

**УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА  
ЧИМ-ЛОПТЮГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Ю.А. Колачева<sup>1</sup>, Е.Ю. Коваленко<sup>2</sup>

Научный руководитель: к.х.н. Е.Ю. Коваленко

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: [azot@ipc.tsc.ru](mailto:azot@ipc.tsc.ru)

**HYDROCARBON COMPOSITION OF ORGANIC MATTER IN OIL SHALE  
FROM THE CHIM-LOPTYUGSK DEPOSIT**

Yu.A. Kolacheva<sup>1</sup>, E.Yu. Kovalenko<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: E.Yu. Kovalenko

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>2</sup>Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskoy avenue, 4, 634055

E-mail: [azot@ipc.tsc.ru](mailto:azot@ipc.tsc.ru)

**Abstract.** *We have obtained information on hydrocarbon composition of bitumoid in oil shale sampled from the Chim-Loptyugsk deposit. The formation of organic matter was found to occur in sharply reducing conditions with a tangible contribution of marine phytoplankton remains, not subjected to a biodegradation process. Organic matter in the oil shale has a low degree of maturity and higher sulfur content, which indicates its high generation potential to be used as hydrocarbon feedstock.*

**Введение.** В настоящее время в качестве дополнительного источника углеводородного сырья рассматривают значительные ресурсы нетрадиционных скоплений углеводородов (УВ), в частности, горючих сланцев (ГС), разведанные запасы которых в России исчисляются десятками миллиардов тонн. Значительный интерес представляют верхнеюрские сланценовые отложения Волго-Печорской сланцевой провинции, месторождения которой характеризуются благоприятными географо-экономическим положением и горно-техническими условиями разработки, а также значительными ресурсами. Одним из условий, необходимых для определения химического потенциала и выбора рациональных способов переработки ГС, является информация о составе его растворимого органического вещества (ОВ). Цель данной работы – охарактеризовать углеводородный состав ОВ образца ГС из отложений верхней юры разреза Чим-Лоптюгской площади Яренгского сланценового района Тимано-Североуральского региона.

**Методы исследования.** Битумоид экстрагировали из породы в аппарате Сокслетта смесью органических растворителей: хлороформ, этиловый спирт, взятых в соотношении 93:7. Содержание битумоида оценивали весовым способом. Компонентный состав битумоида определяли по ГОСТ 11858-66. Методом хроматомасс-спектрометрии (ХМС) с использованием *DFS* прибора «*Thermo Scientific*» исследовали состав масел. Для определения индивидуального состава УВ проводили реконструкцию масс-фрагментограмм по характеристичным ионам: для насыщенных УВ –  $m/z$  57, 191, 217, 218, для

ароматических УВ -  $m/z$  91, 170, 184, 198, 212, 178, 192, 206, 220, 234, 202, 216, 230, 228, 242, 256, 252, 264, 276. Идентификацию пиков на хроматограммах осуществляли путем сравнения времен удерживания индивидуальных соединений и анализируемых компонентов, а также с использованием библиотек масс-спектров.

**Результаты и обсуждения.** Как следует из данных таблицы 1, исследуемая порода содержит значительное количество растворимого ОБ, богатого смолисто-асфальтовыми компонентами и гетероатомами, в частности атомами серы. Для него характерно и достаточно высокое значение величины атомного отношения Н/С.

Таблица 1

## Характеристика битумоида

Выход битумоида, % масс.	Компонентный состав, % масс.			Элементный состав, % масс.					Н/С
	асфальтены	Смолы	масла	С	Н	S	N	Op*	
9,6	35,5	48,1	15,3	72,76	9,48	3,00	0,70	14,06	1,56

\* - определено по разнице.

По данным ХМС-анализа УВ масел битумоида представлены алканами, нафтенами, моно- и полициклическими ароматическими соединениями. В составе насыщенных УВ идентифицированы нормальные и изопреноидные алканы ( $m/z$  57), стераны ( $m/z$  217, 218) и гопаны ( $m/z$  191). Среди алканом нормального строения присутствуют гомологические ряды соединений состава  $C_{14}$ – $C_{36}$ , среди изоалканов –  $C_{18}$ – $C_{21}$ . Доминируют *n*-алканы, для которых характерно бимодальное молекулярно-массовое распределение с максимумами на  $C_{17}$  и  $C_{20}$ . Идентифицированные стераны представлены прегнаном, диахолестанами и холестанами состава  $C_{27}$ – $C_{29}$ . Максимум в их распределении приходится на холестаны. Среди диахолестанов доминируют гомологи  $C_{27}$ , среди холестанов –  $C_{29}$ . На масс-фрагментограммах по  $m/z$  191 проявились только пики, принадлежащие пентациклическим терпанам – гопанам состава  $C_{27}$ – $C_{33}$ . Доминирует гомолог  $C_{30}$ . Трициклические терпаны (хейлантаны) не идентифицированы.

В составе ароматических углеводородов (АУ) установлены моно-, би-, три-, тетра-, пента- и гексациклические структуры (таблица 2). Преобладают моноциклические АУ. Отсутствие пиков гомологических серий алкилпроизводных бензолов на масс-фрагментограммах по характеристичным ионам  $m/z$  105, 119, 133 свидетельствует о том, что моноароматические УВ исследуемого битумоида представлены преимущественно алкилбензолами и фенилалканами ( $m/z$  91). Доминируют фенилалканы, среди которых максимально содержание производных фенилдодекана ( $C_{18}H_{30}$ ). Полициклические АУ располагаются в ряду: пента->три->би->тетра->гексациклические АУ. Среди бициклических АУ идентифицированы  $C_3$ – $C_6$  алкилнафталины, среди три-, тетра-, пента- и гексациклических АУ – не замещенные фенантрен, пирен, хризен, бензопирен, их алкилгомологи: ( $C_1$ – $C_4$ ), ( $C_1$ – $C_2$ ), ( $C_1$ ) соответственно и голоядерный дибензохризен. В большинстве случаев в каждом гомологическом ряду преобладают голоядерные структуры, а содержание алкилгомологов уменьшается с увеличением числа атомов углерода в алкильном заместителе.

Результаты о содержании некоторых представителей УВ были использованы для расчета общепринятых геохимических коэффициентов, необходимых для получения представления о процессах образования и условиях существования ОБ исследуемого ГС: пристан/фитан ( $Pr/Ph$ ),  $Pr/n-C_{17}$ ,  $Ph/n-C_{18}$ ,

Таблица 2

Содержание ароматических углеводородов в битумоиде

Общая формула, m/z	Соединение (шифр соединения)*	Содержание, % отн.
C <sub>n</sub> H <sub>2n-6</sub> 91	Моноциклические АУ	<b>65,33</b>
	Бензолы (Б)	
	C <sub>1</sub> Б	3,51
	Фенилалканы	61,82
	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	1,12
	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	13,95
	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	25,39
C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	21,36	
C <sub>n</sub> H <sub>2n-12</sub> 170 184 198 212	Бициклические АУ	<b>2,50</b>
	Нафталины (Н)	
	C <sub>3</sub> Н	0,95
	C <sub>4</sub> Н	1,07
	C <sub>5</sub> Н	0,38
C <sub>6</sub> Н	0,10	
C <sub>n</sub> H <sub>2n-18</sub> 178 192 206 220 234	Трициклические АУ	<b>11,64</b>
	Фенантрены (Ф)	
	C <sub>0</sub> Ф	3,82
	C <sub>1</sub> Ф	3,67
	C <sub>2</sub> Ф	2,83
	C <sub>3</sub> Ф	1,00
C <sub>4</sub> Ф	0,33	
C <sub>n</sub> H <sub>2n-22</sub> 202 216 230 C <sub>n</sub> H <sub>2n-24</sub> 228 242 256	Тетрациклические АУ	<b>1,92</b>
	Пирены (П)	
	C <sub>0</sub> П	1,34
	C <sub>1</sub> П	0,61
	C <sub>2</sub> П	0,64
	C <sub>2</sub> П	0,09
	Хризены (Х)	0,58
	C <sub>0</sub> Х	0,33
	C <sub>1</sub> Х	0,20
C <sub>2</sub> Х	0,04	
C <sub>n</sub> H <sub>2n-28</sub> 252 264	Пентациклические АУ	<b>18,45</b>
	Бензопирены (БП)	
	C <sub>0</sub> БП	18,08
C <sub>1</sub> БП	0,38	
C <sub>n</sub> H <sub>2n-32</sub> 276	Гексациклические АУ	<b>0,16</b>
	Дибензохризен (ДБХ)	
C <sub>0</sub> ДБХ	0,16	

\*- C<sub>0</sub> – голоядерные, C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub> – моно-, ди- .... гексазамещенные соединения

*n*-C<sub>27</sub>/*n*-C<sub>17</sub>, *CPI*, *Ki*, *Ts/Tm*, *MPI*-1; *MPI*-3, сумма изомеров метилфенантрена/фенантрен (MeФ/Ф), 2-метилфенантрен/1-метилфенантрен (2-MeФ/1-MeФ).

Совокупность данных о распределении УВ-биомаркеров (преобладание в *n*-алканах соединений C<sub>17</sub>, C<sub>20</sub>, среди стеранов – дихолестанов состава C<sub>27</sub> и высокое содержание гопанов (C<sub>27</sub>–C<sub>33</sub>) и значения рассчитанных геохимических коэффициентов свидетельствует о морском генезисе (*Pr/Ph*=0,63, *Pr/n*-C<sub>17</sub>=0,37) исходного ОВ, осадконакопление которого протекало в резко восстановительных условиях (*Pr/Ph*=0,63) без влияния биохимических процессов (*K<sub>f</sub>*=0,53). Низкие значения показателя *n*-C<sub>27</sub>/*n*-C<sub>17</sub>=0,20 говорят о несущественной роли наземной растительности в составе исходного ОВ. Анализ показателей, характеризующих термическую степень преобразования образца (*Pr/n*-C<sub>17</sub>=0,37, *Ph/n*-C<sub>18</sub>=0,74, *MPI*-1=0,50, *MPI*-3=0,57, MeФ/Ф=0,96, 2-MeФ/1-MeФ=1,30), свидетельствует о его низкой зрелости. Повышенные значения отношения *Ts/Tm*=1,40 указывают на то, что ОВ накапливалось в глинистых отложениях.

**Заключение.** Обобщение полученных результатов позволяет сделать следующее заключение. Изученный сланец Чим-Лоптюгского месторождения характеризуется повышенным содержанием растворимого ОВ, которое является высокосмолистым и высокосернистым. Его образование связано с накоплением морского фитопланктона с незначительным вкладом ОВ терригенного происхождения. Накопление ОВ происходило в резко-восстановительной обстановке в глинистых отложениях. Зрелость ОВ невелика, что характерно для всех ГС, и обуславливает сохранение высокого генерационного потенциала, который может быть реализован при переработке ГС в полезные нефтехимические продукты.