УДК 550.4.02; 553.981 DOI:10.19110/geov.2023.10.4

Образование углеводородных газов доманиковым сланцем при пиролизе в автоклаве в присутствии воды

Д. А. Бушнев[1], Н. С. Бурдельная[1], А. А. Ильченко[1], Я. Д. Сенникова[1, 2]

[1]Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
boushnev@geo.komisc.ru, burdelnaya@geo.komisc.ru, aaderevesnikova@geo.komisc.ru
[2]Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина, Сыктывкар
yana.sennikova.2000@mail.ru

Образец доманикового сланца из стратотипического разреза по р. Чуть Ухтинского района был подвергнут воздействию температур 250—375 °С в автоклаве в присутствии воды. Состав и выход образовавшихся углеводородных газов был исследован методом газовой хроматографии. Выход всех углеводородов состава C_1—C_5 растёт экспоненциально с ростом температуры в автоклаве. Суммарный выход газообразных углеводородов C_1—C_5 при 375 °С составляет 71 мг/г $C_{орг}$ и достигает 18 мг/г $C_{орг}$ для метана. Повышение температуры в автоклаве приводит к снижению отношения метан/газы C_{2+}, что отражает смену механизма образования метана на соответствующем этапе термической эволюции органического вещества доманика.

Ключевые слова: *доманиковый сланец, углеводородные газы, водный пиролиз в автоклаве, органическое вещество.*

Formation of hydrocarbon gases in Domanik shale during hydrous pyrolysis

D. A. Bushnev[1], N. S. Burdelnaya[1], A. A. Ilchenko[1], Ya. D. Sennikova[1, 2]

[1]Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar,
boushnev@geo.komisc.ru, burdelnaya@geo.komisc.ru
[2]Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, Syktyvkar

A sample of Domanik shale from a stratotype section along the river Chut (Ukhta District, Komi Republic, Russia) was affected to temperatures of 250—375 °C in an autoclave in the presence of water. The composition and yield of the resulting hydrocarbon gases was studied by gas chromatography. The yield of all C_1—C_5 hydrocarbons grew exponentially with increasing temperature in the autoclave. The total yield of gaseous hydrocarbons C_1—C_5 at 375 °C was 71 mg/g Corg and reached 18 mg/g C_{org} for methane. The increasing temperature in the autoclave resulted in decreasing ratio of methane/C_{2+} gases, which reflected a changing mechanism of methane formation at the corresponding stage of the thermal evolution of the Domanik organic matter.

Keywords: *domanik shale, hydrocarbon gases, hydrous pyrolysis in an autoclave, organic matter.*

Введение

Гидротермальный эксперимент с анализом состава углеводородных газов широко проводился с различными породами, обогащёнными органическим веществом (ОВ) в различных методических вариантах. Можно отметить работы Lewan (1985); Andresen et al. (1995); Seewald et al. (1998); Uguna et al. (2013); Калмыков и др. (2021); Ma et al. (2021); Li et al. (2022). Основные варианты поставленных геохимиками экспериментов следующие: автоклав находится под давлением насыщенного пара воды, а сам эксперимент выполняется при температурах, ниже критической для воды (закрытая система) (Andresen et al., 1995); автоклав нагревается при заданном посредством внешнего регулятора давлении (полузакрытая система) (Ma et al., 2021). Могут изучаться газообразование различных пород при одной температуре и времени эксперимента (Kotarba, Lewan, 2013; Калмыков и др., 2021) или газообразование одной породы при варьирующих температурах и времени (Seewald et al., 1998; Uguna et al., 2013; Ma et al., 2021).

Доманиковые породы ранее были подвергнуты гидротермальному эксперименту при различных температурах в закрытом автоклаве. Были изучены изменения состава углеводородов битумоида (Бушнев, Бурдельная, 2013), изотопный состав углерода керогена, битумоида и его фракций (Бушнев и др., 2012), а также изменения химической структуры керогена (Burdelnaya et al., 2014; Бушнев и др., 2019). Состав углеводородных и неуглеводородных газов, образующихся при обработке доманиковой породы в автоклаве, изучался в МГУ (Калмыков и др., 2021), а также КФУ (Каюкова и др., 2022).

Количественные данные о составе и выходе газообразных углеводородов в расчёте на органическое вещество исходной породы, образующихся при термолизе доманикового сланца в автоклаве в присутствии воды, в настоящее время отсутствуют. Целью работы является постановка и проведение гидротермального эксперимента с доманиковым сланцем из стратотипического разреза, качественный и количественный анализ образующихся газообразных углеводородов состава C_1—C_5.

Экспериментальная часть

Подготовка доманикового сланца. Сланец, отобранный из обнажения по р. Чуть вблизи устья, был раздроблен на кусочки примерным размером 2 × 2 × 0.5 см.

Для цитирования: Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Ильченко А. А., Сенникова Я. Д. Образование углеводородных газов доманиковым сланцем при пиролизе в автоклаве в присутствии воды // Вестник геонаук. 2023.10 (346). С. 37—41. DOI: 10.19110/geov.2023.10.4

For citation: Bushnev D. A., Burdelnaya N. S., Ilchenko A. A., Sennikova Ya. D. Formation of hydrocarbon gases in Domanik shale during hydrous pyrolysis, 2023, 10 (346), pp. 37—41, doi: 10.19110/geov.2023.10.4

Кусочки сланца были загружены в аппарат Сокслета и проэкстрагированы хлороформом.

Гидротермальный эксперимент. Использовался автоклав из нержавеющей стали объёмом 740 мл. В автоклав загружались кусочки проэкстрагированного сланца, доливалась вода. После герметизации свободный объём продувался аргоном путём неоднократных (× 4) наполнений до 10 атм. и стравливаний. Заданная температура поддерживалась с помощью электронного терморегулятора и проверялась посредством поверенного образцового термометра. Через 24 часа нагрев отключался, а автоклав охлаждался потоком воздуха из вентилятора.

Анализ углеводородных газов. После охлаждения автоклава до 25 °С газовая смесь подавалась в хроматограф «Кристалл-2000М» через кран-дозатор с петлёй 0.56 мл. Для разделения углеводородных газов применялась насадочная колонка, заполненная сорбентом «Порапак-Q» размером 3 м × 3 мм. Температура термостата программировалась от 40 до 160 °С. Для количественного анализа применялся метод градуировки по составу стандартной газовой смеси, в качестве которой применялась ГСО-ПГС 1 класса, содержащая метан, этилен, этан, пропан, изобутан, *н*-бутан, изопентан, *н*-пентан. Количественный расчёт образованных газов выполнялся с учётом остаточного давления в автоклаве и объёма автоклава, не занятого жидкостью.

Выделение битумоида и керогена проводилось по стандартным методикам. Экстракция растёртой породы осуществлялась хлороформом в аппарате Сокслета. Продолжительность экстракции — 36 часов (до обесцвечивания). Выделение керогена проводилось кислотной деминерализацией последовательным действием соляной и плавиковой кислот. Контроль полноты удаления минеральной части осуществлялся по количеству золы, которое в исследованных образцах керогена не превышало 9.5 %. Содержание пиритного железа в керогене не превышало 3.1 %.

Элементный анализ керогена. Определения содержания C, H, N, S выполнены в Институте химии Коми НЦ УрО РАН с использованием элементного анализатора Vario MICRO Cube (оператор И. М. Кузиванов).

Инфракрасная спектроскопия керогена. Запись спектров выполняли на приборе «Инфралюм ФТ-02» с использованием таблетирования керогена с KBr. 2.5 мг образца керогена смешивалось с 800 мг порошкообразного KBr. Запись спектров велась с шагом 4 см$^{-1}$ в интервале волновых чисел 4000—400 см$^{-1}$. Спектр каждого образца записывался дважды для двух отдельно приготовленных таблеток.

Результаты и их обсуждение

Особенности гидротермального эксперимента

Условия постановки гидротермального эксперимента предполагали, что при температурах 250—350 °С кусочки породы будут погружены в воду на протяжении всего времени воздействия высокой температуры. Максимальная температура гидротермального эксперимента (375 °С) была выше критической температуры для воды. Поэтому с учётом технических возможностей используемого автоклава количество добавляемой воды для этого опыта было определено для гарантированного непревышения допустимого рабочего давления, а сам эксперимент выполнен в перегретом паре плотностью 0.08 г/см^3.

Качественный состав углеводородных газов

Основные углеводородные газы, образующиеся при водном пиролизе доманикового сланца, — это метан, этилен, этан, пропен/пропан, изобутан, *н*-бутан, бутен-1, бутен-2 (*цис*- и *транс*-), изопентан, *н*-пентан (рис. 1). Соэлюирование пропена и пропана на используемой для анализа газов колонке делает невозможной их раздельную оценку.

Состав углеводородных газов, образующихся при различных температурах гидротермального эксперимента, несколько отличается. Повышение температуры автоклавирования меняет отношение метана к сумме других углеводородных газов (рис. 2, а). Величина C_1/C_{2+} в наших опытах снижается от 0.53 (250 °С) до 0.36 (375 °С). Из этого наблюдения может следовать, что при относительно низких температурах автоклавирования образование метана может быть связано с преобразованием углеводородных фрагментов керогена, дающих при нагреве *только* метан, например метокси-групп.

Образование предельных и непредельных углеводородных газов удобно рассмотреть на примере пары этилен/этан. Результаты анализа свидетельствуют, что

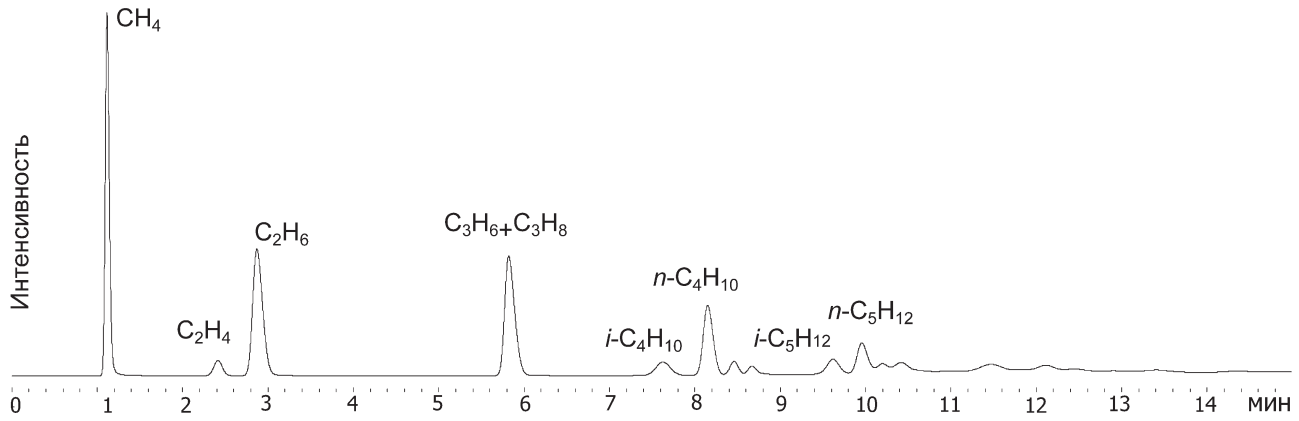

Рис. 1. Хроматограмма газовой смеси, образовавшейся в автоклаве из доманикового сланца в присутствии воды при температуре 325 °С за 24 часа

Fig. 1. Chromatogram of the gas mixture after hydrous pyrolysis of Domanik shale at a temperature of 325 °C within 24 hours

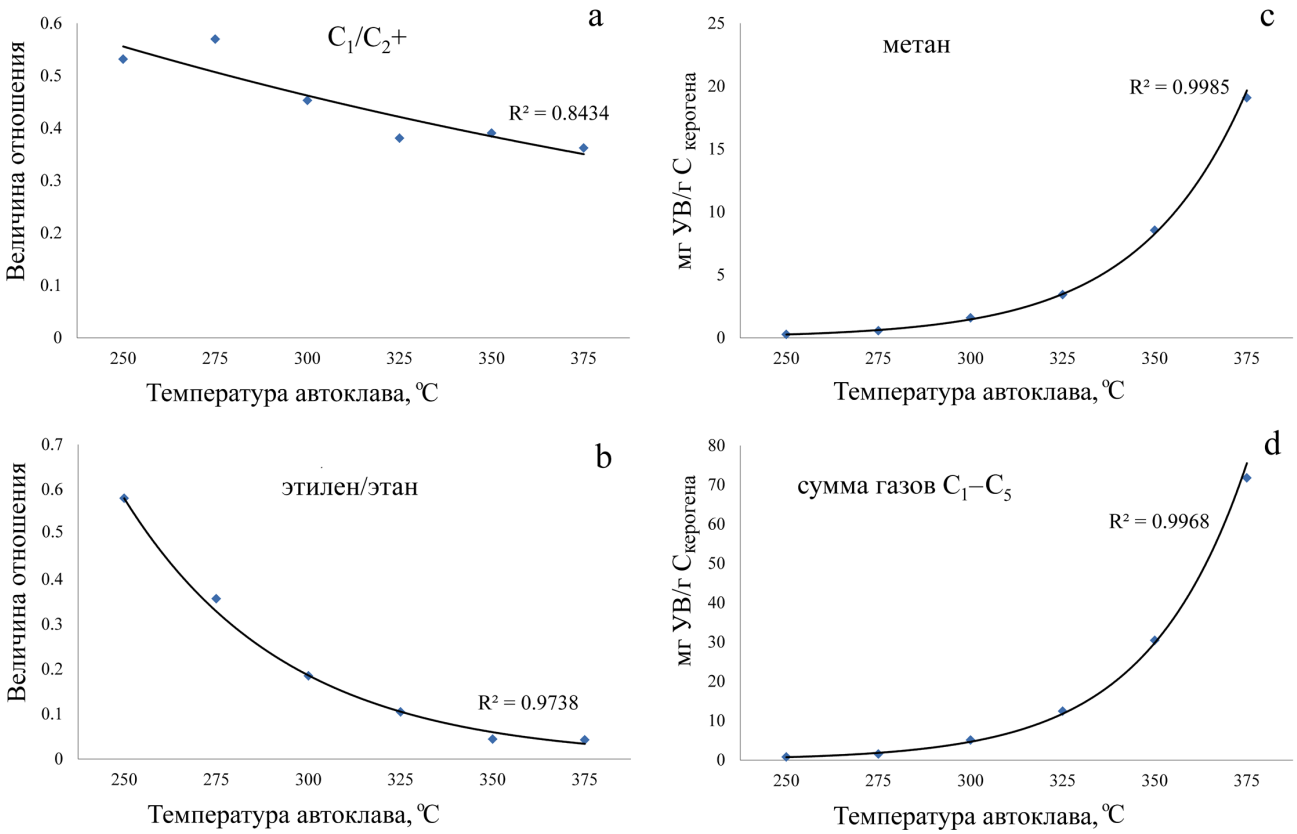

Рис. 2. Зависимость состава углеводородных газов и их количества от температуры автоклава

Fig. 2. Dependence of the composition of hydrocarbon gases and their amount on the temperature of the autoclave

рост температуры автоклава приводит к снижению величины отношения этилен/этан (рис. 2, b). Авторы (Seewald et al., 1998) объясняют такое снижение отношения этилен/этан нестабильностью непредельных углеводородов в условиях опыта, а сами эти непредельные углеводороды объявляют нестабильным промежуточным продуктом нефтеобразования. Наши данные по величине неотличимы от результатов Seewald et al. (1998), полученных в суточных экспериментах для декарбонатизированного сланца формации Монтерей.

Генерационные кривые углеводородных газов

Образование метана начинается уже при минимальной температуре гидротермального эксперимента. Выход метана при 250 °C составляет 0.25 мг/г $C_{керогена}$. Далее выход метана возрастает и достигает 18 мг/г $C_{керогена}$ при максимальной температуре опыта (рис. 2, c). Зависимость выхода метана от температуры опыта аппроксимируется экспонентой с коэффициентом корреляции R^2 = 0.99. Для всех изученных газов выход с ростом температуры опыта также растёт по экспоненциальному закону. Суммарное образование газообразных углеводородов изменяется от 0.77 до 72 мг УВ/г $C_{керогена}$ (рис. 2, d).

Образование углеводородных газов и изменения в структуре керогена

Образование углеводородов при катагенезе сопровождается изменениями в химическом составе и структуре керогена. Результаты элементного анализа свидетельствуют, что повышение температуры обработки породы в автоклаве приводит к снижению содержания водорода. Так, атомное отношение H/C монотонно снижается от 1.25 в исходном керогене до 0.76 в керогене, выделенном из сланца, подвергшегося обработке при 375 °C. Здесь можно указать, что ранее проведённые исследования керогена доманика из скважины Командиршорская-12 (Бушнев и др., 2017) показали, что среднее значение отношения H/C по пяти образцам составляет здесь 0.74, значение T_{max} по пиролизу Rock-Eval равно 462 °C, градация катагенеза определена как $МК_4$. Данное сравнение позволяет грубо оценить достигнутую в эксперименте стадию термической зрелости как конец мезокатагенеза.

Результаты ИК-спектроскопии керогена отражают основные изменения в насыщенности структуры керогена определёнными функциональными группами. В ИК-спектре керогена надёжно определяются полосы поглощения (рис. 3), соответствующие валентным колебаниям связей C–H для $–CH_3$- и $–CH_2$-групп в области 2950—2750 см$^{-1}$, связи C–H ароматических структур при 3100—3000 см$^{-1}$, связей C=C в области 1600 см$^{-1}$, связей C=O в области 1700 см$^{-1}$, деформационных колебаний $–CH_3$ и $–CH_2–$ в областях 1360 и 1470 см$^{-1}$, C–H-связей ароматических углеводородов в области 750—870 см$^{-1}$ (Бушнев и др., 2019). За величину, пропорциональную концентрации отдельных функциональных групп, принимался интеграл оптической плотности — ID соответствующей полосы поглощения. Гидротермальный эксперимент ведёт к закономерному расходованию алифатических фрагментов керогена, быстрому уходу карбонильных групп на ранних этапах созревания, а также накоплению ароматического углерода, замещённого водоро-

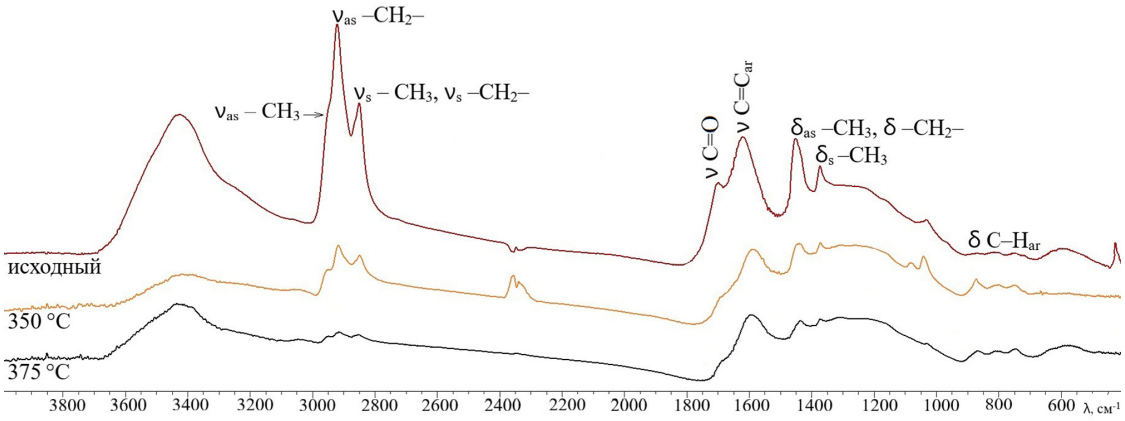

Рис. 3. Инфракрасные спектры керогена исходного сланца и керогена, выделенного из сланца после его гидротермальной обработки

Fig. 3. Infrared spectra of kerogen from the initial shale and kerogen isolated from the shale after hydrothermal treatment

дом, что соответствует результатам ранее выполненных нами исследований доманикового керогена (Бушнев и др., 2019), а также большой совокупности результатов по керогену в целом (Rouxhet et al., 1980). Результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют, что гидротермальная обработка доманикового сланца при 375 °С приводит к расходованию от 72 до 86 % алифатических фрагментов (100 % × ($ID^{исх}$—ID^{375})/$ID^{исх}$). Разброс соответствует проведению расчёта по сумме $ID_{1470} + ID_{1360}$ либо по сумме $ID_{2950-2750}$. При водном пиролизе образуются не только газообразные, но и жидкие углеводороды, входящие в состав битумоида, поэтому прямая корреляция между расходом алифатических звеньев керогена и выходом УВ газов не совсем корректна. Вместе с тем параллелизм образования углеводородных газов и расходования алкильных фрагментов керогена очевиден.

Заключение

Впервые получены количественные данные о выходе углеводородных газов в условиях гидротермального воздействия на доманиковый сланец. Эксперименты при 250, 275, 300, 325, 350 и 375 °С продемонстрировали экспоненциальное нарастание количества образующихся газов состава C_1—C_5. Повышение температуры приводит к относительному уменьшению выхода метана по сравнению с суммой всех газов, а также снижению выхода непредельных УВ при повышении температуры опыта. Суммарный выход УВ газов при 375 °С — 62 мг УВ/г $C_{орг}$, а метана образуется 18 мг/г $C_{орг}$. Результаты исследования остаточного керогена показали, что нагрев породы в автоклаве в присутствии воды привёл к существенному снижению содержания в керогене водорода. При этом израсходовано до 80 % изначально присутствовавших в керогене алифатических фрагментов. Выход образованных при максимальной температуре опыта газообразных углеводородов может моделировать суммарное газообразование доманиковым керогеном за стадию нефтяного окна. Порода, подвергшаяся нагреву при максимальной температуре опыта, содержит кероген, ещё имеющий значительный УВ-потенциал, который может быть реализован в условиях, близких к условиям апокатагенеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-27-00139 «Изучение образования газообразных углеводородов керогеном доманика при моделировании его термического преобразования в гидротермальном эксперименте и сухом пиролизе»).

Литература / Reference

Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем доманика // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 3. С. 163—170. https://doi.org/10.7868/S0028242113030027
Bushnev D. A., Burdelnaya N. S. Modeling of oil generation by Domanik carbonaceous shale. Pet. Chem., 2013, V. 53, No. 3, pp. 145—151. https://doi.org/10.1134/S096554411303002X)

Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Смолева И. В. Фракционирование изотопов углерода при искусственном созревании органического вещества горючих сланцев в автоклаве в присутствии воды // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 5. С. 15—18.
Bushnev D. A., Burdel'naya N. S., Smoleva I. V. Fractionation of carbon isotopes during artificial maturation of oil shale organic matter in an autoclave in the presence of water. Vestnik, 2012, No. 5, pp. 15—18. (in Russian)

Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Мокеев М. В. Результаты ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии керогена верхнедевонских доманикитов Тимано-Печорского бассейна // Геохимия. 2019. Т. 64. № 11. С. 1146—1157. https://doi.org/10.31857/S0016-752564111146-1157
Bushnev D. A., Burdelnaya N. S., Mokeev M. V. Results of ^{13}C NMR and FTIR Spectroscopy of Kerogen from the Upper Devonian Domanik of the Timan–Pechora Basin. Geochemistry Int., 2019, V. 57, No. 11, pp. 1173—1184. https://doi.org/10.1134/S0016702919110028

Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Шадрин А. Н., Деревесникова А. А. Доманиковые отложения Денисовского прогиба по результатам исследования керна скважины Командиршор-12 // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 7 (271). С. 12—20. DOI: 10.19110/2221-1381-2017-7-12-20
Bushnev D. A., Burdelnaya N. S., Shadrin A. N., Derevesnikova A. A. Domanik deposits of the Denisov trough based on the results of the study of the core of the well

Komandirshor-12. Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2017, No. 7 (271), pp. 12—20. (in Russian)

Калмыков А. Г., Гафурова Д. Р., Тихонова М. С., Видищева О. Н., Иванова Д. А., Манько И. Э., Корост Д. В., Кудаев А. А., Бычков А. Ю., Калмыков Г. А. Влияние состава пород высокоуглеродистых формаций на процесс генерации нефти и газа (результаты лабораторного моделирования) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2021. № 1. С. 85—98.
Kalmykov A. G., Gafurova D. R., Tikhonova M. S., Vidishcheva O. N., Ivanova D. A., Man'ko I. E., Korost D. V., Bychkov A. Yu, Kalmykov G. A. The Influence of the Composition of Rocks from High-Carbon Formations on the Process of Oil and Gas Generation: The Results of Laboratory Modeling. Moscow University Geology Bulletin, 2021, V. 76, No. 2, pp. 191—203. DOI: 10.3103/s0145875221020046. (in Russian)

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.
Kayukova G. P., Mikhailova A. N., Nasyrova Z. R., Vakhin A. V. Hydrothermal transformations of organic matter of Domanik deposits of Tatarstan into shale oil. Moscow: GEOS, 2022, 328 p. (in Russian)

Andresen B., Throndsen T., Råheim A., Bolstad J. A comparison of pyrolysis products with models for natural gas generation // Chemical Geology. 1995. Vol. 126. P. 261—280.

Burdelnaya N., Bushnev D., Mokeev M., Dobrodumov A. Experimental study of kerogen maturation by solid state ^{13}C NMR spectroscopy // Fuel. 2014. V. 118. P. 308—314. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.003

Kotarba M. J., Lewan M. D. Sources of natural gases in Middle Cambrian reservoirs in Polish and Lithuanian Baltic Basin as determined by stable isotopes and hydrous pyrolysis of Lower Palaeozoic source rocks // Chemical Geology. 2013. Vol. 345. P. 62—76.

Lewan M. D. Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. 1985. Vol. 315. No. 1531. P. 123—134.

Li S., Guo X., Zheng L. Carbon-hydrogen isotopic systematics of gases generated in semi-closed hydrous pyrolysis of type I source rock with the presence of formation water: Implications for gas isotope partitioning under supercritical conditions // Marine and Petroleum Geology. 2022. Vol. 142. 105735.

Ma Z., Tan J., Zheng L., Shen B., Wang Z., Shahzad A., Jan I. U., Schulz H.-M. Evaluating gas generation and preservation of the Wufeng-Longmaxi Formation shale in southeastern Sichuan Basin, China: Implications from semiclosed hydrous pyrolysis // Marine and Petroleum Geology. 2021. Vol. 129. 105102.

Rouxhet P. G., Robin P. L. and Nicaise G. Characterization of kerogens and of their evolution by infrared spectroscopy. In Kerogen (Ed. B. Durand), Technip. Paris, 1980. P. 163—189.

Seewald J. S., Benitez-Nelson B. C., Whelan J. K. Laboratory and theoretical constraints on the generation and composition of natural gas // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. Vol. 62. No. 9. P. 1599—1617.

Uguna C. N., Azri M. H., Snape C. E., Meredith W., Carr A. D. A hydrous pyrolysis study to ascertain how gas yields and the extent of maturation for a partially matured source rock and bitumen in isolation compared to their whole source rock // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2013. Vol. 103 P. 268—277.

Поступила в редакцию / Received 21.09.2023