

*К. И. ДЮСЕНГАЛИЕВ, А. Г. СОКОЛОВА*

### СОСТАВ БИТУМА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТЮБКАРАГАН В КАЗАХСКОЙ ССР

*K. I. DYUSENGALIEV, A. G. SOKOLOVA*

### COMPOSITION OF TYUBKARAGAN BITUMEN OF KAZAKHSTAN

Интенсивное изучение нефтебитуминозных пород (НБП) в последнее десятилетие дало возможность составить представление как об их органической, так и о минеральной части [1—3]. Большая часть авторов рассматривают органическую часть НБП как потенциальный источник углеводородов (УВ).

Природные битумы (ПБ) Казахстана считают аналогами сильно-превращенных нефтей, подвергшихся гипергенным процессам [3, 4]. Состав УВ-соединений подтверждает, что этот битум был сильно переработан бактериями, чему сопутствовало его окисление и умеренное осернение.

В публикуемой статье обобщены результаты анализов группового, компонентного и элементного состава 14 образцов ПБ месторождения Тюбкараган, которые были также частично исследованы ИК- и ЭПР-спектральными методами.

Кировый покров структуры Тюбкараган имеет эффективную мощность от 3 до 10 м, простирается на глубину вплоть до 160 м и состоит из 8—10 линзовых пластов, насыщенных битумом с прослойками пород глинистых алевритов, песков и слабосцементированных песчаников. Водонасыщенность НБП 5—12 %.

#### Экспериментальная часть

Все образцы НБП отобраны сотрудниками Мангышлакской геолого-разведочной экспедиции. Изучены усредненные пробы трех скважин: 505, 506 и 507, — рассмотрена зависимость характеризующих их показателей от глубины залегания породы.

Выделение из НБП органического вещества, его разделение на компоненты и УВ-фракции выполнены по методикам, приведенным в [5]. Состав и свойства проб определяли химическим, полуколичественным спектральным и техническим анализами в лабораториях Института химии нефти и природных солей АН КазССР, Институте ядерной физики АН КазССР и Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР.

Характеристика усредненных проб ПБ месторождения Тюбкараган  
 Characteristics of averaged Tyubkaragan bitumen samples

Показатель	506/1	506/5	506/7	507/8	507/11	505/13	505/14
Глубина залегания, м	31—46	95—121	148—159	46—47	124—140	66—78	90—155
Выход битума, %	9,74	9,1	7,35	11,1	7,5	5,6	3,1
Кислотное число, мг КОН/г	4,08	2,28	3,33	6,6	5,7	1,1	10,2
Молекулярная масса, а.е.м.	526	513	438	705	586	527	573
Элементный состав, %:							
С	84,4	82,9	85,8	86,8	82,7	83,0	82,6
Н	12,7	11,9	12,2	9,0	12,1	12,4	11,7
S	0,57	1,26	0,82	1,07	1,1	1,34	0,93
N + O	2,33	3,94	1,18	3,13	4,1	3,26	4,77
Атомное отношение C/H	6,6	7,0	7,0	9,6	6,8	6,7	7,1
Групповой углеводородный состав, %:							
Фракции:							
парафино-нафтеновая	25,2	10,0	16,1	20,1	29,3	37,0	38,2
моноклоароматическая	23,3	7,62	40,6	25,3	4,6	12,8	16,2
бициклоароматическая	4,9	32,42	6,2	5,8	16,4	2,1	5,2
полициклоароматическая	3,7	9,03	8,0	5,2	20,7	1,1	2,65
Смолы:							
бензольные	3,0	11,2	12,8	5,0	4,9	6,7	4,6
спирто-бензольные	32,7	20,3	12,1	33,0	19,6	32,6	28,1
спирто-бензольные (кислые)	5,0	5,0	5,0	0,3	4,3	7,8	4,4
Асфальтены (осажденные в изооктане)	2,2	4,4	2,3	0,3	0,2	0,9	0,7
Компонентный состав, %:							
Масла:							
легкие	15,0	10,0	18,3	10,0	36,3	56,0	46,0
тяжелые	42,0	49,0	54,3	17,0	26,1	12,0	20,0
Смолы:							
хлороформные	29,0	26,7	13,3	54,1	18,8	22,0	27,2
спирто-бензольные (кислые)	5,4	9,3	11,0	10,8	13,9	8,4	3,2
Асфальтены (осажденные в <i>n</i> -пентане)	8,6	5,0	3,1	8,1	4,9	1,6	3,6

Насыщенность породы битумом неравномерна: его содержание колеблется от долей процента до 18 %. Выход органического вещества следующий, %: скв. 505 — 3,5—5,6, скв. 506 — 4,3—12,8 и скв. 507 — 7,4—11,1.

Содержание углерода в ПБ изменяется от 82 до 86 %, при этом закономерной зависимости от глубины залегания пород не установлено. Так же обстоит дело с водородом (от 9 до 12 %). Средняя молекулярная масса битумов находится в пределах от 438 до 705 а. е. м., как и молекулярная масса УВ высоковязких нефтей исследуемого региона. Для скважин 506 и 507 имеет место уменьшение молекулярной массы битума с глубиной отбора породы, что согласуется с результатами определения компонентного состава образцов ПБ. Так, ПБ из скв. 506 с глубины 31—46 м содержит 57 % масел и 29 % смол, а на глубине 143—159 м масел уже 72, а смол 13 %, что сказывается на уменьшении молекулярной массы ПБ с 526 до 438 а. е. м.

Во всех изученных образцах, за исключением двух проб, парафинонафтеновых и моноциклоароматических УВ значительно больше, чем би- и полициклоароматических.

Компонентный состав ПБ коррелирует с глубиной залегания породы: с её ростом увеличивается содержание масел и уменьшается содержание смол (таблица).

ПБ месторождения Тюбкараган имеют плотность 0,9033—0,9199 г/см<sup>3</sup>, полностью растворяются в хлороформе и спирто-бензоле, содержат от 57 до 76 % масел и имеют атомное отношение С/Н около 7—9, то есть относятся преимущественно к классу мальт.

Состав ПБ подробно исследован ИК- и ЭПР-спектроскопией. Для этого были выбраны узкие фракции ПБ, предварительно разделенные на масла легкие и тяжелые, растворимые в *n*-пентане, смолы хлороформные и спирто-бензольные и асфальтены, осажденные в *n*-пентане.

ИК-спектры компонентов битумов (рис. 1) характеризуются типичным набором полос поглощения и различаются лишь интенсивностью отдельных функциональных групп.

Для всех образцов в области 700—1900 см<sup>-1</sup> наиболее интенсивные полосы поглощения (п. п.) наблюдаются при 720, 1370, 1465, 1600 и 1700—1720 см<sup>-1</sup>. Весьма интенсивные п. п. при 1370 и 1465 см<sup>-1</sup> в масляных фракциях относятся к валентным и деформационным колебаниям СН<sub>2</sub>- и СН<sub>3</sub>-групп в парафиновых и циклопарафиновых УВ. В спектрах всех компонентов четко видна п. п. при 720 см<sup>-1</sup>, которая соответствует деформационным колебаниям СН<sub>2</sub>-групп в свободных парафиновых цепях. Отчетливо проявляется характеристический триплет 750, 815 и 875 см<sup>-1</sup> — признак наличия ароматических структур.

По сравнению с масляными компонентами фракции смол и асфальтенов характеризуются значительно большей интенсивностью п. п. в области 1600—1700 см<sup>-1</sup>, свидетельствующих о присутствии кислотосодержащих соединений. Одновременно наблюдается меньшая интенсивность п. п. при 1370 и 1465 см<sup>-1</sup>. В этих же фракциях п. п. при 1710 см<sup>-1</sup> сопряжена с полосами 1255 (С—О-связь) и 1060 см<sup>-1</sup> (S=O-связь), что может указывать на то, что значительную долю рассматриваемых фракций составляют ароматические эфиры, ненасыщенные жирные сульфокислоты и сульфоксиды. В кислых смолах доминируют нафтеновые сопряженные структуры (п. п. при 970 см<sup>-1</sup>) со значительным содержанием гетероатомов и небольшой молекулярной массой — 550—570 а. е. м. ИК-спектры фракций асфаль-

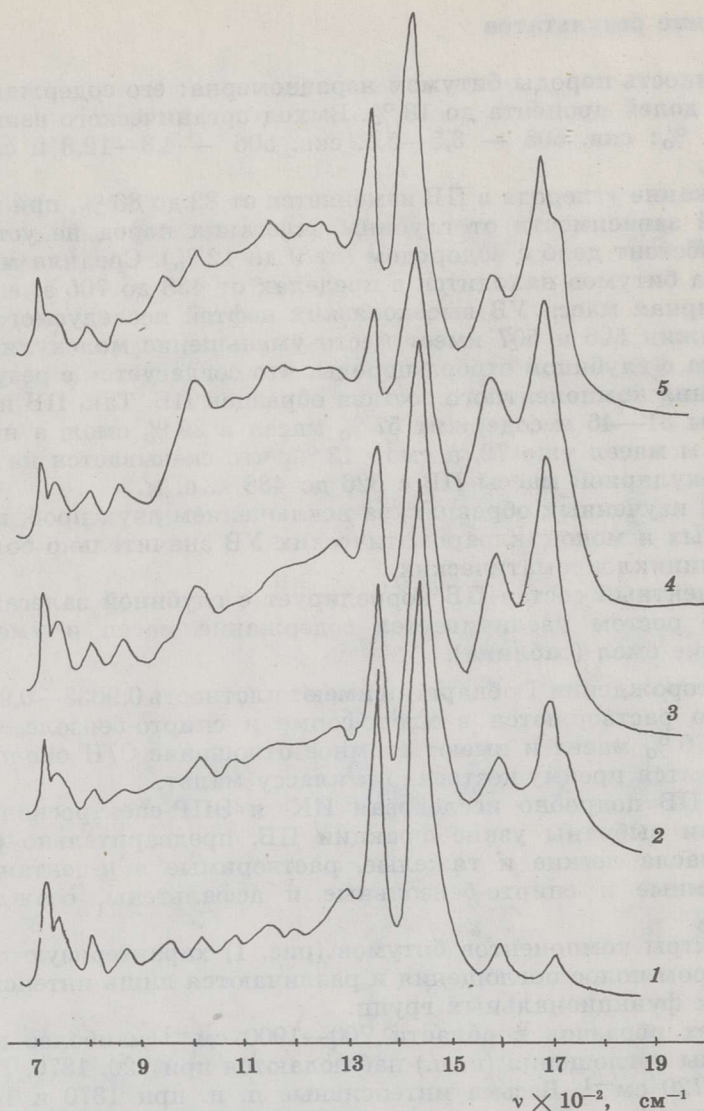


Рис. 1. ИК-спектры компонентов ПБ месторождения Тюбкараган: 1, 2 — масла легкие (1) и тяжелые (2); 3, 4 — смолы нейтральные (3) и кислые (4); 5 — асфальтены

Fig. 1. IR spectra of Tyubkaragan bitumen components: 1 — light oil, 2 — heavy oil, 3 — neutral oils, 4 — acid oils, 5 — asphaltenes

тенов, имея качественное сходство со спектрами смол, отличаются появлением новой п. п. — при  $1130 \text{ см}^{-1}$ , которая возникает при связывании атома серы с углеродом и кислородом [5], а также нечеткостью характеристического триплета  $750, 815$  и  $875 \text{ см}^{-1}$  [3].

Таким образом, ИК-спектроскопическое изучение компонентов ПБ показало, что в масляных фракциях преобладают УВ, содержащие  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -группы, тогда как во фракциях смол и асфальтенов сконцентрированы гетероорганические соединения, главным образом кислород- и серусодержащие.

Ряд авторов [6, 7] изучали методом ЭПР-спектроскопии парамагнетизм смолисто-асфальтеновых компонентов нефтей и ПБ, а также наличие и структуры ванадилпорфириновых комплексов. В [8] при

исследовании ПБ, экстрагированных из НВП Северной Эмбы, в ЭПР-спектрах кроме сигнала свободных радикалов (СР) были обнаружены и дополнительные сигналы, обладающие сверхтонкой структурой, которые были приписаны ванадиевому иону ( $V^{4+}$ ).

Образцы для исследования ЭПР-спектров узких фракций (рис. 2) готовили по методике [9], спектры регистрировали на радиоспектрометре Е-12 фирмы «Вариан» при развертке магнитного поля 100 Э. Все измерения для сухих проб проведены при комнатной температуре, для жидких — при 77 К. В качестве эталона использована нефть месторождения Каражанбас с известной интенсивностью сигнала ЭПР [10] и концентрацией  $V$  216 г/т. Судя по ЭПР-спектрам, основной вклад в парамагнетизм ПБ (98,5 %) вносят смолисто-асфальтеновые компоненты — сложные структуры полисопряжения, содержащие гетероорганические соединения. Асфальтеновые компоненты практически полностью концентрируют стабильные СР.

Парамагнетизм компонентов ПБ, извлекаемых *n*-пентаном, составляет 1,5 % и соответствует тяжелым маслам (адсорбированным на поверхности асфальтенов) с молекулярной массой порядка 600 а. е. м. Легкие масла (молекулярная масса 450—500 а. е. м.), извлекаемые *n*-пентаном на силикагеле от смол, свободны от ванадия (4+) и вана-

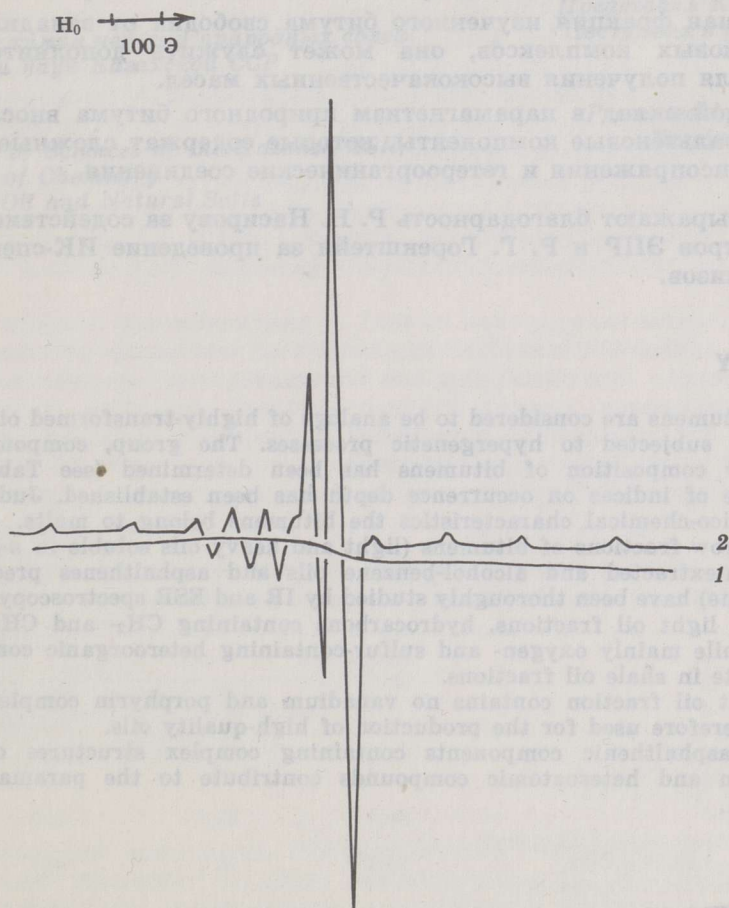


Рис. 2. ЭПР-спектры масел (1) и смолисто-асфальтеновых компонентов (2) ПБ месторождения Тюбкараган

Fig. 2. ESR spectra of oils (1) and oil-asphaltenic components (2) of Tyubkaragan bitumen

дилпорфиринов, а также не дают сигнала СР, что позволяет рекомендовать их для производства высококачественных масел.

Рассматривая распределение СР и  $V^{4+}$  в образцах НБП с различных глубин залегания можно отметить следующие особенности: их концентрация в общем увеличивается с глубиной залегания пласта НБП. Считается, что образование СР в залежах обусловлено различными условиями воздействия на вещество, а также влиянием рассеянных в породах радиоактивных элементов [8] и непарамагнитных катионов металлов Mg, Ca, Ba, Zn, Pb и др., частично локализуящих неспаренные электроны полисопряженных структур [11].

Так, для минеральной части ПБ месторождения Тюбкараган (скв. 505) характерно повышенное содержание катионов Mg, Ca и Pb (соответственно  $(15-23) \cdot 10^{-3}$ ,  $(7-15) \cdot 10^{-3}$  и  $(1-20) \cdot 10^{-3}$  %), что коррелирует с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (34-48 %) и более интенсивным сигналом ЭПР-спектров.

### Выводы

1. По физико-химическим характеристикам изученные природные битумы месторождения Тюбкараган относятся к классу мальт.
2. Масляная фракция изученного битума свободна от ванадия и его порфириновых комплексов, она может служить дополнительным сырьем для получения высококачественных масел.
3. Основной вклад в парамагнетизм природного битума вносят смолисто-асфальтеновые компоненты, которые содержат сложные структуры полисопряжения и гетероорганические соединения.

Авторы выражают благодарность Р. Н. Насирову за содействие в снятии спектров ЭПР и Р. Г. Горенштейн за проведение ИК-спектральных анализов.

### SUMMARY

Kazakh bitumens are considered to be analogs of highly-transformed oils which have been subjected to hypergenetic processes. The group, component and elementary composition of bitumens has been determined (see Table). The dependence of indices on occurrence depth has been established. Judging by their physico-chemical characteristics the bitumens belong to malts.

The narrow fractions of bitumens (light and heavy oils soluble in *n*-pentane, chloroform-extracted and alcohol-benzene oils and asphalthenes precipitated in *n*-pentane) have been thoroughly studied by IR and ESR spectroscopy (Figs. 1 and 2). In light oil fractions, hydrocarbons containing  $CH_2$ - and  $CH_3$ -groups prevail, while mainly oxygen- and sulfur-containing heteroorganic compounds predominate in shale oil fractions.

The light oil fraction contains no vanadium and porphyrin complexes and may be therefore used for the production of high-quality oils.

The oil-asphalthenic components containing complex structures of poly-conjugation and heteroatomic compounds contribute to the paramagnetism of bitumen.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Нефтебитуминозные породы : Перспективы использования // Мат. Всесоюз. совещ. Алма-Ата, 1982.
2. Нефтебитуминозные породы. Достижения и перспективы // Мат. 2-го Всесоюз. совещ. Алма-Ата, 1988.

3. Кивиряхк С., Клесмент И. Р. Нефтебитуминозные пески месторождения Мунайлы-Мола Казахской ССР. 1. Исследование состава битума // Изв. АН ЭССР. Хим. 1986. Т. 35, № 2. С. 92—101.
4. Надиров Н. К., Браун А. Е. и др. Нефтебитуминозные породы Казахстана. Проблемы и перспективы. Алма-Ата, 1985.
5. Инструментальные методы исследования нефтей / Под ред. Г. В. Иванова. — Новосибирск, 1987.
6. Yen I. F., Erdman J. G., Saraceno A. J. Investigation of the nature of free radicals in petroleum asphaltenes and related substances by electron spin resonance // Anal. Chem. 1962. V. 34, N 6. P. 694—700.
7. Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов / Под. ред. Г. Д. Гальперина. — М., 1985.
8. Вдовыкин Г. П., Дубров Ю. Н., Маров И. Н. Свободные радикалы в нефтях Северо-Западного Предкавказья // Геохимия. 1967. № 7. С. 861—867.
9. Рыбак В. М. Анализ нефтей и нефтепродуктов. — М., 1962.
10. Насиров Р. Н., Солодовников С. П., Уразгалиев Б. У. Определение ванадийпорфириновых комплексов в нефтях методом ЭПР // Химия и технол. топлив и масел. 1978. № 1. С. 56.
11. Лигоцкий В. И., Лиштван И. И., Любченко Л. С. и др. Роль непарамагнитных ионов металлов в формировании парамагнетизма полисопряженных структур // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 6. С. 1411—1415.

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

Представил К. Э. Уров  
Поступила в редакцию  
6.12.89

Presented by K. Urov  
Received 6.12.89

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