. 336 с.
 33. *Якубов М. Р., Синяшин К. О., Абилова Г. Р., Тазеева Э. Г., Милордов Д. В., Якубова С. Г., Борисов Д. Н., Грязнов П. И., Миронов Н. А., Борисова Ю. Ю.* Дифференциация тяжелых нефтей по содержанию ванадия и никеля в асфальтенах и смолах // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 5. С. 525–531. <https://doi.org/10.7868/S0028242117050197> [*Yakubov M. R., Sinyashin K. O., Abilova G. R., Tazeeva E. G., Milordov D. V., Yakubova S. G., Borisov D. N., Gryaznov P. I., Mironov N. A., Borisova Y. Y.* Differentiation of heavy oils according to the vanadium and nickel content in asphaltenes and resins // *Petroleum Chemistry*. 2017. V. 57. P. 849–854. <https://doi.org/10.1134/S096554411710019X>].