

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АСФАЛЬТЕНОВ ГЛУБОКОПОГРУЖЕННЫХ НЕФТЕЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Л.С. Борисова

BorisovaLS@ipgg.sbras.ru

Работа посвящена изучению элементного и структурно-группового состава асфальтеновых компонентов нефтей глубокопогруженных горизонтов Западной Сибири методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Установленная специфика высоко преобразованных проб нефтей согласуется с заключением об однонаправленном изменении асфальтенов разнотипного ОВ при термокаталитических преобразованиях, которые сглаживают их генетические различия.

Обобщение результатов элементного анализа асфальтенов (68 проб) (рис. 1) показало, что он находится в соответствии с генетическим типом нефтей, из которых они были извлечены. Среди изученных асфальтенов по элементному составу выделяются пробы нефтей террагенного и смешанного генотипов из глубокопогруженных (2900-3300 м) юрских и палеозойских залежей (Бованенковская, Северо-Останнинская, Восточно-Пайдугинская и другие площади). Повышенный вклад алифатических структур в асфальтенах, как и в нефтях, обусловлен значительной термокаталитической преобразованностью. Об этом свидетельствуют данные элементного состава: содержание водорода в асфальтенах этих нефтей составляет 10-14%, а атомное отношение водорода и углерода ($H/C_{ат}$) – 1,4-1,9. Серы в таких асфальтенах немного – 0,2-1,6%, кислорода – в среднем 5,1%. Причем, эти процессы (увеличение доли алифатических структур) наблюдаются как для асфальтенов нефтей преимущественно террагенного (для бованенковской нефти, например, содержание водорода в асфальтенах составляет 13,7% и $H/C_{ат}$ – 1,9), так и для смешанных (для восточно-пайдугинской нефти содержание водорода составляет 11,6% и $H/C_{ат}$ – 1,7) типов. Это свидетельствует о том, что на больших глубинах в составе асфальтенов нефтей разных генетических типов, как и в ОВ пород, идут однонаправленные процессы [1].

По данным ЯМР-спектроскопии (рис. 2) и элементного анализа в соответствии с методикой [2] рассчитано содержание углерода в различных структурных группах асфальтенов. Вклад ароматического углерода в структуре асфальтенов глубоко погруженных проб составляет лишь 13-27%. С помощью ЯМР-анализа удалось детально рассмотреть строение ароматических ядер асфальтенов: менее всего конденсированы ароматические структуры нефтей террагенного типа (до 20%) из глубокопогруженных залежей. Среди изученных проб особое место занимают глубокопогруженные нефти с Бованенковской и Северо-Останнинской площадей (2800-3300 м). В их структуре почти полностью отсутствуют конденсированные ароматические фрагменты и самая низкая степень замещения ароматического водорода алифатическими структурами – 0,28 против 0,55 в среднем для асфальтенов изученной выборки. Выделяются асфальтены этих нефтей и более высоким вкладом циклоалкановых структур.

Методом ИК-спектроскопии (ИКС) (рис. 3) также установлены особенности состава и структуры асфальтенов глубокопогруженных нефтей. Выявлено две группы. Первая группа - палеозойские нефти смешанного генезиса (аквагенно-террагенного) – Хылькинское (скв. 1, гл. 3070-3077 м) и Восточно-Тазовское (скв. 657, 3009-3012 м) месторождения. На ИК-спектрах их асфальтенов появляется единая полоса: 720 и 730 cm^{-1} , характеризующая наличие длинных алкановых цепей, представленных структурами как гексагональных, так и ромбических форм. Среди кислородсодержащих структур в равных количествах присутствуют карбонильные и гидроксильные структуры. К асфальтенам хылькинской нефти по структуре близки асфальтены среднеюжаской нефти (скв. 10, гл. 3073-3078 м) террагенного генезиса. Отличительной особенностью асфальтенов последних является появление в спектре небольшой концентрации кислородных структур ароматического ряда - фталатов (эфиров дикарбоновой ароматической кислоты). Такой состав среднеюжаской нефти (и в частности асфальтеновых компонентов) мог также сформироваться под влиянием вторичных процессов, например, при высоком катагенезе. По крайней мере, по данным А.Н. Фомина [3] степень катагенетической преобразованности вмещающих эту нефть отложений определяется как апокатагенез. К группе нефтей террагенного генезиса по ИКС отнесены также: тазовская (скв. 53, гл. 2828-2836 м), бованенковская (скв. 129, гл. 3341-3370 м) и северо-останнинская (скв. 3, 2793-2842 м) нефти. В их асфальтенах отмечается самая высокая интенсивность полосы 720-730 cm^{-1} . По-видимому, при фазовом переходе полоса 720 cm^{-1} раздваивается и CH_2 парафинов приобретает ромбическую форму [4]. Для структуры асфальтенов этих нефтей характерно и высокое содержание кислородсодержащих структур, причем на ИК-спектрах вместе с полосой 1720-1740 cm^{-1} присутствуют кислородные структуры ароматического ряда. Кроме того, для асфальтенов нефти Тазовского месторождения (скв. 53, гл. 2926-2836 м) выявлены значительные полосы 1520, 1560 cm^{-1} , характеризующие бензпроизводные пиридина. С точки зрения вклада ароматических структур из всех нефтей этой группы выделяются бованенковская и северо-останнинская нефти, где ароматические соединения в асфальтенах практически отсутствуют. Это находится в соответствии с элементным составом асфальтенов этих нефтей (Нол – 14 и 10%, соответственно) и с результатами ЯМР-спектроскопии: ароматических конденсированных структур практически нет и присутствуют очень длинные алифатические цепочки (соотношение метиленовых групп к метильным – 5-6, против 3-5 для основной группы изученных нефтей). Видимо на больших глубинах асфальтены в высокозрелых нефтях по структуре становятся более алифатическими, как это было показано ранее [5] в случае асфальтенов битуминозов Тюменской сверхглубокой скважины.

Таким образом, на основе проведенных исследований определены характеристики асфальтенов, которые могут быть с успехом использованы при генетической типизации нефтей и их термокаталитических преобразованиях. Установленная специфика строения асфальтенов высоко преобразованных проб нефтей согласуется с заключением об однонаправленном изменении асфальтенов разнотипного ОВ при термокаталитических преобразованиях, которые сглаживают генетические различия.

Распределение углерода в асфальтенах нефтей (средние значения и разброс)

Тип нефти	Фракция	Генетические типы нативных нефтей исследованной коллекции											длина цепи	
		C^{ar}	C^{ar}/C^{al}	C^{ar}/C^{al}	C^{ar}/C^{al}	C^{ar}/C^{al}	C^{ar}/C^{al}	C^{ar}/C^{al}	C^{ar}/C^{al}	C^{ar}/C^{al}	C^{ar}/C^{al}	C^{ar}/C^{al}		
Аквагенный	A	8,9	32,0	8,0	48,9	11,8	20,7	30,4	51,1	0,43	0,59	0,51	0,24	4,2
	(1,6-19,8)	(22,0-40,1)	(4,7-13,1)	(39,9-58,3)	(4,0-25,9)	(3,1-26,8)	(17,4-24,7)	(23,3-32,9)	(41,7-60,1)	(0,21-0,72)	(0,23-0,81)	(0,42-0,60)	(0,18-0,40)	(2,3-5,7)
Смешанный	A	9,0	40,7	8,6	58,3	12,0	21,0	20,7	41,7	0,43	0,50	0,42	0,17	4,7
	(7,5-10,6)	(28,6-56,2)	(7,1-10,5)	(44,9-75,3)	(8,4-16,6)	(17,4-24,7)	(23,3-32,9)	(24,7-55,1)	(0,33-0,56)	(0,45-0,61)	(0,30-0,55)	(0,16-0,19)	(4,0-4,7)	
Террагенный	A	8,0	54,3	9,8	72,1	12,5	20,5	7,6	28,1	0,39	0,27	0,28	0,18	7,0
	(3,5-11,8)	(32,1-74,6)	(8,2-14,7)	(56,1-87,7)	(9,8-16,0)	(13,3-27,8)	(0,0-20,3)	(13,3-43,9)	(0,26-0,54)	(0,02-0,43)	(0,13-0,46)	(0,11-0,36)	(4,9-8,5)	
Сильно-	A	9,4	28,4	8,1	45,9	13,6	23,0	31,1	54,1	0,41	0,58	0,54	0,28	3,4
	(7,6-11,8)	(24,9-31,3)	(5,9-12,1)	(42,0-48,3)	(9,5-16,5)	(19,7-28,0)	(26,5-34,9)	(51,7-58,0)	(0,36-0,56)	(0,49-0,64)	(0,52-0,58)	(0,22-0,42)	(2,3-5,7)	
Слабо-	A	10,1	33,7	8,0	51,8	11,4	22,1	24,8	48,2	0,44	0,55	0,48	0,24	4,3
	(6,8-15,8)	(28,1-38,1)	(5,6-9,5)	(44,2-60,9)	(4,3-17,8)	(19,0-28,7)	(10,4-34,4)	(39,1-55,8)	(0,37-0,48)	(0,27-0,71)	(0,39-0,56)	(0,20-0,30)	(3,3-5,7)	

Работа выполнена при поддержке проекта ФНИ № FWZZ-2022-0011

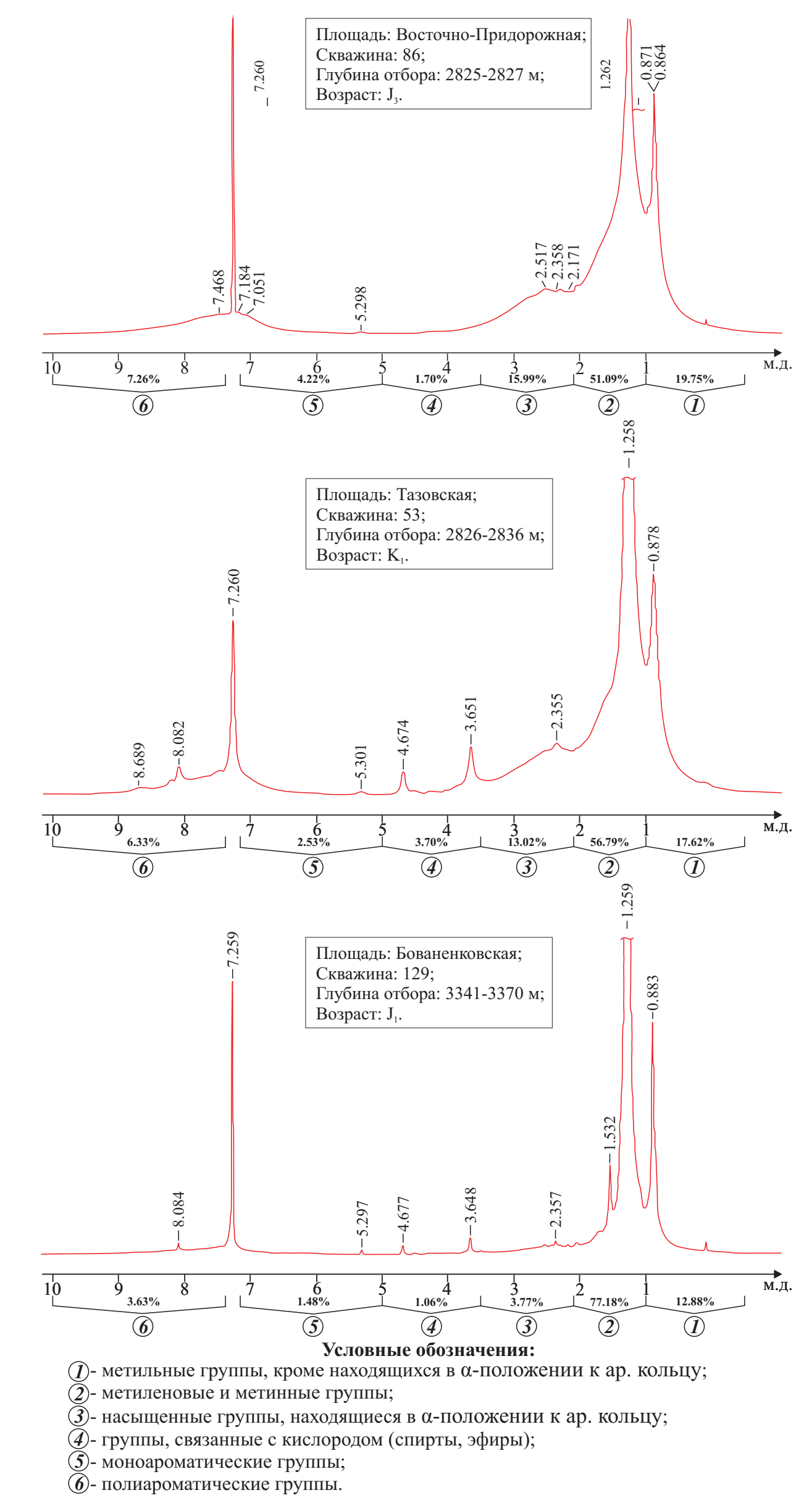


Рис. 2. Примеры ЯМР-спектров асфальтенов нефтей: не измененной вторичными процессами (Сугдугутская), интенсивно биодеградированной (Тазовская), глубоко погруженной (Бованенковская).

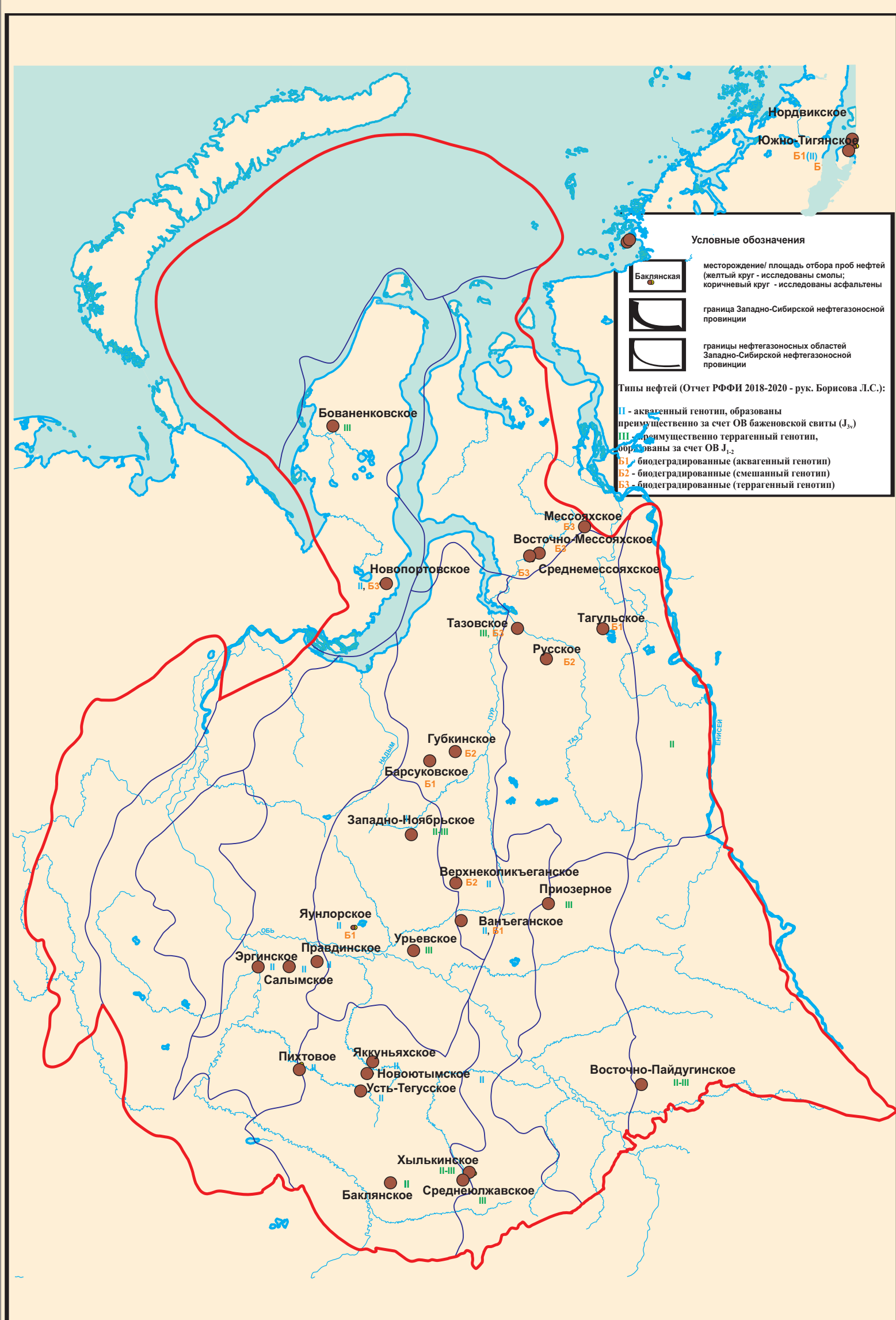


Рис. 1. Карта локализации нефтей Западной Сибири, в которых были изучены асфальтены

Тип нефти	Фракция	Элементный состав (мас. %)						(НС) II
		C	H	S	N	O	N+O+S	
Генетические типы нативных нефтей исследованной коллекции								
Аквагенный	A	84,8 / (77,3 - 85,4)	8,0 / (7,0 - 9,9)	2,4 / (1,0 - 3,9)	1,6 / (0,7 - 3,9)	3,2 / (2,3 - 10,6)	7,2 / (3,5 - 13,3)	1,13 / (1,05 - 1,39)
	Террагенный	A	81,2 / (72,4 - 85,5)	10,4 / (8,4 - 13,7)	0,8 / (0,2 - 1,6)	0,5 / (0,2 - 0,9)	7,1 / (1,2 - 16,0)	8,4 / (1,6 - 16,7)
Биодеградированные нефти								
Сильно-	A	84,2 / (77,0 - 88,2)	8,0 / (7,4 - 8,8)	1,1 / (0,4 - 1,7)	1,1 / (0,6 - 1,2)	5,6 / (2,7 - 12,8)	7,8 / (2,0 - 15,6)	1,14 / (1,08 - 1,20)
	Слабо-	A	83,9 / (79,3 - 87,4)	8,2 / (7,5 - 9,9)	4,7 / (0,7 - 6,0)	0,9 / (0,2 - 1,5)	2,3 / (1,6 - 9,2)	7,9 / (3,6 - 12,9)

Аналитические полосы поглощения ИК-излучения	
Длина волны поглощения, cm^{-1}	Структурные элементы, ответственные за поглощение
600-700	C-H группы в моле замещенных бензола
650-910	C-H колебания в ароматических полициклических структурах
650-712	В молекуле имеется 5 рядом стоящих атомов H
712-780	В молекуле имеется 3 - 4 рядом стоящих атомов H
780-840	В молекуле имеется 2 рядом стоящих атомов H
840-910	Колебания C-N связей в изолированном атоме N
721	Длинные метиленовые цепочки (CH ₂) _n
870-1020	CH ₂ в циклоалкановых и циклоалкановых структурах
1030	Сульфоксиды (S-O)
1170	Алифатические эфиры, изоалканы
1250	Группы C-O-C
1380	C-N и CH ₃ группы
1460	CH ₂ в парафиновых и нафтеновых структурах
1600	C-C колебания в ароматических структурах
1700	Валентные колебания карбонильной группы (CO)
1720	Кетоны, кислоты, ароматические эфиры
1740	Алифатические сложные эфиры (COO)
3100-3500	Водородные связи NH
3400	Гидроксильные группы (OH)
3030-3100	C-H в ароматических структурах
1280,1330 и 1660,3480	Азотсодержащие соединения
1520, 1560	Бензотриазольные пиридины
2850 и 2956	CH ₂ и CH ₃ группы в парафинах, нафтеновых структурах
2870 и 2957	

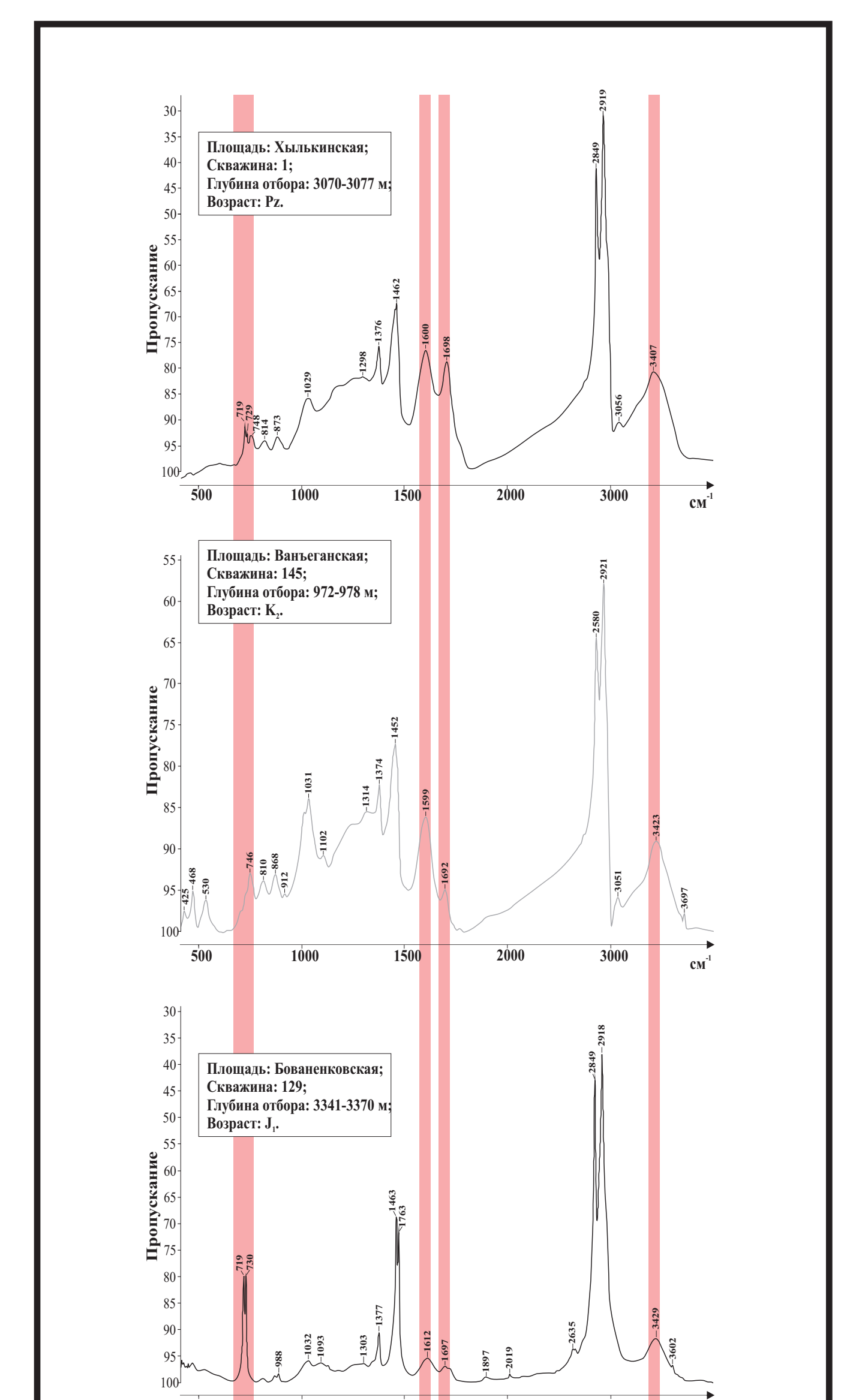


Рис. 3. ИК-спектры асфальтенов нефтей: не измененной биодеградацией (Хылькинская), интенсивно биодеградированной (Восточно-Тазовская) и глубокопогруженной (Бованенковская)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисова Л.С. Катагенетические тренды эволюции состава и структуры асфальтенов / Л.С. Борисова, И.Д. Тимошина // Георесурсы. – 2023. – Т. 25. – № 4. – С. 100-110. DOI: 10.18599/grs.2023.4.19.
- Brown J.K. A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. 1. The measurement and interpretation of the spectra / J.K. Brown, W.R. Ladner, N. Sheppard // Fuel. – 1960. – V. 39. – № 1. – P. 79-86.
- Фомин А.Н. Катагенез органического вещества и перспективы нефтегазоносности юрских, триасовых и палеозойских отложений Западно-Сибирского мегабассейна / А.Н. Фомин, А.Э. Конторович, В.О. Красавчиков // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42. – № 11. – С. 1875-1887.
- Большаков Г.Ф. Инфракрасные спектры насыщенных углеводородов. Часть I. Алканы. / Г.Ф. Большаков – Новосибирск: Наука, 1986. – 178 с.
- Borisova L.S. The origin of asphaltene and main trends of their composition during lithogenesis / L.S. Borisova // Petroleum Chemistry. – 2019. – V. 59. – № 10. – P. 1118-1123. DOI: 10.1134/S0965544119100037.