

NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN HYDROCARBON CỦA BITUMEN TRONG ĐÁ MACMA KHU VỰC PHÍA BẮC KHAKASIA (LIÊN BANG NGA)

TS. Vũ Văn Hải¹, TSKH. O.V.Serebrennikova²

¹Viện Nghiên cứu Khoa học và Thiết kế Dầu khí biển, Vietsovpetro

²Viện Hóa dầu Tomsk, Phân viện Siberia, Viện Hàn lâm Khoa học Liên bang Nga

Tóm tắt

Nhóm tác giả đã nghiên cứu thành phần hydrocarbon của bitumen tự nhiên trong đá basalt và vật liệu hữu cơ tách chiết. Tất cả các mẫu bitumen chứa alkanes, alkylcyclohexanes, pergnane, steranes, sekohopanes, sesquer-, tri- và pentaterpanes. Trong bitumen dạng rắn và chiết xuất của chúng từ đá basalt, ngoài các hydrocarbon thơm thường gặp ở bitumen thuộc đá trầm tích, nhóm tác giả còn phát hiện poliphenyl (tới 5 vòng phenyl), dẫn xuất phenyl của naphthalene, piren và triphenylene, diphenylalkanes, ethylalkylbiphenyl, binaphthalene, tribenzocycloheptane và dây đồng đẳng của chúng. Trên cơ sở nghiên cứu thành phần hydrocarbon chỉ ra rằng, các bitumen trong đá basalt phun trào và đá dolerite xâm nhập chịu sự tác động của quá trình nhiệt phân tại khu vực tiếp xúc với dòng nham thạch, bitumen trong các nứt nẻ của đá basalt được hình thành sau quá trình nguội lạnh của các dòng nham thạch là hệ quả của quá trình lắng đọng trầm tích của các vật liệu hữu cơ có nguồn gốc sinh học từ các tầng trầm tích.

Từ khóa: Bitumen tự nhiên, basalt, arylisoprenoide, polyphenyl, dẫn xuất methyl, steranes, terpanes

1. Mở đầu

Vía (thân) bitumen trong đá macma thường rất hiếm gặp. Những nghiên cứu ban đầu về bitumen nhiệt trong đá macma tuổi Precambria và trong đá basalt tuổi carbon thuộc phía Đông Nam Na Uy đã được công bố [1], với bitumen dạng nhớt và dạng rắn trong đá basalt thuộc vùng trũng Minusinskoi (Khakasia - Liên bang Nga) - khu vực có hàm lượng bitumen có thể chiếm tới 15% tổng khối lượng đá [2, 3].

Hiện nay trên thế giới vẫn tồn tại 3 giả thuyết về nguồn gốc hình thành bitumen trong đá macma: (1) giả thuyết “nhiệt” (do sự biến đổi nhiệt của các sản phẩm dầu khí), (2) giả thuyết “vô cơ” và (3) giả thuyết do sự di cư của hydrocarbon từ các tầng trầm tích. Trên cơ sở đó, các nhà khoa học C.Fedoseev, V.P.Fadeeva, V.N.Melenevski đã xem xét các giả thuyết trên với việc nghiên cứu bitumen ở khu vực Khakasia (Liên bang Nga) và đã công bố báo cáo “Bitumen trong đá dolerite thuộc phức hệ Kuzmenskovo” [3]. Tuy nhiên, do thiếu thông tin về thành phần các phân tử của bitumen nên các nhà khoa học trên không phát hiện được dấu hiệu đặc trưng để có thể xác định được nguồn gốc

thành tạo các bitumen. Kết quả nghiên cứu thành phần hydrocarbon thơm và một vài thành phần hydrocarbon no của bitumen thuộc vùng Sokhochul (Khakasia) được công bố trong báo cáo “Naphthide trong đá basalt thuộc Devon hạ phía Bắc trũng Minusinskoi” [4], góp phần giải thích nguồn gốc của bitumen ở Khakasia.

Trong phạm vi bài báo này, nhóm tác giả đã nghiên cứu chi tiết thành phần hydrocarbon no và thơm của 4 mẫu bitumen thuộc phía Bắc Khakasia: 1 mẫu bitumen dạng nhớt trong đá basalt nứt nẻ (B1) thuộc đồng bằng Sokhochul, 1 mẫu bitumen dạng rắn trong đá dolerite xâm nhập thuộc cao nguyên Krasnaya Gorka (B2), 1 mẫu bitumen dạng rắn trong đá basalt phun trào thuộc đồng bằng Sokhochul (B3) và 1 mẫu tách chiết bitumen từ

Bảng 1. Thành phần hydrocarbon trong bitumen

TT	Bitumen	B1	B2	B3	B4
		Thành phần hydrocarbon, %			
A	Tổng hydrocarbon no	96,3	86,4	83,3	77,4
1	Alkanes	1,3	26,8	78,3	73,3
2	Alkylcyclohexanes	0,2	0,6	2,3	2,2
3	Methylalkylcyclohexanes	0,1	0,4	1,3	1,0
4	Terpanes	49,2	30,5	1,1	0,8
5	Steranes	45,5	28,1	0,3	0,1
B	Tổng hydrocarbon thơm	3,7	13,6	16,7	22,6
1	Monoarenes	1,1	1,1	0,6	1,6
2	Biarenes	0,7	2,9	1,9	4,7
3	Triarenes	1,4	6,3	8,5	11,5
4	Tetraarenes	0,5	2,8	5,5	4,5
5	Pentaarenes	0,0	0,5	0,2	0,3

chúng (B4). Hydrocarbon được tách ra từ bitumen bằng phương pháp cột chất lỏng có sử dụng chất dẫn là Al_2O_3 . Nhóm tác giả đã sử dụng phương pháp sắc ký khí lỏng và sắc ký khí khối phổ (GC-MS) để xác định thành phần hydrocarbon riêng lẻ. Sau đó, thành phần hydrocarbon được phân tích chi tiết trên máy tính bằng chương trình X-Calibur (chế độ Sim-Mode), cấu tạo các hợp chất được xác định dựa vào thư viện phổ khối lượng NIST với cấu tạo của trên 130.000 hợp chất hữu cơ khác nhau.

2. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Trong thành phần hydrocarbon của tất cả các mẫu bitumen và mẫu tách chiết từ đá basalt, hàm lượng hydrocarbon no chiếm ưu thế (Bảng 1).

2.1. Thành phần hydrocarbon no

Thành phần hydrocarbon của tất cả mẫu bitumen gồm: alkanes, steranes (bao gồm cả perane), sekohopanes, bi-, tri-, tetra- và pentaterpanes (Bảng 1).

Alkanes: Thành phần alkanes tăng dần theo dãy B1 - B2 - B4 - B3, trong đó chiếm ưu thế lớn nhất ở mẫu B3 với 78,3% (Hình 1). Trong mẫu B1, dãy đồng đẳng alkanes mạch thẳng phân bố từ C_{11} - C_{17} , đạt giá trị cực đại tại C_{13} và không có các đồng đẳng alkanes cao phân tử. Trong các bitumen rắn và bitumen tách chiết từ đá basalt, dãy đồng đẳng alkanes mạch thẳng trải dài từ C_{11} tới C_{34} - C_{36} . Dãy đồng đẳng alkanes đạt giá trị cực đại tại C_{16} và C_{29} (mẫu B2), C_{17} - C_{19} (mẫu B3), C_{15} và C_{29} (mẫu B4)... Trong hàm lượng alkanes, mạch nhánh phytane chiếm ưu thế, còn pristane và norpristane chiếm tỷ lệ rất nhỏ. Hàm

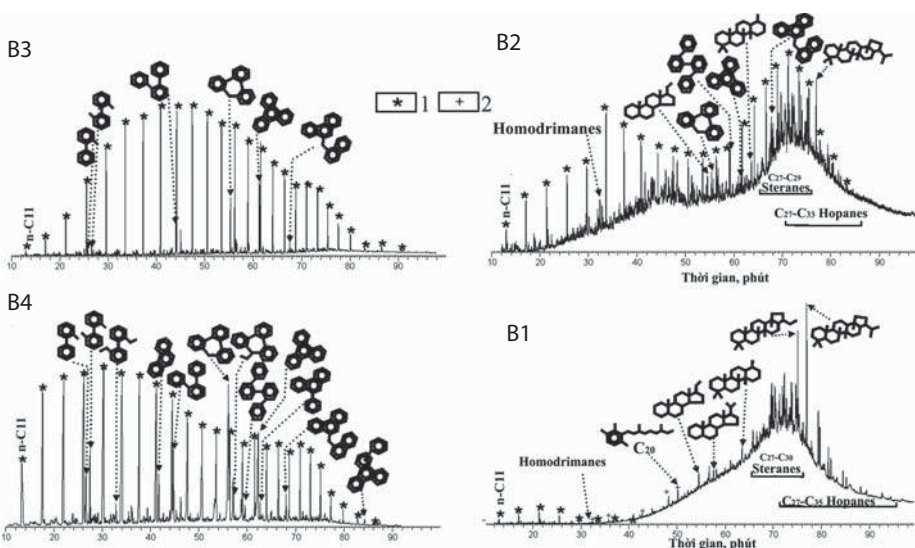
lượng alkanes mạch nhánh giảm dần từ mẫu bitumen dạng nhớt đến các mẫu bitumen dạng rắn.

Cyclohexanes: Alkylcyclohexanes biến đổi tỷ lệ thuận với sự thay đổi về thành phần của alkanes. Dãy đồng đẳng alkylcyclohexanes trải dài từ C_{12} - C_{32} trong mẫu B3 và dao động từ C_{10} - C_{35} trong mẫu B4. Trong các mẫu B1 và B2, nhóm tác giả chỉ phát hiện alkylcyclohexanes mạch thấp với dải phân bố tương ứng là C_{12} - C_{18} và C_{12} - C_{15} .

Trong thành phần hydrocarbon no của các mẫu B1 và B2, steranes và pregnanes chiếm tỷ lệ lớn. Pregnanes gồm đồng đẳng C_{21} và C_{22} , riêng trong mẫu B2 phát hiện thêm đồng đẳng C_{19} . Đồng phân mạch nhánh steranes chiếm ưu thế hơn so với đồng phân steranes (ngoại trừ mẫu B2 có tỷ lệ tương đương). Thành phần sterane C_{27} , C_{28} , C_{29} cho phép xác định nguồn gốc và môi trường thành tạo vật liệu hữu cơ, trong các mẫu B1 và B2 hàm lượng steranes C_{29} chiếm ưu thế hơn so với steranes C_{27} (tỷ số C_{27}/C_{29} lần lượt là 0,76 và 0,72 tương ứng với hai mẫu B1 và B3). Trong mẫu B2 hàm lượng steranes mạch nhánh C_{27} là nhỏ nhất so với các mẫu khác (tỷ số $C_{27}/C_{29} = 0,32$). Tỷ lệ $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ lần lượt là 28:31:37 (trong mẫu B1); 14:42:44 (trong mẫu B2); 28:33:39 (trong mẫu B3); 23:37:40 (trong mẫu B4).

Trong các mẫu B1, B3, B4, thành phần các đồng phân C_{27} - C_{29} diasteranes biến đổi tương tự như thành phần của các đồng phân C_{27} - C_{29} steranes. Riêng mẫu B2 có sự khác biệt so với các mẫu khác với hàm lượng đồng phân C_{27} diasteranes rất thấp (12%) trong khi hàm lượng đồng phân C_{28} diasteranes rất cao (68%). Sự khác biệt này có thể do sự khác nhau về môi trường thành tạo cũng như nguồn gốc của vật liệu hữu cơ. Vật liệu hữu cơ của mẫu B2 có nguồn gốc từ tảo sống và tảo cát (diatom), còn mẫu B1 và B3 có nguồn gốc từ thực vật trên cạn và sinh vật phù du.

Biterpanes (sesquiterpanes): Trong thành phần terpanes, hàm lượng sesquiterpanes tăng dần từ mẫu B1 (0,4%), B2 (26%), B3 (60%) và đạt giá trị lớn nhất trong mẫu bitumen tách chiết B4 (91%). Với tất cả các mẫu bitumen nghiên cứu, 8β(H)-homidrimanes chiếm ưu thế trong thành phần của sesquiterpanes. Nordimanes (C_{14}) xuất hiện trong các mẫu B1, B3, B4, song ở mẫu B2 chúng



Hình 1. Phổ sắc ký khí của các bitumen và tách chiết từ đá basalt của chúng thuộc khu vực Bắc Khakasia; 1 – n-alkanes; 2 – aryl-isoprenoides

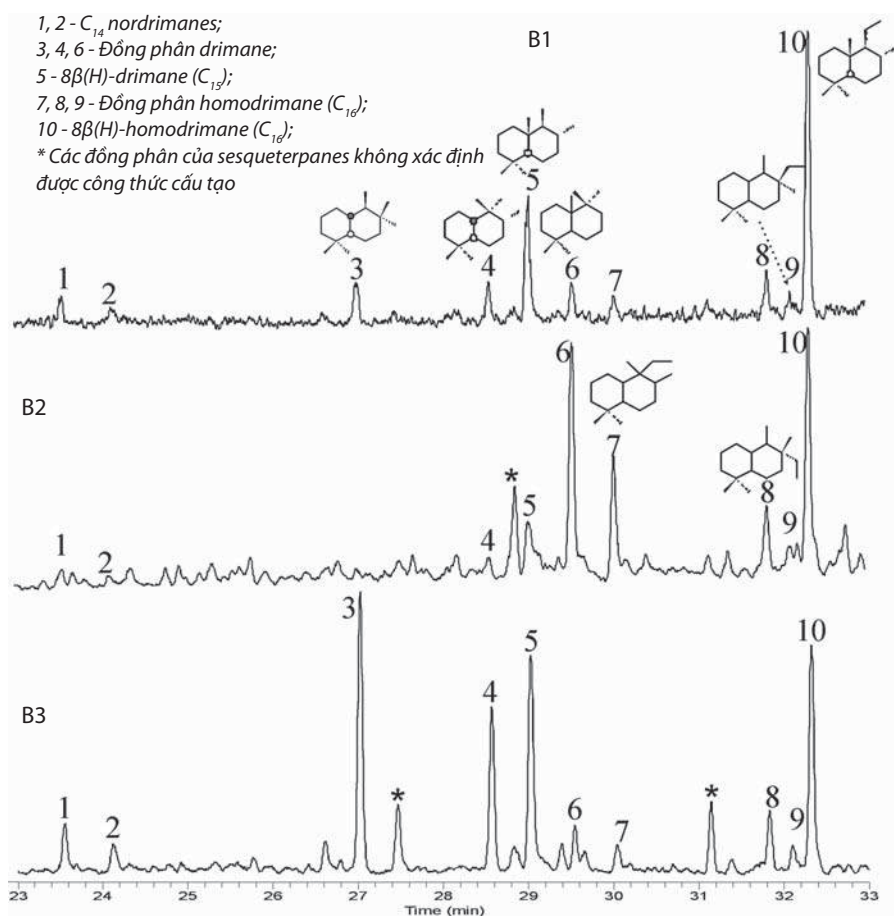
chỉ tồn tại dưới dạng vết tích. Trong thành phần của C_{15} -drimanes, $8\beta(H)$ -drimane chiếm ưu thế trong mẫu B1, trong các mẫu bitumen rắn và mẫu tách chiết, các đồng phân mạch nhánh chiếm ưu thế, ngược lại với mẫu B1, B2 hàm lượng $8\beta(H)$ -drimane rất thấp (Hình 2).

Tri-, tetra- terpanes: Dãy đồng đẳng triterpanes phân bố từ C_{19} - C_{26} trong các mẫu bitumen rắn, riêng với mẫu bitumen nhớt còn phát hiện thêm các đồng đẳng triterpanes C_{28} - C_{30} . Trong mẫu B4 vắng mặt triterpanes. Hàm lượng đồng đẳng C_{23} đạt giá trị cực đại trong dãy triterpanes thuộc mẫu B1 và B3; trong mẫu B2 hàm lượng các đồng đẳng tăng dần theo chiều giảm dần khối lượng phân tử và đạt giá trị cực đại tại C_{19} và C_{21} . Tetraterpanes vắng mặt trong mẫu B4, chỉ phát hiện một cấu trúc duy nhất C_{24} -tetraterpane với hàm lượng tương đối lớn trong các mẫu B1 và B2 (Hình 3).

Pentaterpanes: Trong các mẫu B1 và B2, pentaterpanes chiếm hàm lượng chủ yếu trong thành phần terpanes, còn ở các mẫu B3 và B4 thì hàm lượng của chúng giảm dần. Thành phần pentaterpanes bao gồm C_{27} 17 $\alpha(H)$ và 18 $\alpha(H)$ trisnorhopanes (trong mẫu B4 chỉ phát hiện 18 $\alpha(H)$ trisnorhopane), 17 $\alpha(H)$, 21 $\beta(H)$ hopanes C_{29} - $C_{35'}$, 17 $\beta(H)$, 21 $\alpha(H)$ hopanes C_{29} - $C_{31'}$, diahopane C_{30} và gammacerane (Hình 3). Trong thành phần pentaterpanes hopane C_{30} chiếm ưu thế trong tất cả các mẫu bitumen nghiên cứu, tiếp đến là norhopane. Nồng độ các đồng đẳng homohopanes giảm dần theo chiều tăng dần của khối lượng phân tử. Trong các mẫu B1 và B3, hàm lượng homohopanes chiếm ưu thế so với trisnorhopane, riêng mẫu B2 ngược lại. Mẫu B2 khác biệt so với các mẫu bitumen nghiên cứu bởi hàm lượng gammacerane lớn, chứng tỏ môi trường trầm tích thành tạo của vật liệu hữu cơ thuộc mẫu B2 có độ mặn cao hơn [5]. Các chỉ số đánh giá độ chín nhiệt của vật liệu hữu cơ (Ts/Tm và $C_{29}Ts/C_{29}$) chỉ ra rằng trong mẫu bitumen nhớt B1 (Ts/Tm = 0,9 và $C_{29}Ts/C_{29}$ = 0,2), vật liệu hữu cơ có độ chín nhiệt thấp hơn so với vật liệu hữu cơ của bitumen dạng rắn (các chỉ số lần lượt là 1,4 - 1,5 và 0,34 - 0,78).

Sekohopanes chỉ thấy trong các mẫu B1 và B2. Dãy đồng đẳng sekohopanes bao gồm $C_{27'}$, C_{29} - C_{32} và đạt giá trị lớn nhất tại đồng đẳng C_{29} .

Các bitumen trong đá macma thuộc phía Bắc Khakasia có sự khác nhau về thành phần hydrocarbon no. Sự khác biệt này có thể do sự xuất hiện của quá trình phân hủy sinh học (biodegradation) dẫn đến hàm lượng n-alkanes giảm, trong khi ở chiều ngược lại, hàm lượng alkanes mạch nhánh và các hydrocarbon no đa vòng (terpanes, steranes) tăng. Các chỉ số sinh học (biomarker) được tính toán dựa trên thành phần hydrocarbon no chỉ ra rằng quá trình biến đổi các bitumen dạng nhớt (B1) và bitumen dạng rắn trong đá dolerite xâm nhập (B2) chịu sự tác động của vi sinh vật. Thành phần hopanes cho thấy các bitumen dạng rắn chín về nhiệt hơn so với bitumen dạng nhớt. Ngoài ra, sự khác nhau về thành phần steranes cũng chỉ ra sự khác nhau về nguồn gốc cùng nhiều điều kiện lắng đọng của vật liệu hữu cơ thuộc cao nguyên Krasnoia Gorka và khu vực trứng Sokhochul thuộc phía Bắc Khakasia.



Hình 2. Dải phân bố sesquiterpanes (m/z 123) trong các mẫu bitumen thuộc phía Bắc Khakasia

2.2. Thành phần hydrocarbon thơm

Hàm lượng hydrocarbon thơm tăng dần theo dãy: bitumen dạng nhớt - bitumen dạng rắn và tách chiết bitumen từ đá basalt. Thành phần hydrocarbon thơm trong các mẫu bitumen nghiên cứu phụ thuộc rất ít vào các yếu tố thứ sinh. Tuy nhiên, đó là cơ sở để luận giải cho quá trình hình thành bitumen của khu vực nghiên cứu. Thành phần hydrocarbon thơm trong các mẫu bitumen có sự khác nhau rất lớn. Vì vậy, nhóm tác giả đã đi sâu nghiên cứu và chia làm 2 nhóm: hydrocarbon thơm của bitumen dạng rắn và hydrocarbon thơm trong bitumen dạng nhớt.

2.2.1. Hydrocarbon thơm trong bitumen dạng rắn và tách chiết từ đá basalt của chúng

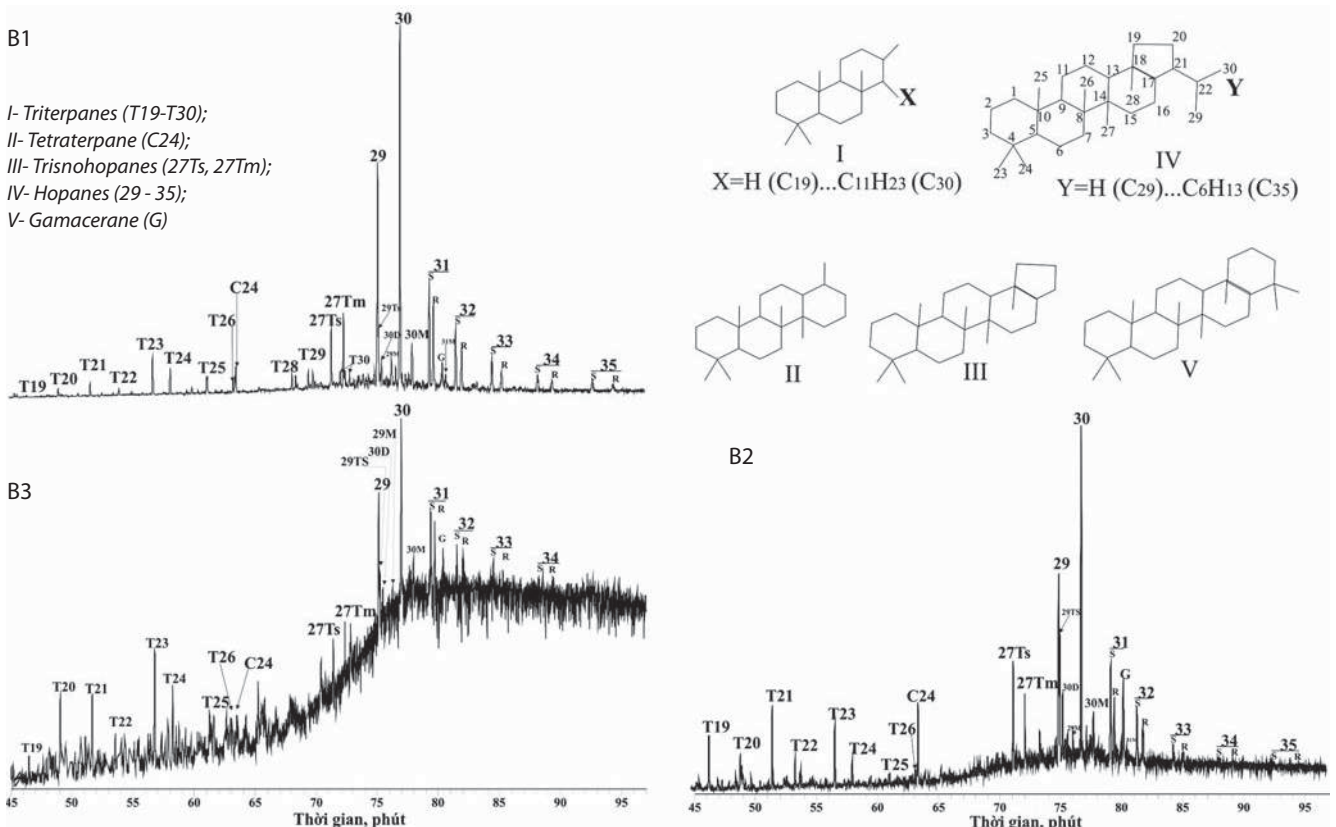
Trong các mẫu bitumen rắn và tách chiết bitumen từ đá basalt, hydrocarbon thơm gồm từ 1 - 5 vòng benzene. Nhóm tác giả tập trung phân tích từng nhóm hydrocarbon thơm để tìm ra mối liên hệ của chúng với điều kiện thành tạo bitumen. Cấu tạo của các hydrocarbon thơm trong các mẫu bitumen được thể hiện trong Hình 4.

Trong các mẫu bitumen dạng rắn và tách chiết bitumen từ đá basalt của chúng, thành phần monoarenes bao gồm alkylbenzenes mạch thẳng (mạch carbon trải dài

từ C₁₀ - C₃₅ trong đó hàm lượng C₂₁ - C₂₇ chiếm ưu thế), alkyltoluenes và alkylxylenes. Alkyltoluenes với gốc alkyl mạch carbon không phân nhánh bao gồm 3 đồng phân vị trí gốc methyl: orto-, meta- và para-. Trong các mẫu B3 và B4, đồng phân vị trí para-alkyltoluenes chiếm ưu thế so với các đồng phân khác. Ngoài ra, trong các mẫu bitumen trên còn phát hiện hai dãy đồng đẳng alkyltoluenes với gốc alkyl mạch phân nhánh. Dãy đồng đẳng thứ nhất có mạch carbon trải dài từ C₁₄ - C₂₂ trong đó gốc methyl liên kết với carbon thuộc gốc alkyl-dãy đồng đẳng thứ 2 với mạch carbon từ C₁₂ - C₂₂ trong đó carbon thuộc gốc alkyl-liên kết với gốc ethyl- (Hình 5). Sự phân bố các dãy đồng đẳng trong từng nhóm monoarenes ở các mẫu B3 và B4 giống nhau.

Biarenes trong các mẫu bitumen dạng rắn bao gồm naphthalene, biphenyl và các dẫn xuất methyl của chúng. Ngoài ra trong các mẫu B3 và B4 còn có dãy đồng đẳng ethylalkylbiphenyl và diphenylalkan (Hình 6). Trong thành phần của biarenes, naphthalenes chiếm ưu thế với mẫu bitumen B2; các mẫu B3 và mẫu tách chiết B4, biphenyl chiếm ưu thế.

Dãy đồng đẳng naphthalenes trong các mẫu B3 và B4 gồm từ 1 - 3 gốc dẫn xuất methyl-. Hàm lượng của chúng giảm dần theo chiều tăng dần số lượng các dẫn



Hình 3. Dải phân bố terpanes (m/z 191) trong các mẫu bitumen khu vực Bắc Khakasia

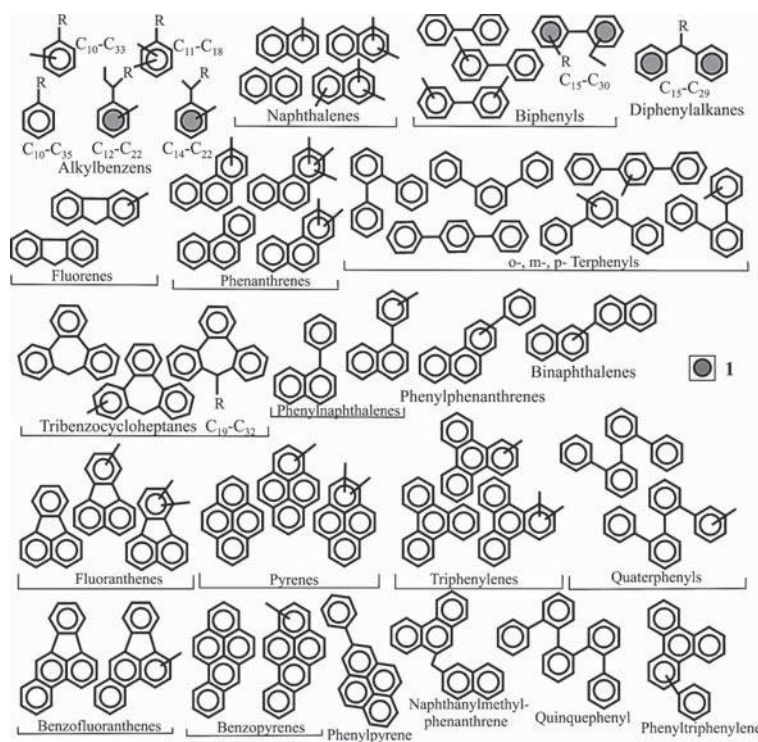
xuất gốc methyl- trong phân tử. Trong thành phần biphenyl, dẫn xuất methyl chiếm ưu thế ở mẫu B2; hàm lượng ethylalkylbiphenyls chiếm ưu thế ở các mẫu B3 và B4. Dãy đồng đẳng ethylalkylbiphenyl trải dài từ C₁₅ - C₃₀ và đạt giá trị cực đại tại đồng đẳng C₁₇ - C₁₈. Hàm lượng diphenylalkanes (dãy đồng đẳng phân bố từ C₁₅ - C₂₉) thấp hơn hàm lượng biphenyls nhưng lớn hơn hàm lượng naphthalene trong thành phần biarenes.

Trong các mẫu bitumen dạng rắn và tách chiết của chúng từ đá basalt, triarenes là nhóm chủ yếu trong thành phần của hydrocarbon thơm. Chúng bao gồm phenanthrenes (với phenanthrene chiếm ưu thế so với các dẫn xuất methyl - của chúng), fluorenes (với lượng rất nhỏ), terphenyls, tribenzocycloheptanes, ngoài ra trong các mẫu B3 và B4 còn phát hiện phenyl-naphthalenes với hàm lượng không lớn. Terphenyl gồm các đồng phân vị trí: orto-, meta- và para-. Đồng phân meta- và para- chiếm ưu thế trong mẫu B2; đồng phân orto- chiếm ưu thế trong các mẫu B3 và B4. Các dẫn xuất methyl của 2 đồng phân meta- và para-terphenyl chiếm lượng rất nhỏ, riêng trong mẫu B2 đồng phân methyl-orto-terphenyl có hàm lượng lớn hơn orto-terphenyl. Dãy đồng đẳng tribenzocycloheptanes phân bố từ C₁₉ - C₃₂ chiếm ưu thế trong thành phần của triarenes, riêng trong mẫu tách chiết, đồng đẳng 9-H-tribenzocycloheptanes là thành phần chủ yếu của hydrocarbon thơm (Hình 7).

Trong các mẫu B3 và B4, thành phần các nhóm hydrocarbon thơm bốn vòng (tetraarenes) giảm dần theo dãy sau: triphenylenes > quaterphenyl > phenylphenanthrene. Trong mẫu B2, dãy trên có sự thay đổi nhỏ khi quaterphenyl chiếm vị trí đầu tiên. Các nhóm hydrocarbon thơm khác (như: fluorantene, pirene và binaphthalene) có hàm lượng rất nhỏ.

1,9-(1-naphthanylmethyl)-phenanthrene chiếm hàm lượng chủ yếu trong thành phần của pentaarenes (49 - 73% tổng hàm lượng pentaarenes), tiếp theo là quinquebiphenyl và benzpirene (9,3 - 13,8%). Hàm lượng phenylpirene (0,5 - 11,1%), phenyltriphenylene (1,6 - 6,5%) và benzfluorantene (1,5 - 5,3) tăng dần trong mẫu bitumen tách chiết từ basalt B4 và chiếm hàm lượng nhỏ trong mẫu bitumen B3.

Naphthalenes, alkylbenzenes và dẫn xuất methyl-, dimethyl của chúng, biphenyl và methylbiphenyls, fluorenes, phenanthrenes, pirenes và fluorantenes (Hình 4) có trong các mẫu bitumen rắn và tách chiết từ đá basalt



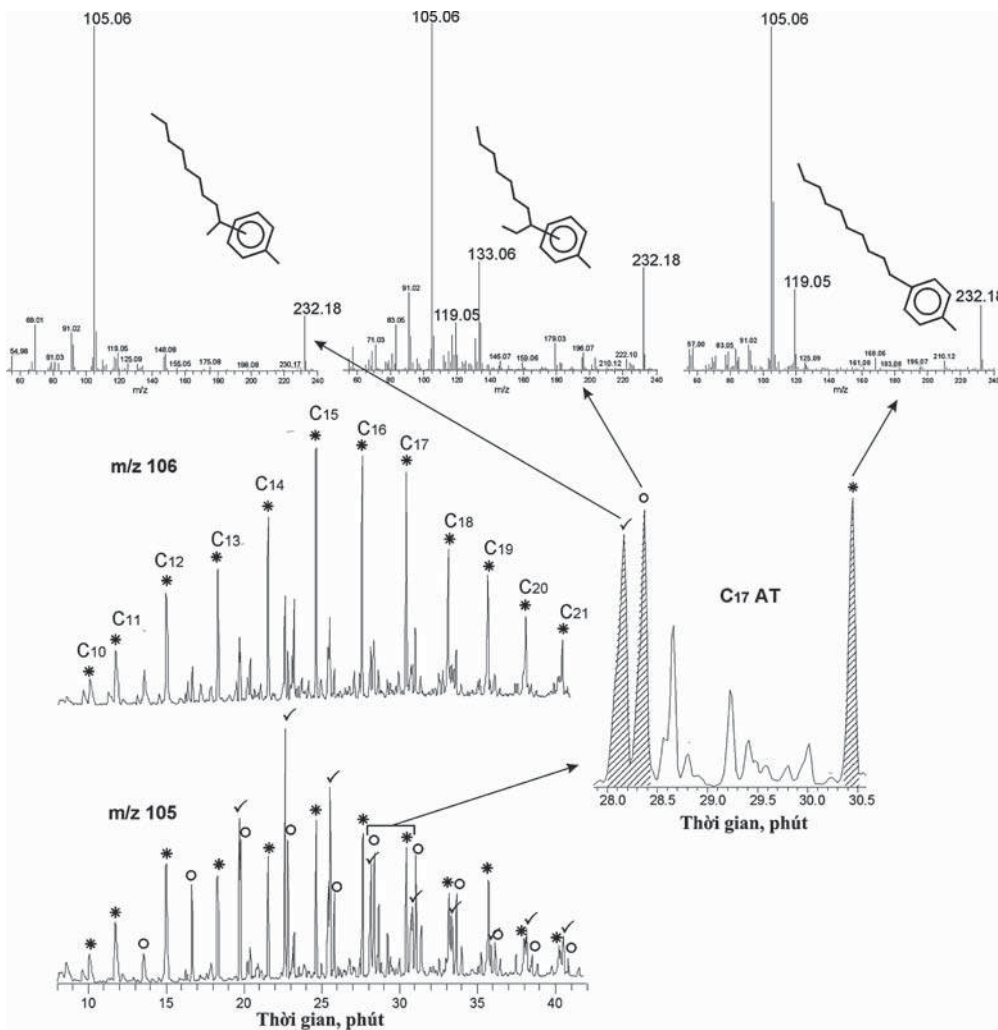
Ghi chú: 1- những hydrocarbon chỉ có trong đá basalt và tách chiết từ chúng

Hình 4. Công thức cấu tạo của các hydrocarbon thơm trong bitumen dạng rắn khu vực phía Bắc Khakasia

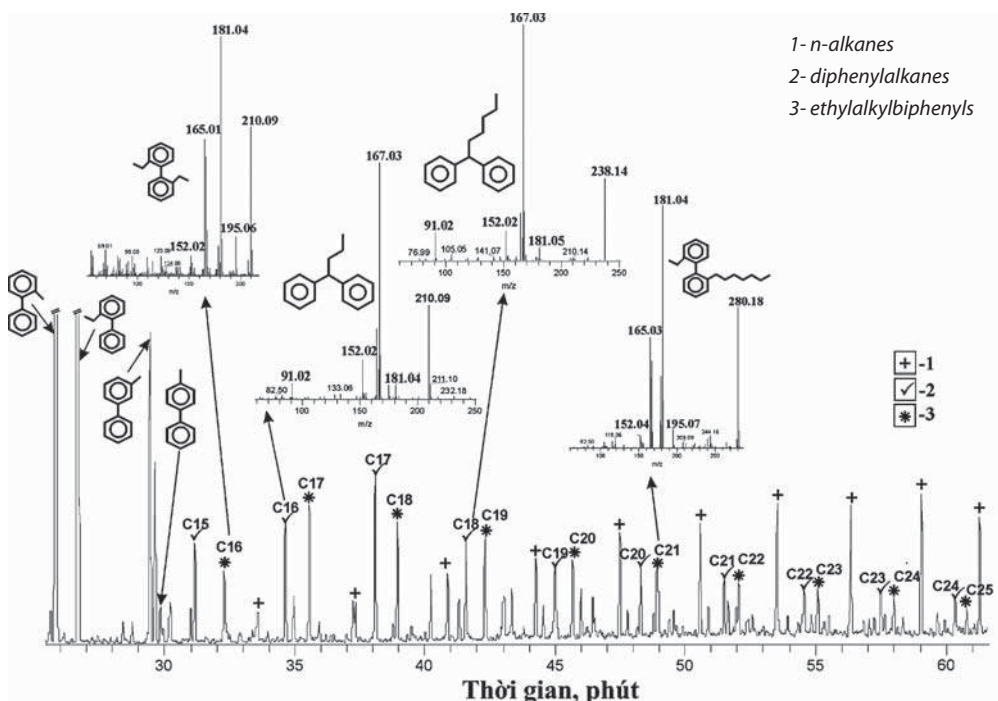
thuộc vùng Khakasia, cũng là những cấu tạo thường gặp trong các mẫu dầu, bitumen tự nhiên và trong các vật liệu hữu cơ thuộc đá trầm tích. Terphenyls, benzfluorantenes, benzpirenes với hàm lượng nhỏ đôi khi bắt gặp trong các vật liệu hữu cơ thuộc đá trầm tích. Các bitumens dạng rắn thuộc khu vực Khakasia phân biệt so với các bitumen khác thuộc đá trầm tích bởi thành phần hydrocarbon của chúng có mặt với hàm lượng lớn: poliphenyls (có từ 3 gốc phenyl trở lên trong liên kết phân tử) (Hình 8), binaphthalenes, dẫn xuất phenyl của naphthalene, phenanthrene, pirene và triphenylene, 1,9-(1-naphthylmethyl)-phenanthrene, 9H-tribenzocycloheptane và dãy đồng đẳng C₂₁ - C₃₀ của chúng. Đồng thời trong các mẫu bitumen rắn vùng Khakasia, hàm lượng terphenyl, triphenylene và bezpirene trong thành phần hydrocarbon cũng lớn hơn so với các bitumen trong các đá trầm tích.

Các hợp chất hydrocarbon thơm trên trong các mẫu bitumen dạng rắn khu vực Khakasia có thể được hình thành do quá trình nhiệt phân dưới sự tác động nhiệt của các dòng nham thạch. Các cấu tạo bi-, ter- và quaterphenyl, phenyl-naphthalenes, binaphthalenes và triphenylenes đã được tổng hợp thành công trong các phòng thí nghiệm từ quá trình nhiệt phân benzene và naphthalene [6 - 8].

Dưới tác động nhiệt của các dòng macma phun trào, benzene kết hợp với nhau tạo thành biphenyl. Biphenyl



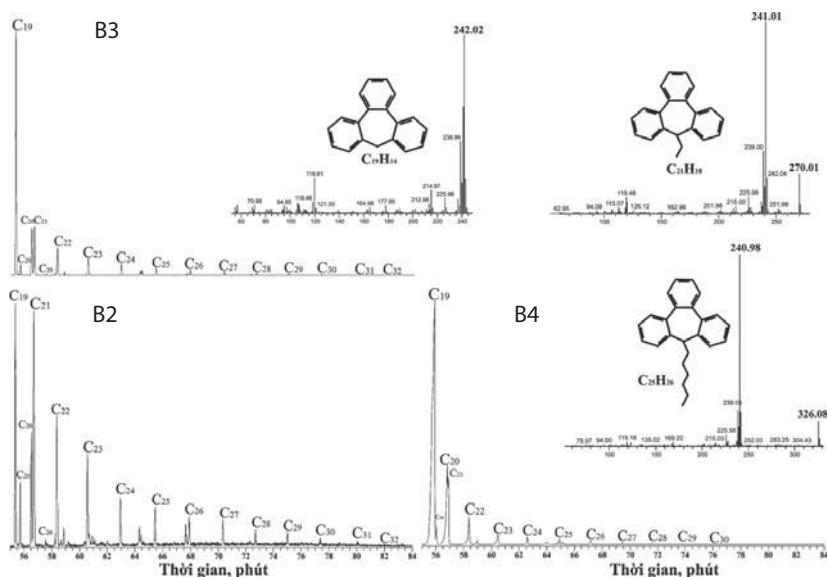
Hình 5. Dải phân bố dãy alkyltoluenes (m/z 105, 106) trong mẫu bitumen tách chiết từ đá basalt



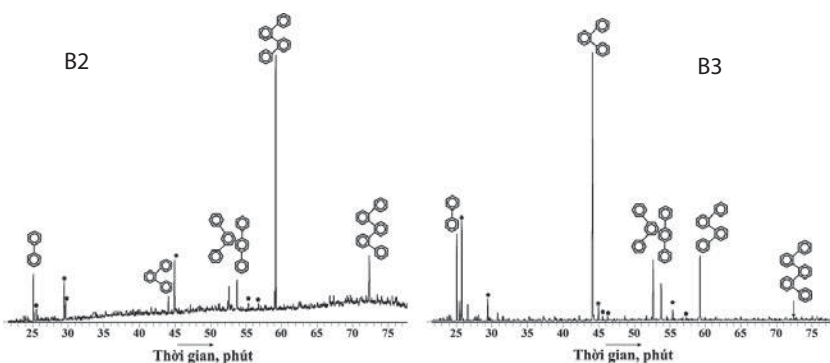
Hình 6. Dải phân bố của các cấu tạo tương ứng với m/z 167 của mẫu bitumen tách chiết từ đá basalt B4

tiếp tục kết hợp với benzene qua quá trình tách hydro để tạo thành các hợp chất polyphenyls khác. Quá trình hình thành các polyphenyls dưới sự tác động của nhiệt độ cao bởi các dòng nham thạch được mô tả theo sơ đồ Hình 9.

Tribenzocycloheptane được tạo thành do quá trình nhiệt phân tách hydro và đóng vòng từ dẫn xuất methyl- của orto-terphenyl, tương tự triphenylene là sản phẩm của quá trình nhiệt phân, đóng vòng từ hợp chất orto-terphenyl (Hình 10). Cơ chế hóa học của các phản ứng trên có thể dẫn đến việc hình thành một loạt các hợp chất hydrocarbon thơm đã được phát hiện trong các bitumen dạng rắn vùng thành phần hydrocarbon thơm của mẫu bitumen và tách chiết của chúng từ đá basalt, cơ chế nhiệt phân, tách hydro có thể giải thích sự có mặt của các hydrocarbon thơm với các mạch alkyl- dài. Hợp chất diphenylalkane có thể được hình thành từ quá trình liên kết mạch carbon của benzene và các methylalkylbenzenes (Hình 10). Tuy nhiên, nhóm tác giả vẫn chưa tìm ra cơ chế của việc hình thành các hợp chất của toluene với mạch nhánh alkyl- và hợp chất ethylalkyltoluenes.

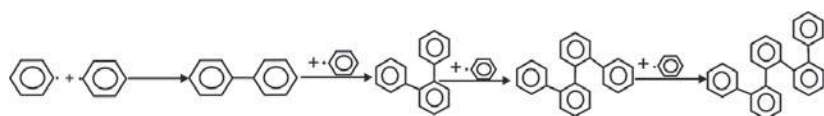


Hình 7. Dải phân bố dãy đồng đẳng tribenzocycloheptanes (m/z 241, 242) trong các mẫu bitumen dạng rắn thuộc phía Bắc Khakasia



Ghi chú: (*) Các dẫn xuất methyl của polyphenyl

Hình 8. Dải phân bố polyphenyl (m/z 154, 168, 230, 244, 306, 382) trong các mẫu bitumen dạng rắn thuộc phía Bắc Khakasia



Hình 9. Sơ đồ quá trình nhiệt phân hình thành các polyphenyls

So sánh thành phần riêng lẻ của các hợp chất polyphenyl nhận thấy sự khác biệt giữa bitumen trong đá dolerite xâm nhập và bitumen trong đá basalt phun trào và tách chiết từ chúng (Hình 9). Liên kết chủ yếu trong thành phần polyphenyls của bitumen từ đá dolerite xâm nhập là quaterphenyl. Các hợp chất quinquenyl và para-terphenyl xuất hiện trong các mẫu bitumen này với hàm lượng tương đối lớn. Trong khi các mẫu bitumen và tách chiết của chúng từ đá basalt phun trào, thành phần o-terphenyl, biphenyl và methylbiphenyl chiếm ưu thế. Các cấu tạo meta-, para-terphenyl, quaterphenyl, quinquenyl có mặt với hàm lượng rất nhỏ. Sự phân bố các thành phần của polyphenyls trong mẫu bitumen

thuộc đá dolerite cho phép kết luận điều kiện nhiệt độ và mức độ nhiệt phân vật liệu hữu cơ trong mẫu bitumen thuộc đá dolerite lớn hơn mẫu bitumen trong đá basalt phun trào.

Nghiên cứu thành phần hydrocarbon thơm trong các mẫu bitumen dạng rắn thuộc khu vực nghiên cứu và tách chiết từ đá basalt của chúng có thể kết luận: một phần các hydrocarbon thơm được hình thành từ quá trình biến đổi dia- và catagenetic các hợp chất hữu cơ ở tầng trầm tích; một phần được hình thành từ quá trình nhiệt phân. Trong trường hợp này, do sự tác động của các dòng nham thạch với nhiệt độ có thể lên tới 1.000°C, các hợp chất hữu cơ ban đầu đã bị nhiệt phân để tạo thành các hợp chất hydrocarbon thơm với những cấu trúc riêng biệt, đặc trưng chỉ phát hiện trong các mẫu bitumen dạng rắn thuộc khu vực nghiên cứu.

2.2.2. Thành phần hydrocarbon thơm trong bitumen dạng nhớt

Bitumen dạng nhớt trong đá basalt nứt nẻ thuộc khu vực Khakasia có sự khác biệt lớn về thành phần hydrocarbon thơm so với các bitumen dạng rắn và tách chiết từ đá basalt của chúng. Trong thành phần hydrocarbon thơm của mẫu bitumen dạng nhớt, không phát hiện các hợp chất hydrocarbon thơm năm vòng, vắng mặt tất cả các nhóm hợp chất, mà nguồn gốc thành tạo của chúng là do sự tác động

của quá trình nhiệt phân lên các vật liệu hữu cơ (ví dụ các dẫn xuất phenyl của naphthalene, phenanthrene, triphenylene và các hợp chất polyphenyl...). Dãy đồng đẳng phenanthrene và aryl-isoprenoids chiếm hàm lượng chủ yếu trong thành phần hydrocarbon thơm của bitumen dạng nhớt.

Aryl-isoprenoide rất hiếm gặp trong các bitumen nhưng đóng vai trò chủ yếu trong hàm lượng monoarenes của bitumen dạng nhớt. Cấu tạo này có mối liên hệ với hợp chất carotenoide: isorenieratene và β-isorenieratene (Hình 11). Carotenoide thường có mặt trong quá trình quang hợp của các vi khuẩn diệp lục (chlorobiacea). Các vi khuẩn này tồn tại trong môi trường yếm khí và quá trình

trao đổi chất của chúng cần phải có ánh sáng và H₂S [9]. Qua đó có thể kết luận môi trường lắng đọng vật liệu trầm tích của bitumen dạng nhớt thuộc khu vực đầm hồ photic.

Biarenes bao gồm naphthalene (N), biphenyl (Bph) và các dẫn xuất methyl- của chúng (Hình 12a), trong đó methyl-naphthanes chiếm ưu thế. Di- (DMF) (chiếm 39% trong tổng hàm lượng của triarenes) và trimethylphenanthrenes (TMF) (chiếm 45% trong tổng hàm lượng của triarenes) là những cấu tạo chủ yếu trong dãy đồng đẳng phenanthrenes (F) (Hình 12b). Fluorene (FI) và các dẫn xuất methyl- của chúng chỉ chiếm 0,5% trong tổng hàm lượng của triarenes.

Tetraarenes bao gồm fluorantene (Flu), piren (Pir), triphenylene (TPHN) và các đồng phân của dẫn xuất methyl- và dimethyl- với ưu thế thuộc về các đồng phân của dẫn xuất methyl của chúng (Hình 12c).

Các hydrocarbon thơm thường gặp trong các loại dầu, bitumen và trong các vật liệu hữu cơ thuộc tầng trầm tích cũng được tìm thấy trong mẫu bitumen dạng nhớt trong đá basalt nứt nẻ thuộc khu vực nghiên cứu. Chúng được hình thành từ nguồn gốc sinh học qua quá trình lắng đọng của các vật liệu hữu cơ thuộc tầng đá sinh. Đặc biệt trong thành phần hydrocarbon thơm của mẫu bitumen trên có sự xuất hiện với hàm lượng lớn arylisoprenoid mà nguồn gốc của chúng có liên quan đến vi khuẩn có chứa chất diệt lục trong môi trường yếm khí. Qua đó có thể kết luận môi trường lắng đọng trầm tích của vật liệu hữu cơ thuộc mẫu bitumen trên là môi trường đầm hồ photic.

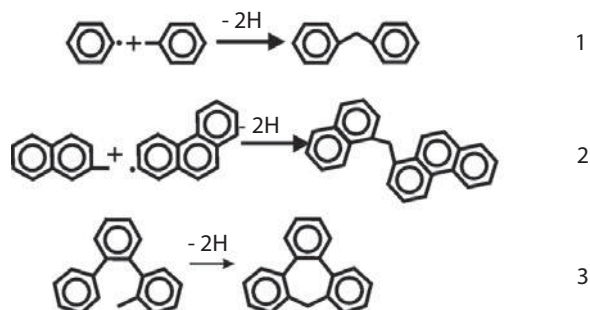
3. Kết luận

Từ kết quả nghiên cứu thành phần hydrocarbon của bitumen trong đá macma thuộc phía Bắc Khakasia (Liên bang Nga), nhóm tác giả đưa ra những kết luận chính sau:

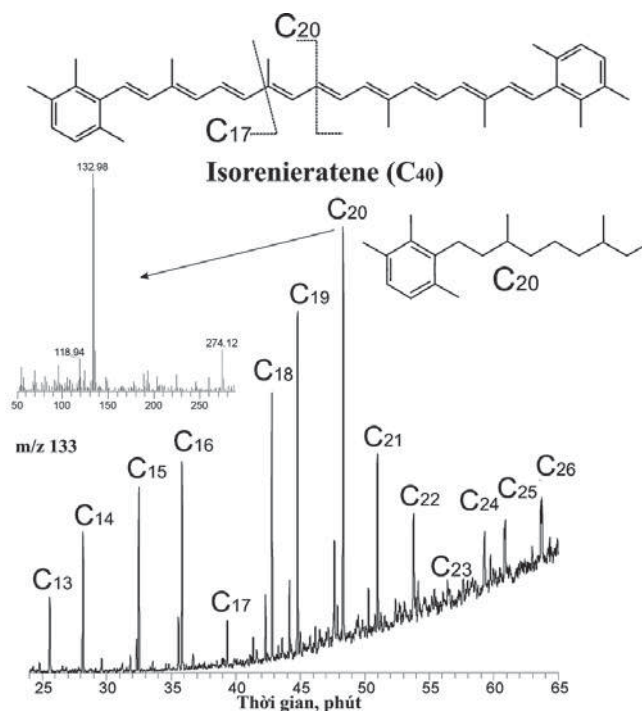
+ Các bitumen trong đá basalt nứt nẻ không chịu tác động nhiệt của các dòng nham thạch. Chúng được hình thành sau khi các dòng nham thạch phun trào đã bị nguội lạnh. Hydrocarbon lấp đầy trong các nứt nẻ của đá basalt là do quá trình phá hủy bề và di cư hydrocarbon từ các tầng đá trầm tích. Các vật liệu hữu cơ của tầng sinh được lắng đọng trong môi trường trầm tích đầm hồ photic.

+ Bitumen trong đá dolerite phun trào và đá basalt xâm nhập chịu tác động của dòng nhiệt cao. Việc phát

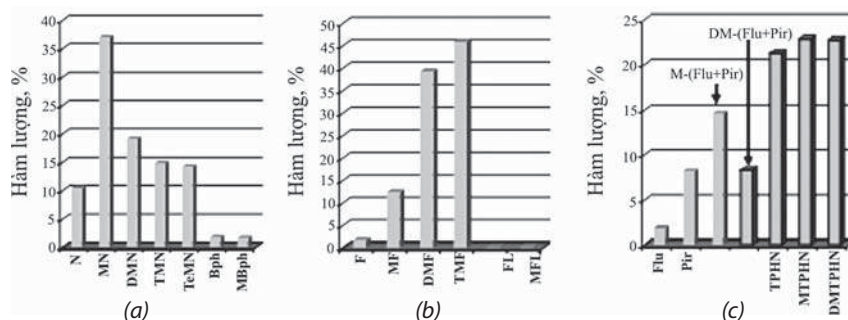
hiện trong thành phần hydrocarbon của chúng rất nhiều những cấu tạo hydrocarbon thơm đặc trưng có thể kết luận các vật liệu hữu cơ nằm trong khu vực tiếp xúc với các dòng nham thạch (nhiệt độ có thể lên tới 1.000°C).



Hình 10. Sơ đồ hình thành các cấu tạo diphenylalkane (1), (naphthylmethyl)-phenanthrene (2) và tribenzocycloheptane (3) dưới sự tác động của quá trình nhiệt phân trong các mẫu bitumen khu vực Bắc Khakasia



Hình 11. Dải phân bố dãy aryl-isoprenoides (m/z 133) trong bitumen dạng nhớt thuộc phía Bắc Khakasia



Hình 12. Thành phần các nhóm hydrocarbon thơm trong bitumen dạng nhớt phía Bắc Khakasia. a- Biarenes; b- Triarenes; c- Tetraarenes

Mức độ nhiệt phân của các vật liệu hữu cơ trong đá dolerite phun trào lớn hơn trong đá basalt xâm nhập. Có thể giả định, bitumen là một phần của xenoliths bị mắc kẹt trong các dòng nham thạch - nơi mà thành phần của chúng bị biến đổi gián tiếp. Thời gian làm nguội trên mặt tiếp xúc của dòng nham thạch ít hơn dẫn đến kết quả quá trình biến đổi các vật liệu hữu cơ trong đá basalt xâm nhập dừng lại sớm hơn và trong bitumen hình thành các sản phẩm trung gian của quá trình nhiệt phân. Đây chính là nguyên nhân dẫn đến sự khác nhau về thành phần hydrocarbon trong các mẫu bitumen thuộc cao nguyên Krasnaya Gorka và vùng trũng Sokhochul thuộc phía Bắc Khakasia, Liên bang Nga.

Tài liệu tham khảo

1. Nils-Martin Hanken, Malene Dolberg Hansen, Jesper Kresten Nielsen, Snorre Olaussen, Bjørn Buchardt, Tor Eggebø, Reidar Steinsland. *The presence of hydrocarbons in Southeast Norway*. GEP-01 General contributions to petroleum geoscience, presented at the 33rd International Geological Congress, Oslo. 6 - 14 August, 2008.
2. A.I.Goncharenko. *Sự xuất hiện của bitumen trong đá macma phun trào thuộc Khakasia*. Nhà xuất bản Tomsk, Trường Đại học Bách khoa Tomsk. 1992: 160p.
3. G.C.Fedoseev, V.P.Fadeeva, V.N.Melenevski. *Bitumen trong đá dolerite thuộc phức hệ Kuzmenskovo*. Tạp chí Địa chất Địa vật lý. 2001; 42(7): p. 1110 - 1117.
4. O.V.Serebennikova, B.D.Vasilev, Turov Yu.P và nnk. *Naphthide trong đá basalt thuộc Devon hạ phía Bắc trũng Minusinskoi*. Báo cáo Khoa học. 2003; 390(4): p. 525 - 527.
5. Kenneth E.Peters, Clifford C.Walters, J.Michael Moldowan. *The biomarker guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history*. Cambridge University Press. 2005: 1115 p.
6. C.Jacobelli, G.Perez, C.Polcaro, E. Possagno, R. Bassanelli, E. Lilla. *Formation of isomeric terphenyls and triphenylene by pyrolysis of benzene*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 1983; 5(3): p. 237 - 243.
7. G.Perez, A.Cristalli. *Pyrolysis of benzene-naphthalene mixture*. Chemosphere. 1991; 22(3-4): p. 279 - 284.
8. Michael C.Masonjones, Jaideep Mukherjee, Adel F.Sarofim, Kolo Taghizadeh, Arthur L.Lafleur. *High temperature pyrolysis of o-terphenyl: Evidence for kinetic control in the benzene polymerization pathway and importance of arene aggregation/Condensation reactions in the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. 1996; 8.(1): p. 229 - 242.
9. R.E.Summons, T.G.Powell. *Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulfur bacteria*. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1987; 51(3): p. 557 - 566.

Studying the composition of hydrocarbons of bitumen in magmatic rocks from North Khakasia (Russia)

Vu Van Hai¹, O.V.Serebrennikova²

¹Research and Design Institute, Vietsovpetro

²Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences

Summary

Three natural bitumen samples and one sample of bitumen extract from basalt rocks in North Khakasia were chosen for this study. In all bitumen identified, hydrocarbons include alkanes, alkylcyclohexanes, pregnanes, steranes, sesqui-, tri- and pentacyclic terpanes, alkylbenzenes, bi-, tri- and tetracyclic condensed aromatic structures. Polyphenyls (up to five phenyl rings), phenyl-substituted naphthalenes, phenanthrenes and pyrenes, binaphthalene, diphenyl-alkanes, ethylalkylphenyl, and tribenzocycloheptanes are found in solid bitumen and dispersed organic matter of basalt. Analysis of the composition of hydrocarbons indicates that the pyrolysis processes by contact with molten magma had an influence on the bitumen composition in the basalt and the specific conditions of the original organic matter accumulation and biodegradation had an influence on the viscous bitumen.

Key words: Natural bitumen, basalts, aryl isoprenoids, polyphenyl, phenyl-substituted, steranes, terpanes.