

РЕЗУЛЬТАТЫ ^{13}C ЯМР- И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ КЕРОГЕНА ВЕРХНЕДЕВОНСКИХ ДОМАНИКИТОВ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОГО БАССЕЙНА

© 2019 г. Д. А. Бушнев^{а,*}, Н. С. Бурдельная^а, М. В. Мокеев^б

^аИнститут геологии им. академ. Н.П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения РАН
Россия, 167982 Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

^бИнститут высокомолекулярных соединений РАН
Россия, 199004 Санкт-Петербург, В. О., Биржевой проезд, 6

*e-mail: boushnev@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 30.03.2018 г.

После доработки 19.11.2018 г.

Принята к публикации 21.11.2018 г.

Ряд образцов керогена, выделенных из углеродистых пород среднефранско-раннефаменского возраста Тимано-Печорского бассейна, охарактеризованных данными пиролиза Rock-Eval, были исследованы методами ^{13}C ЯМР-спектроскопии в твердом теле и ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Дополнительно были исследованы спектральные характеристики керогена, выделенного из доманикитов невысоких градаций катагенеза, прогретых для повышения зрелости в автоклаве в присутствии воды. В целом направления преобразования структуры керогена при естественном и искусственном повышении зрелости совпадают. Для керогенов, подвергшихся искусственному повышению катагенеза, характерно нарастание концентрации концевых метильных групп по отношению к метиленовым звеньям. Искусственное созревание керогена приводит к более быстрой перестройке ароматических кластеров с накоплением межциклического и протонированного углерода по сравнению с природным катагенезом.

Ключевые слова: кероген, катагенез, ^{13}C ЯМР-спектроскопия в твердом теле, ИК-спектроскопия, доманиковые отложения Тимано-Печорского бассейна

DOI: 10.31857/S0016-752564111146-1157

ВВЕДЕНИЕ

Доманиковые отложения Печорского бассейна являются широко известной нефтематеринской толщей, являющейся основным источником нефтей позднедевонского комплекса. Накопление органического вещества (ОВ) доманиковых отложений происходило в условиях аноксического события (Бушнев и др., 2015). Катагенетические изменения керогена доманиковых отложений при созревании были искусственно смоделированы при нагреве породы в автоклаве в присутствии воды (Бушнев, Бурдельная, 2013).

^{13}C ЯМР-спектроскопия керогена в твердом теле находит значительное применение при исследовании его структуры (Mann et al., 1991; Miknis et al., 1993; Trewbella et al., 1986; Lille et al., 2003; Wei et al., 2005; Smernik et al., 2006; Mao et al., 2010; Бушнев и др., 2010; Burdelnaya et al., 2014). Для анализа строения керогена применя-

ется ряд методик получения спектров, наиболее распространены CP-MAS спектры (Wilson et al., 1984; Mao et al., 2001, 2010; Werne-Zwanziger et al., 2005; Wei et al., 2005), для детализации характеристик ОВ используются методики редактирования спектров (Trewbella et al., 1986; Mao et al., 2010; Mao, Schmidt-Rohr, 2003), а также запись двумерных спектров (Mao et al., 2001, 2010). Изменения химической структуры ископаемого ОВ ранее изучались как для образцов керогена, подвергшихся природному катагенезу (Patience et al., 1992; Werne-Zwanziger et al., 2005; Smernik et al., 2006; Mao et al., 2010), испытывавших влияние контактного метаморфизма (Cao et al., 2013), а также измененных при водном пиролизе в лабораторных условиях (Burdelnaya et al., 2014). ИК-спектроскопия является классическим методом изучения структуры нерастворимого органического вещества пород (Rouxhet, Robin, 1978; Ganz, Kalkreuth, 1987, 1991; Monthieux, Landais, 1988; Файзулина, 1977; Богородская и др., 2005).

В последние десятилетия наибольшее распространение находит ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR), широко применяются методы математического разложения спектров (Ibarra et al., 1996; Lis et al., 2005; Craddock et al., 2015).

Целью настоящей работы является анализ изменений в спектрах ^{13}C ЯМР в твердом теле и ИК-спектрах керогена из позднедевонских доманикитов, происходящих при его созревании в природных условиях и при искусственном повышении зрелости их ОВ. Решение данной задачи является важным для понимания молекулярных механизмов нефтеобразования, а также для решения методических вопросов, связанных с применимостью методов искусственного созревания для моделирования катагенеза керогена в условиях природной среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водный пиролиз проводился в автоклавах объемом 78 мл. 25 г кусочков (примерно $2 \times 1 \times 1$ см) дебитуминизированной породы и 20 мл дистиллированной воды нагревали в электропечи при заданной температуре 24 ч. Температура задавалась встроенным термоконтролером печи и дополнительно контролировалась хромель-алюмелевой термопарой (тип К). По окончании эксперимента породу растирали, экстрагировали битумоид и выделяли кероген.

Выделение керогена выполнялось методом последовательной деминерализации породы концентрированными соляной и плавиковой кислотами. Примеси низкомолекулярных органических соединений и элементной серы экстрагировались хлороформом.

Определение содержания органического углерода ($C_{орг}$) выполнялось в остатке породы после экстракции, обработанном концентрированной соляной кислотой (нерастворимый остаток породы – НОП) с использованием Экспресс анализатора на углерод АН-7529, стандарт – глюкоза.

Пиролиз по методу Rock-Eval был проведен в лаборатории геохимии пластовых нефтей ОАО «ТомскНИПИнефть» Р.С. Кашаповым с использованием прибора Rock-Eval 6 Turbo.

Элементный анализ керогена был проведен в Институте биологии Коми НЦ УрО РАН ведущими инженерами-химиками А.М. Евстафьевой и Е.А. Тумановой с использованием эле-

ментного анализатора EA 1110 (CHNS-O) CE Instruments.

ЯМР-спектры высокого разрешения в твердом теле получали при вращении под «магическим» углом при комнатной температуре на спектрометре AVANCE II-500WB (Bruker). Рабочая частота для ^{13}C 125.8 МГц. Образцы упаковывали в циркониевые 4 мм роторы и вращали с частотой 10–13 кГц. В экспериментах с кросс-поляризацией (КП) период повторения составлял 3 с и использовалась развязка от протонов 100 кГц. Химические сдвиги приводятся в м.д. относительно ТМС (тетраметилсилан). Разделение широких линий на составляющие производилось с помощью программы DMFIT (Massiot et al., 2002).

Для упрощения расшифровки полученных спектров были дополнительно сняты спектры с малым временем контакта (до 100 мкс). В данных спектрах преимущественно наблюдаются ядра углерода, жестко связанные с протонами по дипольному каналу (могут наблюдаться четвертичные углероды из-за переноса через 2 связи). Также получены спектры непротонированных углеродов (на время порядка 50 мкс выключается дипольная развязка, что приводит к разрушению перенесенной намагниченности на углеродах, связанных с протонами; могут наблюдаться сигналы CH_3 и CH_2 групп из-за ослабленного дипольного взаимодействия С-Н вследствие быстрого вращения и подвижности последних).

ИК-спектры записывались на приборе «Инфракрасном ФТ-02» с использованием таблетирования растертого керогена с КВг. 2.5 мг образца смешивались с 800 мг КВг. Запись спектров велась с шагом 4 см^{-1} в интервале волновых чисел $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Особенностью отложений позднего девона Тимано-Печорского бассейна является наличие собственно доманиковых отложений, стратиграфически приуроченных к среднему франу, доманикитов и доманикоидов, встречающихся в более широком стратиграфическом интервале (Баженова и др., 2008). Интерес к фран-фаменским доманикитам/доманикоидам определяется, прежде всего, их нефтематеринской ролью в разрезе осадочного чехла ТПБ, а также потенциалом для использования в качестве источника сланцевой нефти. Исследования состава биомаркеров битумоида пород верхнего девона и нефтей из верхнедевонских резервуаров свидетельствуют, что реализация нефтеге-

нерационного потенциала изучаемых отложений обусловили фактическую нефтеносность позднедевонско-турнейского нефтегазоносного комплекса (Бушнев и др., 2017с).

Для исследования были отобраны породы верхнедевонского возраста Тимано-Печорского бассейна, содержащие повышенные концентрации $C_{\text{орг}}$ и битумоида (таблица). Градации катагенеза ОБ исследованных пород изменяются в интервале от $МК_1$ (р. Чуть; Бушнев, Бурдельная, 2015) до $МК_4$ (разрезы скважины 12-Командиршор; Бушнев и др., 2017а, и р. Изъяэль; Бушнев и др., 2017б).

Анализ ИК-спектров. Классический анализ ИК-спектра керогена (Rouxnet et al., 1978) предполагает оценку интенсивности следующих полос поглощения: валентные колебания гидроксильной группы, в том числе воды 3400 см^{-1} , валентные колебания связей С-Н алкильных групп в области $2930\text{--}2860\text{ см}^{-1}$, валентные колебания связи С=О — 1710 см^{-1} , валентные колебания С=C олефинов, ароматических и полиароматических соединений в области $1630\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, асимметричные деформационные колебания $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ групп с сигналом при 1455 см^{-1} , деформационные колебания ароматических СН при $870, 820$ и 750 см^{-1} (рис. 1).

В процессе термической эволюции ОБ изменение основных параметров связано с резким снижением интенсивностей полос, относящихся к кислородсодержащим группировкам (1710 см^{-1}), изменением соотношения интенсив-

ностей полос валентных колебаний метильных и метиленовых групп ($3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$), а также появлением и дальнейшим ростом интенсивностей полос, характерных для деформационных колебаний С-Н групп ароматических ядер в области $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$ (Ganz, Kalreuth, 1987, 1991; Lis et al., 2005). Так, Ганзом и Калреутом (Ganz, Kalreuth, 1987, 1991) было исследовано более 100 разнотипных керогенов; Лисом и др. (Lis et al., 2005) были сняты ИК-спектры для керогенов, выделенных из сланцев New Albany (Иллинойский бассейн) и Exshaw Formation (Западная Канада), характеризующихся различной степенью зрелости ОБ (R_o от 0.29 до 3.02 %), а также для керогенов, подвергшихся искусственному созреванию; Е.М. Файзулиной (1977) были получены данные по ИК-съемке микрокомпонентов (мацералов) различного типа и зрелости. Работы последних десятилетий в области ИК-спектроскопии керогена проводятся с использованием техники FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) или ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Цифровая запись спектров дает возможность использовать методы математического разложения: например, это анализ кислородсодержащих функциональных групп (Petersen et al., 2008) или определение с повышенной точностью отношения интенсивностей валентных колебаний $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ групп, в том числе в индивидуальных мацералах (Lin, Ritz, 1993).

В качестве показателя, отвечающего за термическую зрелость органического вещества, нами выбран показатель T_{max} , получаемый в пиролизе Rock-Eval. Интервал изменений этого показателя в изученной выборке пород составляет $412\text{--}474\text{ }^\circ\text{C}$. Это отвечает изменениям от незрелого до постзрелого органического вещества (Peters, Cassa, 1994). В случае исследованных нами керогенов верхнедевонских доманикитов и доманикоидов, как отличающихся по градациям природного катагенеза, так и с искусственно повышенной стадией термической зрелости — наилучшим образом коррелирует с величиной T_{max} отношение $D_{870+820+750}/D_{1600}$, которое отражает соотношение между деформационными колебаниями С-Н и валентными колебаниями С=C ароматических ядер (рис. 2а). Соотношение групп $-\text{CH}_3$ к $-\text{CH}_2-$, оцениваемое нами по величине отношения D_{2954}/D_{2923} , характерных для валентных асимметричных колебаний этих групп, в целом возрастает для выборки керогенов, отличающихся по природному катагенезу, а также для искусственно преобразованных образцов из разреза Шарью. При этом для керогенов невысоких стадий термической зрелости оказались

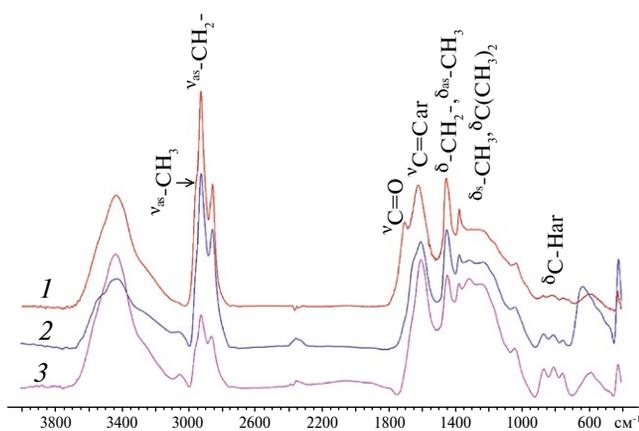


Рис. 1. ИК-спектр керогенов, выделенных из пород доманика, отличающихся по градации природного катагенеза. 1 — Чуть-устье (T_{max} $413\text{ }^\circ\text{C}$), 2 — 250-Восточный Возей (T_{max} $444\text{ }^\circ\text{C}$), 3 — 12-Командиршор-4,6 (T_{max} $462\text{ }^\circ\text{C}$). Произведена корректировка базовой линии. ν — валентные колебания, δ — деформационные колебания, as — асимметричные, ar — ароматические.

Таблица. Геохимическая характеристика образцов

Образец	Литология	Глубина, м	C _{орг} , %	ХБА, %	T _{max} , °C
Чуть-устье	горючий сланец	обнажение	19.5	2.16	413
Чуть-устье, 250°С	горючий сланец	обнажение	19.1	0.71	415
Чуть-устье, 275°С	горючий сланец	обнажение	18.9	1.68	417
Чуть-устье, 300°С	горючий сланец	обнажение	13.8	9.18	421
Чуть-устье, 325°С	горючий сланец	обнажение	10.4	13.37	427
Чуть-устье, 350°С	горючий сланец	обнажение	7.91	9.87	439
Шарью-40-41	глинистый известняк	обнажение	12.0	0.88	429
Шарью-38-39	горючий сланец	обнажение	32.8	2.17	420
Шарью-38-39, 325°С	горючий сланец	обнажение	21.4	20.35	432
Шарью-38-39, 350°С	горючий сланец	обнажение	20.5	17.84	436
1-Айова-d-9, обр.17	глинистый известняк	1256.5-1260.7	11.37	0.86	423
1-Усинокушорская-d-25/1	мергель	2275-2285	4.90	0.29	428
1-Усинокушорская-d-26/1	мергель	2275-2285	5.37	0.42	428
4-Колвинская Кл-4/6	известняк глинистый, черно-коричневый	3585	6.93	0.90	435
41-Помолье-Шор ПШ-41/7	известняк глинистый, черно-коричневый	3733	9.43	2.63	441
1-Харугамыльская	кремнистый аргиллит	3401	9.20	1.04	441
1-Ижма, d-59/2	битуминозный мергель	2245.3-2252.3	8.94	2.43	445
1-Ижма, d-59/3	битуминозный мергель	2245.3-2252.3	10.19	0.46	444
1-Ижма, d-61/1	битуминозный мергель	2265.9-2272.6	4.96	1.34	444
250-Восточный Возей ВВ-250/5	известняк глинистый, черный	3453	5.99	0.59	444
70-Восточный Возей ВВ-70/4	известняк кремнисто-глинистый	3505	3.53	0.55	444
12-Командиршор-d-29-4,6	глинистый известняк	4284-4302	2.89	0.12	462
12-Командиршор-d-29-0,8	глинистый известняк	4284-4302	1.37	0.09	462
Изяель-12	известняк глинистый тонкослоистый	обнажение	6.28	0.10	477

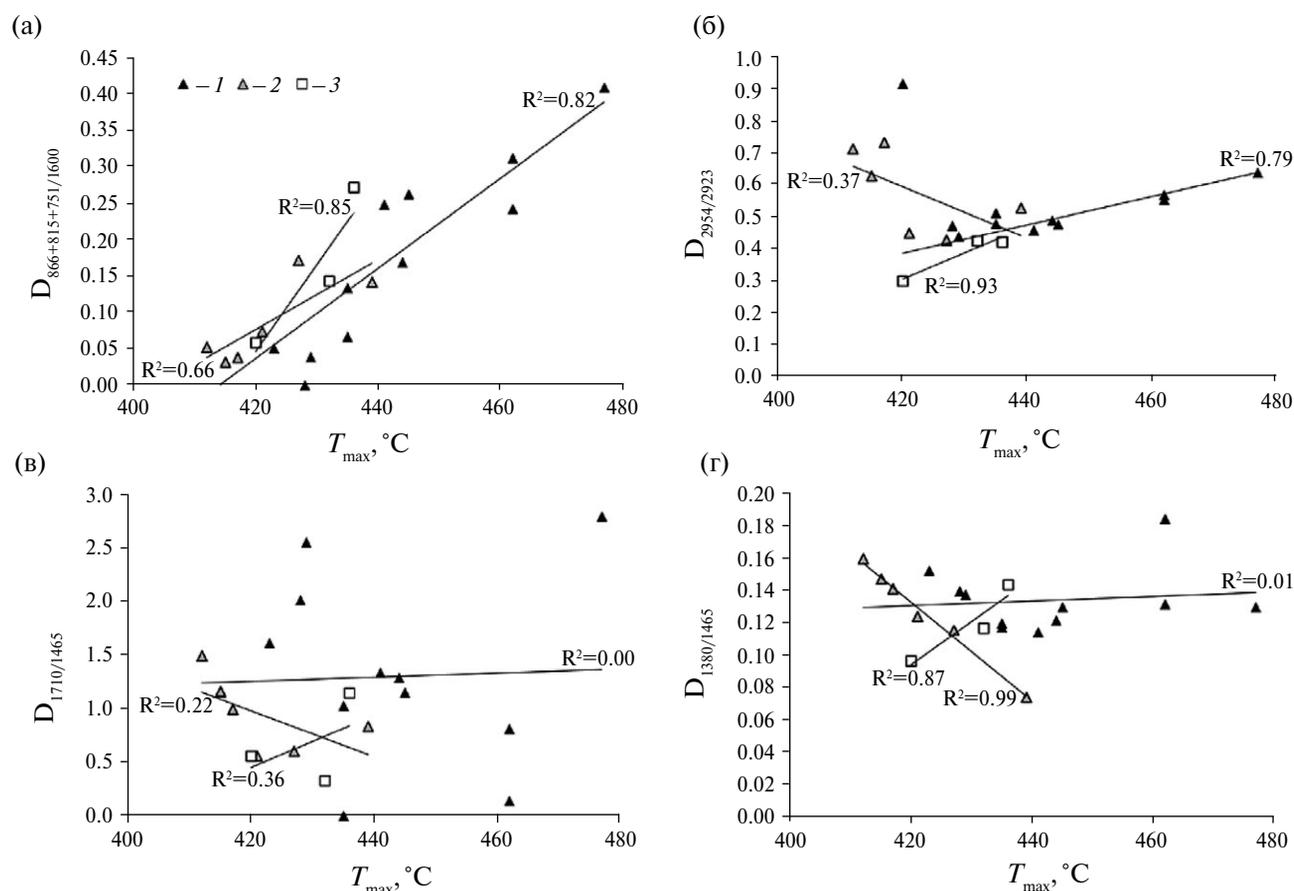


Рис. 2. Зависимость ИК-коэффициентов от параметра T_{max} для образцов: 1 – катагенетически преобразованных в естественных условиях; 2 – искусственно термически преобразованных из разреза Чуть-устье; 3 – искусственно термически преобразованных из разреза по р. Шарью.

характерными повышенные, не укладывающиеся в основной тренд значения (рис. 2б). Данное соотношение имеет отличную корреляцию с длиной углеводородной цепи в случае индивидуальных *n*-алканов (Lin, Ritz, 1993). Некоторое снижение обратного применяемому нами коэффициента CH_2/CH_3 , также рассчитанного по интенсивностям асимметричных валентных колебаний, характерно для серии девонских черных сланцев Северной Америки (Lis et al., 2005). Отношение D_{1710}/D_{1465} , известное как коэффициент О (Глебовская, 1971) или условное содержание кислородсодержащих групп, не показывает выраженного тренда ни для естественной серии керогенов, ни для искусственно преобразованных в автоклаве (рис. 2в). Величина D_{1380}/D_{1465} , известная как Р, или коэффициент разветвленности (Глебовская, 1971), отражает соотношение между деформационными колебаниями групп $C(CH_3)_2$ и $-CH_2-$, то есть метильных групп в гем-положении по отношению к алкильным цепям. Поведение этого коэффициента в наших выборках интересное (рис. 2г). Для серии керо-

генов природного катагенеза какая-либо зависимость Р от T_{max} отсутствует, для серии образцов, полученных гидротермальной обработкой сланца из разреза р. Чуть, присутствует отрицательная корреляция с очень высоким значением R^2 , а для термически преобразованных образцов из разреза р. Шарью корреляция положительная. Отметим, что необычное поведение метильных групп по данным ИК-спектров фиксировалось для исходного образца р. Чуть по коэффициенту D_{2954}/D_{2923} , имеющему здесь аномальное значение.

Анализ CP-MAS ^{13}C ЯМР-спектров. Принципиальным отличием ЯМР-спектров высокого разрешения, получаемых в растворах и в твердом веществе, является наличие широких сигналов в последнем случае, что маскирует влияние различия в химических сдвигах. Каждый ядерный спин испытывает интенсивные воздействия локальных магнитных полей от своих соседей вследствие диполь-дипольного взаимодействия. Более того, для ЯМР твердых веществ существенным фактором оказывается такое

явление, как “анизотропия химического сдвига”, связанное с тем, что величина химического экранирования зависит от ориентации молекулы по отношению к приложенному магнитному полю (Фримэн, 2009). Использование и сочетание методик кросс-поляризации и вращения под «магическим» углом (Cross Polarisation and Magic Angle Spinning, CP/MAS) позволяет не только повысить чувствительность, но и усреднить диполь-дипольные взаимодействия и анизотропию химического сдвига, что существенно уменьшает ширину линий в спектрах твердых тел, обеспечивая достаточное разрешение линий в спектрах (Mao et al., 2001, 2010; Werner-Zwanziger, et al., 2005; Wei et al., 2005; Wilson et al., 1984). Кероген представляет собой сложный комплекс органических соединений с нерегулярным характером структуры (Behar, Vandembroucke, 1987), поэтому любые спектры керогена отражают суперпозицию полос, характерных для отдельных фрагментов его структуры.

С целью получения однородных данных о спектральных характеристиках керогенов, отличающихся по уровню термической зрелости, нами был выбран набор сигналов, деконволюция по химическим сдвигам которых дает удовлетворительное приближение к исходному спектру в большинстве случаев. Деконволюция CP/MAS-спектра позволяет визуализировать сигналы, относящиеся к атомам углерода, связанным с конкретным химическим окружением (функциональные группы, углерод-углеродные связи в углеводородных радикалах, ароматических ядрах и т.д.). Часть величин химических сдвигов, полученных при деконволюции спектров, имеет вполне обоснованную привязку к реальным структурам в составе керогена, а часть является условной. Полученные спектры керогенов соответствуют многочисленным ^{13}C ЯМР-спектрам керогена различных горючих ископаемых и в общей сложности представляют собой 2 характерных полосы, относящиеся к ароматическому и алифатическому углероду (Wei et al., 2005; Бушнев и др., 2010).

Алифатическая область спектра ^{13}C ЯМР. С ростом термической зрелости керогена в области, отвечающей сигналам алифатического углерода, наблюдаются определенные изменения (рис. 3). Интенсивность всех сигналов, относящихся к области 10–50 м.д., с ростом величины T_{max} снижается. Наибольшие коэффициенты корреляции наблюдаются при этом для полос при 14, 30, 37, 40 и 49 м.д. (R^2 равны 0.74, 0.80, 0.78, 0.72, 0.45 соответственно). Наименее вы-

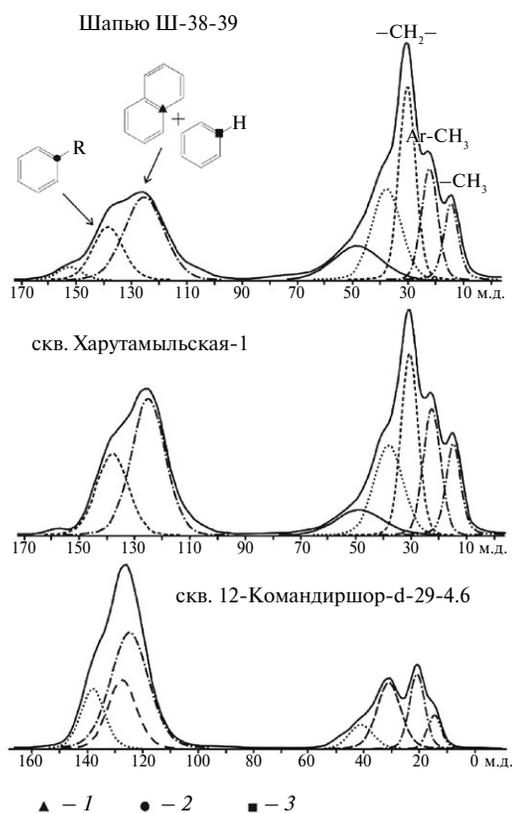


Рис. 3. ^{13}C ЯМР-спектры керогена доманиковых отложений различных градаций катагенеза после деконволюции: 1 – межциклический углерод; 2 – замещенный углерод; 3 – протонированный углерод

раженные изменения интенсивности от величины T_{max} оказались характерны для полосы при 21 м.д. (R^2 равно 0.19).

Среди полос в алифатической области сравнительно легко идентифицируются сигналы при 14 м.д. – углерод в концевых метильных группах алкильных структур, 21 м.д. – углерод в метильных группах, связанных с ароматическими ядрами, метиленовые группы, связанные с метилом, 30 м.д. – углерод метиленовых звеньев *n*-алкильных цепей. Широкое плечо в области 35–55 м.д. не может быть однозначно разложено на полосы, а говоря в целом, укажем, что в этой области присутствуют сигналы преимущественно углерода алифатических циклов, в том числе и связанных с ароматическими структурами. Был предпринят ряд попыток отнесения сигналов в данной области. В частности, в работах Trewhella et al. (1986) эта часть спектра раскладывалась на сигналы, соответствующие углероду в метине (39 м.д.) и четвертичному углероду (40 м.д.), аналогичное разложение применялось далее в работах Mann et al. (1991) и Patience et al. (1992). Кроме того, сигнал при 37.9 м.д. относят также к резонансу метиленовых мостиков между

ароматическими ядрами (Takeda, Asakawa, 1988). Wei et al. (2005) относят резонансы метиновых групп и четвертичного углерода к области 41.2 м.д. без их разделения.

Эксперименты по редактированию CP/MAS-спектров (типа дипольной дефазировки) показывают наличие четвертичных атомов углерода в ароматической области (алкилзамещенная ароматика), а в области 35–50 м.д. значительного сигнала не наблюдается (подспектр $C_q + CH_3$, рис. 4). При таких экспериментах в области алифатического углерода присутствуют сигналы метила и частично метилена, что обусловлено подвижностью данных функциональных групп (Мао et al., 2010). И, напротив, эксперименты с редактированием спектров при использовании очень короткого времени контакта (до 100 мкс), подчеркивающие резонанс $=CH-$ и $-CH_2-$ групп, показывают в области 30–60 м.д. сигнал, мало отличимый от CP/MAS-спектра (подспектр C_p , рис. 4). Таким образом, мы не считаем возможным оценивать вклад четвертичных атомов углерода в состав керогена на основании данных о резонансе в области 40 м.д. Далее, результаты редактирования спектров, осуществленных Мао et al. (2010), указывают на то, что метиновые группы керогена дают сигнал в области 50 м.д.

Возрастание градации катагенеза доманиковых отложений приводит к перераспределению

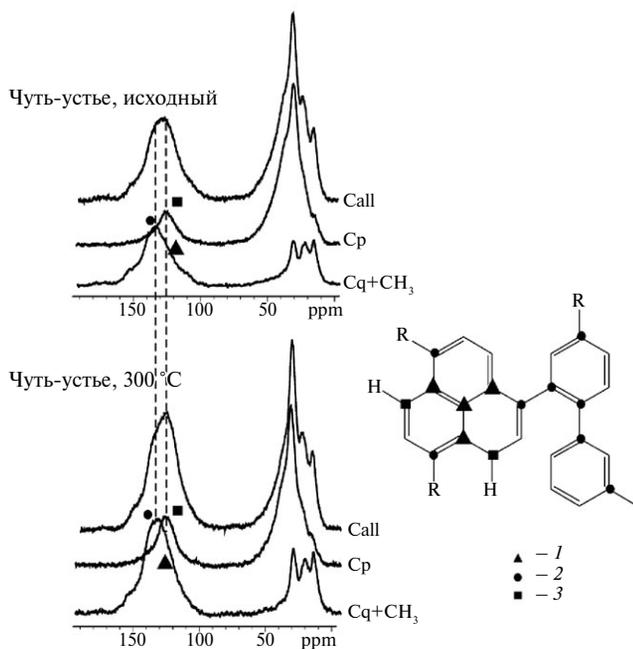


Рис. 4. Подспектры ^{13}C ЯМР общего (C_{all}), протонированного (C_p) и непротонированного ($C_q + CH_3$) углерода (полученные после дипольной развязки). Усл. обознач.: 1, 2, 3 – см. рис. 3.

интенсивности сигналов в ^{13}C ЯМР-спектрах, относящихся к алифатическому углероду. Результаты ИК-спектроскопии позволяют констатировать некоторое снижение доли метиленовых групп по сравнению с метилом, что интерпретируется как признак изменения средней длины алифатической цепи (Lis et al., 2005). ЯМР-спектры в твердом теле позволяют уточнить специфику этих изменений, так как дают возможность отдельно оценить содержание метильных групп, связанных с алифатическими цепями (14 м.д.) и с ароматическими ядрами (20 м.д.).

Из графиков, представленных на рис. 5а–в, следует, что отношение $-CH_3(алиф)/-CH_2-$ не зависит от зрелости органического вещества при природном катагенезе. Для отношений $-CH_3(аром)/-CH_2-$ и $-CH_3(аром)/-CH_3(алиф)$ характерно нарастание с катагенезом, то есть изменение соотношения между содержанием в керогене метильных групп и алифатических цепей, наблюдавшееся в разных объектах, по данным, прежде всего, ИК-спектроскопии (Lis et al., 2005), должно объясняться не изменением длины алифатических цепочек, а преимущественным их элиминированием из керогена при остаточном накоплении метильных групп, связанных с ароматическими ядрами.

Принципиальная разница изменений в алифатической части структуры керогена при естественном и искусственном катагенезе заключается в поведении метильной группы, связанной с алифатическим фрагментом. Если при природном катагенезе отношение интенсивностей $-CH_3(алиф)/-CH_2-$ сигналов, полученных по ^{13}C ЯМР данным, не изменяется, то есть природный катагенез не ведет к изменению длины/разветвленности алифатических цепей, то в случае искусственного созревания органического вещества наблюдается нарастание показателя $-CH_3(алиф)/-CH_2-$ с ростом температуры экспериментального моделирования преобразования ОВ (рис. 5а). Данный вывод хорошо согласуется с результатами, полученными в работе (Сао et al., 2013). Авторами были изучены изменения структуры угля вблизи двух магматических даек в Иллинойском бассейне. По мере удаления угля от интрузии в структуре скорость удаления CH_2 групп превышает скорость удаления метильных групп. Это может обозначать, что прогрев керогена при повышенных температурах приводит в том числе к деструкции самих алифатических цепей,

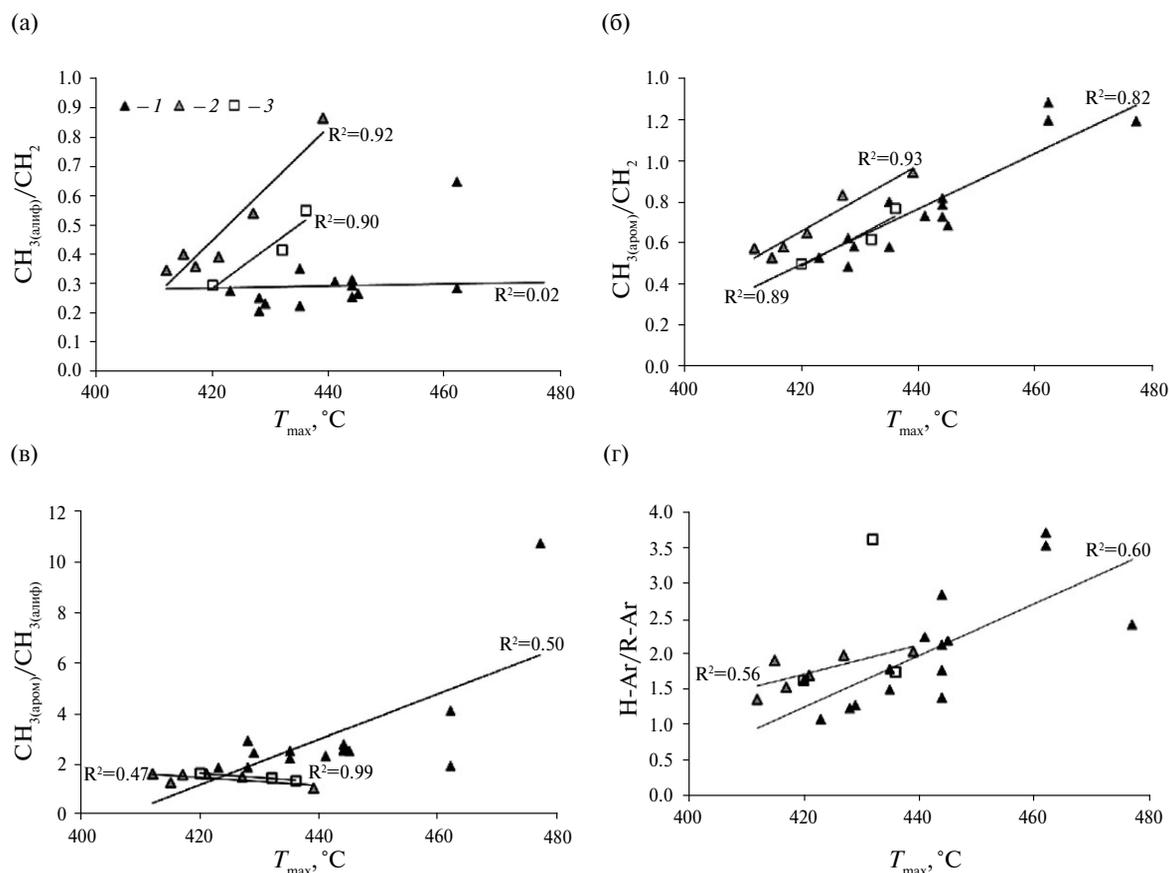


Рис. 5. Зависимости от величины T_{\max} отношений интенсивностей сигналов в ^{13}C ЯМР-спектрах, характерных углероду в метильных и метиленовых группах (а–в). Зависимость отношения интенсивностей сигналов при 124 м.д. (H-Ar) и 137 м.д. (R-Ar) от величины T_{\max} (г). Усл. обознач.: 1, 2, 3 – см. рис. 2.

следствием чего и является изменение отношения $-\text{CH}_3(\text{алиф})/-\text{CH}_2-$.

Ароматическая область спектра ^{13}C ЯМР. Согласно данным Wei et al. (2005), основные сигналы, относящиеся к резонансу атомов углерода ароматических структур, – это полосы замещенного алифатическими цепями ароматического углерода (142.2 м.д.), межциклического углерода (129.6 м.д.), протонированного ароматического углерода (108.5 м.д.) и фенольного углерода (152.5 м.д.). В работе Lille et al. (2003) область 100–140 м.д. детально дифференцирована на сигналы: 108 м.д. – характерный для протонированного углерода в ароматическом кольце в ортоположении к O-связанному заместителю, 126 м.д. – характерный для протонированного ароматического углерода и 141 м.д. – для углерода в ароматическом кольце, связанного с алкильным заместителем.

Предыдущие исследования (Burdelnaya et al., 2014) свидетельствуют о возможности отнесения полосы при 124 м.д. к резонансу ароматических атомов углерода, связанных с водородом. Это

подтверждается результатами редактирования спектра, направленным на выявление атомов углерода, жестко связанных с атомами водорода по дипольному каналу (время контакта до 100 мкс). Сигнал при 137 м.д., согласно результатам редактирования спектров (Burdelnaya et al., 2014), относится к четвертичным (непротонированным) атомам углерода (углероду в ароматическом кольце, замещенному алкильным радикалом). Сигнал при 124 м.д., рассматриваемый нами как суммарное содержание межциклического и протонированного углерода, показывает значимую положительную корреляцию с величиной T_{\max} ($R^2 = 0.81$ для серии природного катагенеза), а для сигнала при 137 м.д. коэффициент корреляции с этой величиной незначителен ($R^2 = 0.11$ для серии природного катагенеза). Другими словами, преобразование керогена в ходе катагенеза приводит к нарастанию содержания суммы межциклического и протонированного углерода при относительной стабильности концентрации замещенного ароматического углерода. Схема преобразования ароматической структуры керогена представлена на рис. 6.

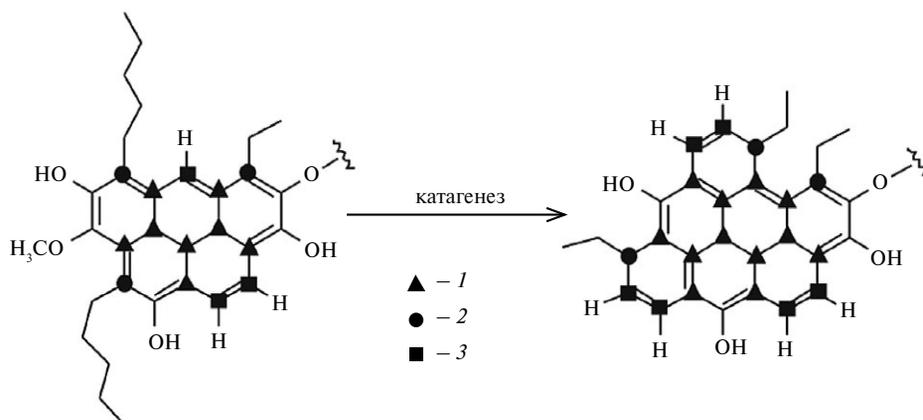


Рис. 6. Схема преобразования ароматической структуры керогена в процессе катагенеза. Усл. обознач.: 1, 2, 3 – см. рис. 3.

Отношение величины сигнала при 124 м.д. к сигналу при 137 м.д. также показывает хорошую корреляцию со зрелостью керогена (рис. 5г). Указанные тенденции с небольшими различиями верны и для естественного, и для искусственного созревания органического вещества. В случае прогрева в автоклаве фиксируется некоторое нарастание с катагенезом сигнала при 137 м.д., тенденции изменения величины сигнала при 124 м.д. для естественного катагенеза и искусственного созревания неотличимы.

Двумерные ^{13}C ЯМР-спектры. Использование двумерной ^1H – ^{13}C гетероядерной корреляции (HETCOR), основанной на регистрации парных дипольных взаимодействий между магнитными ядрами, в некоторой степени решает проблему с перекрыванием пиков (Mao et al., 2001). Поскольку дипольное взаимодействие в твердых телах передается через пространство, то возможна корреляция непротонированных углеродов с близлежащими (несвязанными) протонами, что дает дополнительную информацию пространственного расположения алкильных цепочек относительно ароматических ядер в структуре керогена (Mao et al., 2001).

Изменения в структуре ароматических групп керогена отражаются и на двумерных спектрах. Согласно данным (Бурдельная и др., 2015), на двумерных спектрах ^{13}C ЯМР (HETCOR), полученных для керогена, преобразованного в естественных условиях и для прогретого в автоклаве в присутствии воды, с ростом температуры наблюдается смещение кросс-пика между протонами алифатических цепей (2–3 м.д. ^1H) и углеродом ароматических ядер (133–125 м.д. ^{13}C) в более сильное поле по ^{13}C (рис. 7). Химический сдвиг по углероду этого кросс-пика меняется от

133 м.д. в незрелых образцах до 125 м.д. в катагенетически преобразованных керогенах. Для керогена, выделенного из пород естественных разрезов (Шарью-38-39, Шарью-40-41) и скважин (Харутамылькская-1, Ижемская-1, Восточный Возей ВВ-250/5, Помолесь Шор ПШ-41/7), характерно более плавное смещение химического сдвига данного кросс-пика по сравнению со сдвигом, наблюдаемым в серии искусственно преобразованных керогенов.

Природа смещения кросс-пика между ароматическим углеродом и алифатическим водородом хорошо иллюстрируется на срезах спектров ^1H – ^{13}C HETCOR на уровне максимума этого пика по ^1H . Изменения химического сдвига здесь связаны с перераспределением интенсивностей пиков, относящихся к замещенному алкильными цепями ароматическому углероду в сторону межциклического углерода (Mao et al., 2010). Важно указать, что скорость этого процесса, относительно изменений значения T_{max} для естественного катагенеза и его автоклавного моделирования не эквивалентны (Бурдельная и др., 2015). Очевидно, что перестройка ароматической структуры керогена в условиях модельного эксперимента происходит быстрее по сравнению с природным катагенезом в шкале значений T_{max} по пиролизу Rock-Eval.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Широкое использование метода искусственного повышения термической зрелости ископаемого органического вещества с целью моделирования природного катагенеза и процессов нефтегазообразования диктует необходимость анализа сопоставимости результатов лабораторного моделирования и природных процессов.

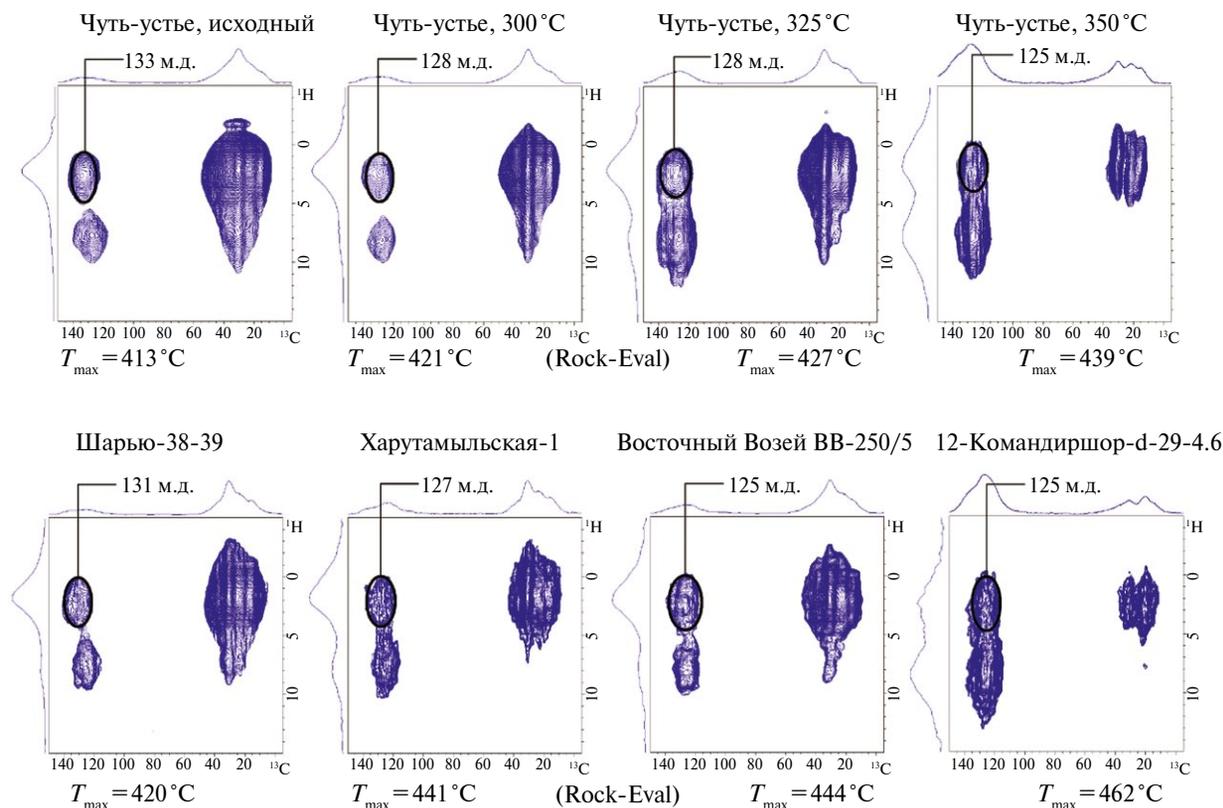


Рис. 7. $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ (HETCOR) ЯМР-спектры при времени контакта 1 мс керогенов, выделенных из доманиковых пород: верхний – полученный после гидротермального воздействия на породу при разных температурах; нижний – преобразованный в природных условиях.

В рамках настоящей работы нами выполнено сопоставление спектральных характеристик серии керогенов из отложений доманика, отличающихся по градации природного катагенеза, и двух серий керогена, полученных при лабораторном прогреве пород, содержащих незрелое органическое вещество.

Для основной массы исследованных образцов природной серии керогенов наблюдается некоторое возрастание величины отношения оптических плотностей пика при 2954 см^{-1} ($-\text{CH}_3$ as) к пику 2923 см^{-1} ($-\text{CH}_2-$ as), то есть укорочение средней длины алкильной цепи, определяющееся нарастанием содержания метильных групп по отношению к метиленовым звеньям. Метод ^{13}C ЯМР позволил провести раздельную оценку содержания метильных групп, являющихся концевыми для n -алкильных цепей (14 м.д.) и связанных с ароматическими ядрами (21 м.д.). Анализ полученных данных показал, что природный катагенез практически не меняет среднюю длину n -алкильной цепи, но приводит к накоплению метильных групп, связанных с ароматическими ядрами. Данные по ИК-спектроскопии керогена, выделенного из пород, подвергшихся гидротермальному воздействию в автокла-

ве, противоречивы. Данные же спектроскопии ЯМР свидетельствуют о том, что при искусственном катагенезе, в отличие от природного, наблюдается укорочение n -алкильных цепей керогена, то есть происходит их разрыв. И результаты ИК-и результаты ЯМР-спектроскопии свидетельствуют об изменениях, происходящих в ароматической части структуры керогена. Отношение $D_{866+815+751}/D_{1600}$ возрастает с увеличением величины $T_{\text{макс}}$, что говорит о нарастании содержания в керогене протонированных атомов углерода. Об этом же свидетельствуют данные ^{13}C ЯМР по увеличению интенсивности сигнала в области 125 м.д. по отношению к сигналу при 136 м.д. с ростом катагенеза органического вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Баженова Т.К., Шиманский В.К., Васильева В.Ф., Шапиро А.И., Яковлева (Гембицкая) Л.А., Климова Л.И. (2008) Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна. СПб.: ВНИГРИ, 164 с.

Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И. (2005) Кероген. Методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал "Гео", 254 с.

- Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А., Мокеев М.В. (2015) Изучение преобразования керогена методом ^{13}C ЯМР в твердом теле при естественном и искусственном созревании органического вещества. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН* **6** (246), 33–39.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. (2013) Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем доманика. *Нефтехимия* **53** (3), 163–170.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Валяева О.В., Деревесникова А.А. (2017) Геохимия нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна. *Геология и геофизика* **58** (3–4), 410–422.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Мокеев М.В., Грибанов А.В. (2010) Спектры ЯМР ^{13}C керогена углеродистых толщ и его химическая структура. *ДАН* **430** (5), 667–670.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Пономаренко Е.С., Зубова (Кирюхина) Т.А. (2016) Аноксия доманикового бассейна Тимано-Печорского региона. *Литология и полезные ископаемые* **4**, 329–335.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Шадрин А.Н., Деревесникова А.А. (2017) Доманиковые отложения Денисовского прогиба по результатам исследования керна скважины Командиршор-12. *Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН* **7** (271), 12–20.
- Бушнев Д.А., Плотицын А.Н., Груздев Д.А., Бурдельная Н.С. (2017) Органическое вещество фаменских отложений южной части гряды Чернышева (разрез на р. Изъяель). *Нефтегазовая геология. Теория и практика (электронный журнал ВНИГРИ)* **12** (3). Режим доступа: http://www.ngtp.ru/rub/1/26_2017.pdf.
- Глебовская Е.А. (1971) Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. Недра. Ленинград, 140 с.
- Файзуллина Е.М. (1977) Характеристика бесструктурных микрокомпонентов рассеянного органического вещества (РОВ) по инфракрасным спектрам дебитуминированного керогена. *Химия твердого топлива* **5**, 96–106.
- Фримэн Р. (2009) Магнитный резонанс в химии и медицине: Пер. с англ. М.: КРАСАНД, 336 с.
- Behar F., Vandenbroucke M. (1987) Chemical modelling of kerogens. *Org. Geochem.* **11** (1), 15–24.
- Burdalnaya N., Bushnev D., Mokeev M., Dobrodumov A. (2014) Experimental study of kerogen maturation by solid state ^{13}C NMR spectroscopy. *Fuel* **118**, 308–314.
- Cao X., Chappell A., Schimmelmann A., Mastalerz M., Li Y., Hu W., Mao J. (2013) Chemical structure changes in kerogen from bituminous coal in response to dike intrusions as investigated by advanced solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. *Int. J. Coal Geol.* **108**, 53–64.
- Craddock P.R., Le Doan T.V., Bake K., Polyakov M., Charsky A.M., Pomerantz A.E. (2015) Evolution of Kerogen and Bitumen during Thermal Maturation via Semi-Open Pyrolysis Investigated by Infrared Spectroscopy. *Energy Fuels* **29**, 2197–2210.
- Ganz H., Kalkreuth W. (1987) Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen types and the evaluation of source rock and oil shale potentials. *Fuel* **66**, 708–711.
- Ganz H.H., Kalkreuth W. (1991) IR classification of kerogen type, thermal maturation, hydrocarbon potential and lithological characteristics. *J. Asian Earth Sci.* **5** (1), 19–28.
- Ibarra J., Munoz E., Moliner, R. (1996) FTIR Study of the Evolution of Coal Structure during the Coalification Process. *Org. Geochem.* **24**, 725–735.
- Lille U., Heinmaa I., Pehk T. (2003) Molecular model of Estonian kukersite kerogen evaluated by ^{13}C MAS NMR spectra. *Fuel* **82**, 799–804.
- Lin R., Ritz G.P. (1993) Studying individual macerals using i.r. microspectroscopy, and implications on oil versus gas/condensate proneness and “low-rank” generation. *Org. Geochem.* **20** (6), 695–706.
- Lis G.P., Mastalerz M., Schimmelmann A., Lewan M.D., Stankiewicz B.A. (2005) FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R_o in type-II kerogens from Devonian black shales. *Org. Geochem.* **36**, 1533–1552.
- Mann A.L., Patience R.L., Poplett I.J.F. (1991) Determination of molecular structure of kerogen using C-13 NMR spectroscopy. 1. The effects of variation in kerogen type. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2259–2268.
- Mao J. D. and Schmidt-Rohr K. (2003) Recoupled long-range C–H dipolar dephasing in solid-state NMR, and its use for spectral selection of fused aromatic rings. *J. Magn. Reson.* **162**, 217–227.
- Mao J., Fang X., Lan Y., Schimmelmann A., Mastalerz M., Xu L., Schmidt-Rohr K. (2010) Chemical and nanometer-scale structure of kerogen and its change during thermal maturation investigated by advanced solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 2110–2127.
- Mao J.-D., Xing B., Schmidt-Rohr K. (2001) New Structural information on a Humic Acid from two-dimensional ^1H – ^{13}C correlation solid-state Nuclear Magnetic Resonance. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 1928–1934.
- Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Le Calvé S., Alonso B., Durand J.O., Bujoli B., Gan Z., Hoatson G. (2002) Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.* **40**, 70–76.
- Miknis F.P., Jiao Z.S., Macgowan D.B. (1993) Solid-state NMR characterization of Mowry shale from the Power River Basin. *Org. Geochem.* **20**, 339–347.
- Monthieux M., Landais P. (1988) Natural and Artificial Maturations of a Coal Series: Infrared Spectrometry. *Energy & Fuels* **2**, 794–801.
- Patience R.L., Mann A.L., Poplett T.J.F. (1992) Determination of molecular structure of kerogen using C-13 NMR-septroscopy. 2. The effects of thermal maturation on kerogens from marine-sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2725–2742.
- Peters, K.E. and Cassa, M.R. (1994) Applied Source-Rock Geochemistry. In: Magoon, L.B. and Dow, W.G., Eds. The

- Petroleum System. From Source to Trap, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, 93–120.
- Petersen H.I., Rosenberg P., Nytoft H.P. (2008) Oxygen groups in coals and alginite-rich kerogen revisited. *Int. J. Coal Geol.* **74**, 93–113
- Rouxhet P.G., Robin P.L. (1978) Infrared study of the evolution of kerogens of different origins during catagenesis and pyrolysis. *Fuel* **57**, 533–540.
- Smernik R.J., Schwark L., Schmidt M.W.I. (2006) Assessing the quantitative reliability of solid-state ¹³C NMR spectra of kerogens across a gradient of thermal maturity. *Solid State NMR* **29**, 312–321.
- Takeda N., Asakawa T. (1988) Study of petroleum generation by pyrolysis-I. Pyrolysis experiments by Rock-Eval and assumption of molecular structural change of kerogen using ¹³C-NMR. *Appl. Geochem.* **3** (5), 441–453.
- Trewhella M.J., Poplett I.J.F., Grint A. (1986) Structure of Green River oil shale kerogen. Determination using solid state ¹³C NMR spectroscopy. *Fuel* **65**, 541–546.
- Wei Z., Gao X., Zhang D., Da J. (2005) Assessment of thermal evolution of kerogen geopolymers with their structural parameters measured by solid-state ¹³C NMR spectroscopy. *Energy & Fuels* **19**, 240–250.
- Werne-Zwanziger U., Lis G., Mastalerz M., Schimmelmann A. (2005) Thermal maturity of type II kerogen from the New Albany Shale assessed by C-13 CP/MAS NMR. *Solid State NMR* **27**, 140–148.
- Wilson M.A., Pugmire R.J., Karasey J. et al. (1984). Carbon distribution in coals and coal macerals by cross polarization magic angle spinning C-13 nuclear magnetic-resonance. *Anal. Chem.* **56** (6), 933–943.

RESULTS OF ¹³C NMR AND FTIR SPECTROSCOPY OF KEROGEN OF THE UPPER DEVONIAN DOMANIK OF THE TIMAN-PECHORIAN BASIN

© 2019 D. A. Bushnev^{a,*}, N. S. Burdel'naya^a, M. V. Mokeev^b

^a*Institute of Geology of the Komi Science Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Russia, 197982 Syktyvkar, ul. Pervomayskaya, 54*

^b*Institute of macromolecular compounds Russian academy of Science Russia, 199004 Saint-Petersburg, Bolshoy pr., 31*

*e-mail: boushnev@geo.komisc.ru

Received: 30.03.2018

Received version received: 19.11.2018

Accepted: 21.11.2018

A kerogen samples set from organic carbon rich rocks of the Middle Frasnian — Early Famennian age (Domanikites) of the Timan-Pechora basin, was characterized by the Rock-Eval pyrolysis data, solid-state ¹³C NMR spectroscopy and Fourier transform IR spectroscopy. Additionally, the spectral characteristics of kerogen isolated from rocks artificially matured in an autoclave in the presence of water were investigated. In general, the direction of transformation of the kerogen structure with a natural or artificial maturation coincides. For kerogen, subjected to artificial maturation, is characterized by an increase in the concentration of terminal methyl groups in relation to the methylene units. Artificial maturation of kerogen leads to a more rapid rearrangement of aromatic clusters with the accumulation of bridgehead and protonated carbon as compared with natural maturation.

Keywords: kerogen, maturation, Solid-state ¹³C NMR spectroscopy, IR spectroscopy, domanik deposits of the Timan-Pechora basin

(For citation: Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Mokeev M.V. Results of ¹³C NMR and FTIR Spectroscopy of Kerogen of the Upper Devonian Domanik of the Timan-Pechorian Basin. *Geokhimiya*. 2019;64(11):1146–1157. DOI: 10.31857/S0016-752564111146-1157)