

На правах рукописи



БОРИСОВА Любовь Сергеевна

**ГЕОХИМИЯ АСФАЛЬТЕНОВ И СМОЛ РАССЕЯННОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОРОД И НЕФТЕЙ ЮРЫ
И НИЖНЕГО МЕЛА ЗАПАДНО-СИБИРСКОГО БАСЕЙНА**

25.00.09 – геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук

Научный консультант:

Конторович Алексей Эмильевич,
академик, профессор
доктор геолого-минералогических наук.

Официальные оппоненты:

Гордадзе Гурам Николаевич,
доктор геол.-минер. наук, профессор кафедры органической химии и химии нефти РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва;

Бушнев Дмитрий Алексеевич,
доктор геол.-минер. наук, заведующий лаборатории органической геохимии, ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар;

Мин Раиса Сергеевна,
доктор хим. наук, профессор, заведующая лабораторией гетероорганических соединений нефти ИХН СО РАН, г. Томск.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский геологический институт», г. Москва.

Защита состоится 12 марта 2020 г. в 10:00 час. на заседании диссертационного совета Д 003.068.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук (ИНГГ СО РАН), в конференц-зале, г. Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 3.

Отзыв в двух экземплярах, оформленный в соответствии с требованиями Минобрнауки России (см. вклейку), просим направлять по адресу:
630090, г. Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 3;
факс (8-383) 330-28-07; e-mail: KostyrevaEA@ipgg.sbras.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте ИНГГ СО РАН <http://www.ipgg.sbras.ru/ru/education/commettee/>

Автореферат разослан 10 февраля 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, к. г.-м. н., 8(383)3309517

Е.А. Костырева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Объектом исследования в диссертационной работе являются **смолы и асфальтены** рассеянного органического вещества (РОВ) пород и нефтей юры и нижнего мела Западно-Сибирского бассейна (ЗСБ).

Актуальность проблемы и степень ее разработанности. Успехи органической геохимии в последние десятилетия в огромной степени обусловлены вовлечением в углубленное исследование всё новых компонентов органического вещества и нафтидов и прогрессом в аналитических методах исследования. Одними из таких компонент являются гетероциклические соединения рассеянного органического вещества (РОВ) пород и нефтей - смолы и асфальтены.

Ещё 50-60 лет назад специальных исследований геохимии смол и асфальтенов в рамках разработки и совершенствования общей теории нафтидогенеза и тем более решения прикладных задач практически не было. В настоящее время гетероциклические соединения (смолы и асфальтены) из-за сложности строения также остаются менее всего изученными компонентами нефтей и битумоидов РОВ.

Тем не менее, ещё в 40-60-х годах прошлого столетия в работах выдающихся советских химиков и геохимиков А.Ф. Добрянского, В.А. Успенского, А.А. Карцева, О.А. Радченко, К.Ф. Родионовой асфальтенам как одному из важнейших показателей при классификации нафтидов и диагностике их геохимической истории придавалось важное значение. В 90-е годы прошлого столетия и начала 21 века появились работы в России, США, Франции и др. странах, в которых в значительной мере расшифрована структура асфальтенов и смол нефтей (С.Р. Сергиенко, А.К. Головкин, И.В. Гончаров, Л.В. Горбунова, Н.Н. Гордадзе, В.Ф. Камьянов, Т. Йен, О. Малинс, Ал.А. Петров, Ю.В. Поконова, Дж. Спейт, Б. Тиссо, Дж. Чилингар, Дж. Эрдман и др.). Эти крайне важные работы носили преимущественно химический, а не геохимический характер. Значительно меньше опубликовано исследований по геохимии гетероциклических компонентов РОВ: Х. Кастекс – по Парижскому бассейну, Л.М. Габинет – по Днепровско-Донецкой впадине, Г.Ф. Григорьева, А.Э. Конторович, Л.С. Борисова, В.П. Данилова, И.Д. Полякова – по Западной и Восточной Сибири.

В середине семидесятых годов XX века по инициативе А.Э. Конторовича в СНИИГГиМСе и в последние двадцать пять лет в ИНГГ им. А.А. Трофимука СО РАН автором как ведущим исполнителем были выполнены исследования по генетической геохимии асфальтенов РОВ и нефтей. Нигде в мире такие исследования не проводились, ещё меньшее внимание геохимиков привлекали важные компоненты РОВ и нефтей –

смолы, практически отсутствовали работы, посвящённые изучению состава и структуры асфальтенов и смол современных осадков.

В последние годы становится всё более очевидным, что все компоненты РОВ и нефтей, в том числе гетероциклические соединения, наследуют в своем элементном и изотопном составе, химической структуре и стереохимии некоторые специфические черты биохимии липидов исходного живого вещества и условий его захоронения. По этой причине большой научный интерес представляет выявление особенностей состава и структуры смол и асфальтенов, их характерных особенностей в различных генетических типах РОВ – аквагенном (планктоногенном, бентосогенном ОВ – продуктах фоссилизации аквабионтов – архей, бактерий, простейших эукариот) и террагенном (продуктах фоссилизации остатков высшей наземной растительности – аэробиионтов) и сравнение их с нефтями. Так же важно проследить эволюцию состава асфальтенов в диагенезе и катагенезе. Фактически решение фундаментальной проблемы генезиса и эволюции высокомолекулярных природных гетероциклических компонентов непосредственно связано с проблемой образования и последующих преобразований нафтидов. В свете изложенного геохимическое изучение смол и асфальтенов приобретает исключительную **актуальность**.

В последние 50 лет в России и за рубежом ведутся интенсивные исследования индивидуальных углеводов нефти, в первую очередь углеводов-биомаркёров, наследующих в значительной степени углеродный скелет и стереохимию от липидов живого вещества. Исследования на том же уровне геохимии неуглеводородных составляющих нефтей (асфальтенов и смол) единичны. Без детального и всестороннего исследования геохимии асфальтенов и смол не может быть построена целостная геохимия нефти, что выводит это направление в разряд крупных самостоятельных разделов геологии и геохимии нефти и газа.

Цель работы: установить геохимические особенности асфальтенов и смол рассеянного органического вещества и нефтей Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна, влияние на их состав и структуру типа исходного органического вещества, среды диагенеза и уровня катагенеза, и на этой основе решить научную **проблему** генезиса и эволюции гетероциклических компонентов в процессах нафтидогенеза.

Достижение этой цели потребовало решение нескольких связанных логикой исследования, но вполне самостоятельных **научных задач**:

1. Оценить влияние типа рассеянного органического вещества (РОВ) на состав и структуру смол и асфальтенов в ОВ морского (аквагенного) и континентального (террагенного) происхождения.

Разработать критерии диагностики типа ОВ нефтематеринских пород по составу смолисто-асфальтовых компонентов битумоидов в их составе.

2. Выявить геохимические особенности формирования смолисто-асфальтовых компонентов РОВ на стадии диагенеза.

3. Установить закономерности изменения состава асфальтенов и смол ОВ в процессе его катагенетических преобразований.

4. Выявить закономерности распределения и строения асфальтенов и смол в различных по химическому составу и возрасту вмещающих отложений нефтях Западной Сибири. Построить карты изменения нефтей по содержанию в них смолисто-асфальтовых компонентов. Выявить генетические связи в ряду: асфальтены и смолы РОВ – асфальтены и смолы нефтей.

Научная новизна и личный вклад:

1. Впервые с применением комплекса физико-химических методов изучена геохимия асфальтенов и смол в рассеянном органическом веществе нефтепроизводящих пород и нефтях Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. Доказана высокая информативность параметров состава и структуры асфальтенов и смол при решении геолого-геохимических задач.

2. По результатам сравнительного изучения смол и асфальтенов РОВ различной генетической природы установлено, что их состав и структура наследуют подобно нерастворимому ОВ (керогену) некоторые характеристики (содержание водорода, серы, изотопный состав углерода) исходного органического вещества и зависят от условий его фоссилизации.

3. Впервые изучены предшественники асфальтенов (протоасфальтены) органического вещества современных осадков (торфов и сапропелей) – соединения аморфной структуры, менее ароматичные и конденсированные, чем асфальтены органического вещества осадочных пород.

4. Выявлены закономерности изменения состава смол и асфальтенов РОВ в мезо- и апокатагенезе. Показано, что при общем снижении битуминозности ОВ в апокатагенезе за счёт деструкции асфальтенов, а также конденсации и перехода в нерастворимые формы (кероген), отмечается относительный рост концентрации смол и углеводородов в составе остаточных битумоидов.

5. Выделено три стадии эволюции асфальтенов: диагенетическая – протоасфальтены, ранне-мезокатагенетическая – асфальтены, образующиеся на ранней стадии и в главной зоне нефтеобразования и позднекатагенетическая – когда в результате потери остаточных летучих компонент и конденсации асфальтены теряют

способность растворяться в органических растворителях и превращаются в нерастворимые компоненты керогена.

6. Выявлены генетические связи между параметрами асфальтенов и смол нефтей и РОВ.

7. Изучены пространственные закономерности распределения смол и асфальтенов в нефтях основных региональных резервуаров Западно-Сибирского мегабассейна (ЗСБ), латеральная смена преимущественно морских нефтей на преимущественно континентальные.

Полученные результаты позволили установить основные черты эволюции состава асфальтенов и смол в нефтидогенезе, повысить достоверность реконструкций условий и механизма генерации нефти и газа в Западной Сибири.

Диссертация основана на теоретических и экспериментальных исследованиях, выполненных автором в 1990-2019 гг. в ИНГГ им. А.А. Трофимука СО РАН. Автором лично выполнены экспериментальные работы по изучению смол и асфальтенов методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализов. Автором обобщены геохимические данные по составу и структуре гетероциклических компонентов нефтей и ОВ ископаемых и современных осадков. В соавторстве с ведущими специалистами ИНГГ СО РАН были созданы карты-схемы физико-химических свойств нефтей.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты автора дополняют в части генезиса асфальтенов и смол разработанную Н.Б. Вассоевичем, В.С. Вышемирским, А.Н. Гусевой, А.Ф. Добрянским, М.К. Калинко, А.А. Карцевым, А.Э. Конторовичем, С.Г. Неручевым, О.А. Радченко, К.Ф. Родионовой, Б.А. Соколовым, В.А. Соколовым, А.А. Трофимуком, В.А. Успенским и др. осадочно-миграционную теорию нефтидогенеза.

Разработанный автором способ определения генетических типов РОВ по данным изучения асфальтенов и смол может быть использован для целей диагностики ОВ нефтепроизводящих (нефтепроизводивших) осадочных формаций, при качественном и количественном прогнозе нефтегазоносности.

Детальный анализ смолистых и асфальтеновых компонентов РОВ Тюменской СГС-6 позволил проследить характер их изменения в апокатагенезе и поставить вопрос об оценке массы и состава углеводородов, образующихся в позднем мезо- и в апокатагенезе.

Карты масштаба 1:5 000 000 для основных региональных резервуаров (нижняя и средняя юры в целом, верхняя юра (горизонты П, Ю₀, Ю₁), неоком, апт-альб-сеноман), включающие для каждого

резервуара схемы содержания в нефтях серы, смол и асфальтенов, построенные в соавторстве со специалистами ИНГТ СО РАН, явились основой для дифференциации начальных и прогнозных ресурсов нефти по качеству при количественной оценке перспектив нефтегазоносности ЗСБ.

Фактический материал и методы исследования

Теоретической основой решения поставленной проблемы составляют современные достижения в области теории нафтидогенеза и органической геохимии гетероциклических компонентов РОВ и нефтей.

В работе изложены результаты геохимических исследований асфальтенов и смол нефтей и РОВ пород Западной Сибири. Материалом исследования послужили нефти (1500 проб), смолы и асфальтены нефтей (155 проб) от апт-альб-сеноманского возраста до палеозоя, асфальтены битумоидов подземных вод (10) и современных осадков (22), смолы и асфальтены РОВ (114) из юрских и меловых отложений Западной Сибири. В работе использован банк данных, созданный в ИНГТ им. А.А. Трофимука СО РАН при участии автора. Он содержит информацию по физико-химическим свойствам нефтей, по составу и структуре гетероциклических компонентов нефтей и РОВ пород Западной Сибири. Автором с использованием этого банка выполнены систематизация и обобщение материалов по содержанию в нефтях серы, смол и асфальтенов, построены карты-схемы.

Для изучения смолисто-асфальтеновых компонентов автором был использован широкий комплекс методов: ИК- (220 проб), ЯМР ^1H -, ЯМР ^{13}C - (262 пробы), ЭПР-спектрометрия (202 пробы), рентгеноструктурный (38 проб), электронно-микроскопический (30 проб), изотопный (90 проб), термический (25 проб) и элементный (300 проб) анализы, пиролиз Rock-Eval (57 проб), определение молекулярной массы (25 проб). В таком комплексе исследования состава и структуры смол и асфальтенов проведено впервые.

Защищаемые научные результаты

1. Предложены геохимические критерии диагностики генетического типа РОВ нефтегазопроизводящих толщ по составу асфальтенов и смол, основанные на том, что смолы и асфальтены рассеянного органического вещества различной генетической природы (террагенного – высшая наземная растительность, аквагенного – планктонные и бентосные археи, бактерии, простейшие эукариоты озёрных и морских бассейнов) при единых в главных чертах в химическом составе и структуре существенно различаются по

изотопному составу углерода, содержанию водорода, серы, степени ароматичности молекул, остаточному углеводородному потенциалу.

2. Установлено, что эволюция состава и структуры гетероциклических соединений битумоидов органического вещества осадочных пород определяется как особенностями исходного органического вещества, так и его постседиментационными преобразованиями. В диагенезе в осадках образуются лишь предшественники асфальтенов (протоасфальтены) аморфной структуры, с высоким содержанием гетероэлементов и низкой степенью ароматичности.

3. Предложены критерии оценки уровня катагенетической преобразованности РОВ по элементному составу асфальтенов. В катагенезе состав и структура асфальтенов претерпевают подобно керогенам направленные изменения: на этапах раннего и особенно среднего мезокатагенеза происходит карбонизация смолисто-асфальтеновых компонентов и формирование структуры асфальтенов. В позднем мезокатагенезе и апокатагенезе завершается деструкция макромолекул асфальтенов и новообразование смол и углеводородов (УВ), происходит полимеризация их остаточной части и переход в нерастворимые формы – кероген.

4. Установлено единство источников асфальтенов нефтей горизонта Ю₁ и песчаных горизонтов берриаса – нижнего апта Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна, подобных по составу и химической структуре асфальтенам битумоидов аквагенного рассеянного органического вещества баженовской свиты. Генетическая связь между гетероциклическими компонентами РОВ и гетероциклическими компонентами нефтей фиксируются по содержанию водорода, серы, порфиринов, изотопному составу углерода.

Достоверность результатов и обоснованность выводов автора определяется представительной коллекцией первичного материала, комплексным использованием при геохимических обобщениях результатов исследований состава и структуры смол и асфальтенов, большим числом современных инструментальных методов, публикациями основных научных выводов работы в рецензируемых журналах, а также их апробацией на всероссийских и международных конференциях, сопоставимыми результатами изучения асфальтенов РОВ и нефтей других регионов ведущими учёными.

Реализация работы. Материалы диссертации вошли в отчеты по научным программам Президиума РАН и Сибирского отделения РАН «Органическая геохимия, моделирование эволюции структуры и нафтидогенеза осадочных бассейнов Сибири как инструмент

количественной оценки перспектив их нефтегазоносности и прогноза крупных и уникальных месторождений углеводородов», «Нафтидогенез и его эволюция в истории Земли; закономерности генерации, миграции, аккумуляции и сохранения залежей углеводородов в осадочных бассейнах Сибири», «Происхождение и эволюция биосферы», «Разработка и совершенствование теоретических основ нафтидогенеза и экспериментальной базы моделирования эволюции нефтегазоносных систем», «Органическая геохимия, история формирования и эволюции нефтегазовых систем в осадочных бассейнах докембрия и фанерозоя Сибири», в грант РФФИ «Изучение фундаментальных закономерностей геохимического преобразования смол и асфальтенов в ходе геологической эволюции нафтидов» (руководитель).

Апробация работы и публикации. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались на 23 международных и 18 всероссийских конференциях в период с 1990 г. по 2019 г. Обобщенные результаты исследований автор представлял на Всероссийских (Москва, Санкт-Петербург, Новосибирск, Томск, Тюмень и др.) и Международных конференциях по органической геохимии (England, Switzerland, Spaine, Italy, 2007, 2011, 2013, 2017). По теме диссертации опубликовано 84 работы, в том числе 22 статьи в рецензируемых журналах («Доклады Академии Наук», «Геология и геофизика», «Геохимия», «Геология нефти и газа», «Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений», «Известия Томского политехнического университета», «Журнал структурной химии», «Георесурсы», «Petroleum Chemistry»), рекомендуемых ВАК при Минобрнауки России и 1 монография.

Структура и объем диссертации. Диссертация общим объёмом 418 страниц состоит из введения, семи глав, заключения, 418 наименований используемой литературы, 89 таблиц и 96 рисунков.

Благодарности. Автор искренне благодарна за обсуждение некоторых результатов и полезные советы Н.М. Бабиной, Т.К. Баженовой, Г.Н. Гордадзе, И.В. Гончарову, В.П. Даниловой, М.В. Дахновой, Т.В. Карасевой, В.А. Каширцеву, М.М. Колгановой, А.И. Ларичеву, В.Н. Меленевскому, В.М. Мельниковой, Р.С. Мин, В.И. Петровой, И.Д. Поляковой, Т.А. Сагаченко, Ф.Г. Унгеру, А.Н. Фомину и другим. Автор с большой теплотой вспоминает продуктивное сотрудничество с Л.И. Богородской, Л.Г. Гилянской, А.К. Головки, Л.С. Горбуновой, В.Ф. Камьяновым, Л.Ф. Липницкой, Е.А. Рогозиной, О.Ф. Стасовой, А.С. Фомичёвым.

Сердечную благодарность автор выражает всем сотрудникам лаборатории органической геохимии СНИИГГИМС и лаборатории

геохимии нефти и газа ИНГГ СО РАН за выполнение части аналитических исследований и дружескую поддержку.

Автор признателен ведущему научному сотруднику лаборатории органической геохимии ИНГГ СО РАН В.Н.Меленевскому за проведение пиролитических исследований, ведущим научным сотрудникам аналитического центра ИГМ СО РАН Э.П. Солодчиной и Л.Г. Гилинской за выполнение рентгеноструктурного анализа и ЭПР-спектроскопии.

Особую признательность и благодарность автор выражает академику РАН А.Э. Конторовичу за постоянное содействие и обсуждение результатов исследования. Все исследования автора проходят в рамках научной школы, созданной этим учёным.

В первой главе приведен обзор литературы по химии и геохимии гетероциклических компонентов нефтей и РОВ. Исследования состава и структуры асфальтенов и смол проводили: Л.М. Габинет, А.К. Головкин, И.В. Гончаров, Г.Н. Гордадзе, Г.Ф. Григорьева, В.Ф. Камьянов, А.Э. Конторович, А.А. Петров, Т.Г. Чернова, Bandurski E., Castex H., Rubinstein I., Tissot V. и др. Однако практически отсутствовали геохимические исследования неуглеводородных компонентов ОВ современных и ископаемых осадков, а также водорастворённого ОВ. Сравнительное изучение геохимии асфальтенов и смол нефтей, РОВ, битумоидов подземных вод ранее не проводилось.

Вторая глава посвящена материалам и методике исследования. Автором был разработан единый рациональный геохимический комплекс изучения гетероциклических компонентов седикахитов всего генетического ряда: РОВ пород, ОВ битумоидов подземных вод, нефтей, битумов (Борисова, Конторович, 1991). Схема исследований включала: ИК-, ЯМР ^1H -, ЯМР ^{13}C -, ЭПР-спектроскопию, рентгеноструктурный, электронно-микроскопический, изотопный, термический и элементный анализы, определение молекулярной массы, пиролиз. Такой комплекс для исследованных объектов проведен впервые.

В третьей главе по литературным источникам рассмотрены основные нефтепроизводящие формации Западно-Сибирского бассейна, генетические типы западносибирских нефтей.

Четвертая глава посвящена изучению геохимических особенностей состава и строения асфальтенов и смол рассеянного органического вещества (РОВ) ископаемых осадков. На рис. 1 приведена схематическая карта отбора проб пород.

В разделе 4.1 рассмотрены особенности строения асфальтенов РОВ различного генетического типа. В качестве объекта исследования асфальтенов террагенного ОВ (ТОВ) были выбраны континентальные озерно-болотные и озерно-аллювиальные отложения нижней-средней

юры (тюменская свита) и нижнего (апт-альб) – верхнего (сеноман) мела (покурская свита). Пробы керна отобраны из глубоких скважин, пробуренных в разных частях провинции. Катагенез ОВ изученных образцов тюменской свиты меняется от МК₁¹ до МК₂, покурской свиты – от ПК до МК₁¹. Для ОВ тюменской свиты характерна в значительной степени варьирующая примесь полимерлипидной, планктоно- и бентосогенной составляющей, что выделяет ее в ряду типичных угленосных и субугленосных формаций. В работе использовались образцы, где роль полимерлипидных компонентов (коллоальгинит, сапромикстинит) была минимальной. В качестве объекта исследований асфальтенов аквагенного ОВ была выбрана баженовская свита (J_{3v}). Степень катагенетической преобразованности ОВ баженовской свиты соответствует, в основном, начальному этапу мезокатагенеза и среднему мезокатагенезу. По результатам битуминологических исследований, проводимых под руководством А.Э. Конторовича, и данных о характере люминесценции образцов керна в ультрафиолетовом свете битумоиды разделялись на сингенетичные, преимущественно остаточные и аллохтонные. Состав асфальтенов изучался в первой из совокупностей.

В изученной выборке содержание асфальтенов в ОВ баженовской свиты варьировало от 7 до 21%. Битумоиды ТОВ значительно богаче асфальтенами. Их концентрация на всех стадиях мезокатагенеза превышает 30% от массы битумоидов.

Асфальтены ТОВ отличаются от аквагенного ОВ (АОВ) более низкими концентрациями водорода (5,8–6,5% против 6, 0–9,1%), серы (0,0–1,8% против 0,4–7,0%) и азота (от 0,5 до 1,8% против 0,9–2,5%). Н/С_{ат} в асфальтенах ТОВ, соответственно, значительно ниже, чем в асфальтенах АОВ и не превышает 1,0. Молекулярная масса (М) асфальтенов ТОВ варьирует от 300 до 600 ед., АОВ – 600...1000 ед. В химической структуре асфальтенов АОВ около 44% атомов углерода образуют конденсированную ароматическую структуру. В асфальтенах ТОВ ароматические структуры составляют от 62 до 79%. С ростом катагенеза степень ароматичности и конденсированности структур асфальтенов монотонно возрастает, причём на всех этапах и подэтапах катагенеза она выше, чем в асфальтенах АОВ. Свободных радикалов в структуре асфальтенов АОВ в среднем меньше ($5,0 \cdot 10^{17}$ ПМЦ/г), чем в асфальтенах ТОВ ($12,0 \cdot 10^{17}$ ПМЦ/г), что согласуется с более высокой степенью ароматичности и низкими значениями Н/С_{ат} асфальтенов ТОВ. Для «аквагенных» асфальтенов в спектрах ЭПР характерно присутствие сверхтонкой структуры, создаваемой четырёхвалентным ванадием, а по данным спектроскопии в видимой области – ванадил-порфириновых комплексов. В асфальтенах ТОВ порфирины и V⁺⁴ не обнаружены.

Асфальтены аквагенного ОВ имеют относительно лёгкий изотопный состав углерода: от -33,1 до -30,0‰ по сравнению с асфальтенами ТОВ (-28,0...-26,2‰). Изотопно легкий состав имеют липиды и липоиды в морском планктоне и в бактериях, керогены, битумоиды баженовской свиты. (Конторович и др., 1985). При пиролизе от 28 до 40% массы асфальтенов АОВ дает начало углеводородам. В террагенном ОВ эта величина значительно меньше – до 22%. Исследования керогенов и асфальтенов обнаружило их чёткое соответствие по УВ-потенциалу – «попадание» в одно поле данных (рис. 2). Обнаруженное сходство состава и эволюции асфальтенов и сингенетичных керогенов позволяет предполагать единую схему их превращений в диагенезе и катагенезе (рис. 3). На макромолекулярном уровне асфальтены ТОВ характеризуются наличием двух–трех полиароматических слоёв, ассоциирующихся в «пачки». Для асфальтенов аквагенного ОВ характерно наличие трех–четырёх слоёв.

Между различными характеристиками асфальтенов, полученными разными методами, имеются достаточно сильные корреляционные связи. Так, с достоверной вероятностью 0,95 имеют место положительные корреляционные связи между содержанием асфальтенов и их ароматичностью ($R = 0,57$), концентрацией углерода в узлах конденсации арилов ($R = 0,62$). Фиксируются и другие очевидные связи. Отмечена сильная корреляционная связь ($R = 0,87$) между толщиной, числом компланарных слоёв в макромолекуле и содержанием в ней ванадиловых порфиринов. Установлены сильные положительные связи между содержанием в асфальтенах ванадил-порфиринов, с одной стороны, и серы ($R = 0,57$) и азота ($R = 0,59$) – с другой.

В региональном плане во всех изученных угленосных толщах состав асфальтенов изменяется в основном единонаправленно: с юга на север их структура упрощается, что находится в соответствии с ужесточением термодинамических условий на севере ЗСБ. При рассмотрении состава и структуры асфальтенов аквагенного ОВ отмечается, что в северной части ЗСБ асфальтены имеют пониженное содержание водорода, в них меньше серы, более высокая степень ароматичности молекул при более низкой степени замещённости. Алифатические заместители при этом представлены короткими парафиновыми цепями. Различие в составе и структуре асфальтенов из морских отложений Севера и Среднего Приобья даёт основание предполагать, что эти отложения могут генерировать различающиеся по составу нефти. Если связывать нефтяные залежи неокома с ОВ баженовской свиты, то на севере ЗСБ можно прогнозировать, по сравнению с центральной ее частью (где должны залегать типичные

морские нефти) распространение нефтей, имеющих некоторые характерные признаки малосернистых, малосмолистых нефтей с конденсированными ароматическими УВ в асфальтенах. В переходной зоне в юрско-неокомских отложениях признаки таких нефтей (и асфальтенов) выражены меньше.

При рассмотрении состава и структуры асфальтенов вверх и вниз по разрезу от волжского яруса обнаружено существенное обуглероживание асфальтенов при переходе как к отложениям келловей-кимериджа, так и берриаса-валанжина: увеличивается содержание углерода, степень ароматичности, конденсированности молекул асфальтенов, и, соответственно, уменьшается содержание водорода, серы, ванадил-порфиринов и атомного отношение Н/С. При этом падает значение нефтегенерационного потенциала, и практически исчезают порфириновые комплексы. По-видимому, такие различия в составе и структуре асфальтенов свидетельствуют о значительном вкладе в ОВ неокома и келловей террагенных компонентов.

В разделе 4.2 изложены результаты изучения геохимии смол битумоидов. В качестве объекта исследования выбраны образцы смол различного генетического типа ОВ нефтематеринских пород юрского и мелового возраста. Бензолные (БС) и спиртобензолные (СПБС) смолы выделяли методом жидкостной адсорбционной хроматографии и исследовали по схеме изучения асфальтенов. В составе АОВ сумма БС составляет от 10,8 до 13,9%, причём от градации МК₁¹ до градации МК₂ их относительная концентрация увеличивается. Относительная же концентрация СПБС в мезокатагенезе убывает от градации МК₁¹ с 34,9% до градации 22,5% на МК₂. Содержание смол в ТОВ не превышает 28% для всех изученных стадий катагенеза. Аналогично АОВ, в террагенном РОВ с увеличением катагенетической степени преобразованности ОВ относительное содержание БС возрастает, а СПБС падает.

По данным элементного анализа в целом смолы АОВ, подобно керогену и асфальтенам, богаче водородом (8,5–11,0%), имеют более высокие значения Н/С_{ат} (1,2–1,5) по сравнению со смолами ТОВ (6,0–8,5% и 0,95–1,25, соответственно). Выделяются смолы АОВ и более низким содержанием гетероатомов. По составу и структуре БС отличаются от СПБС как в АОВ, так и в террагенном ОВ. Для БС аквагенного ОВ Н/С_{ат} в среднем равно 1,16, для ТОВ – 0,98. У спиртобензолных смол ТОВ значения этого параметра 1,42 и 1,30, соответственно. Концентрация гетероэлементов, как правило, в 1,5 – 2 раза выше в СПБС, чем в бензолных. По данным ИК- и ЯМР-спектроскопии выявлено, что статистически смолы ТОВ содержат кислородсодержащие мономеры в больших концентрациях, чем смолы

АОВ. Содержание изотопа ^{13}C в смолах ТОВ, как и в керогенах (Конторович А.Э., Богородская Л.И., Голышев С.И., 1985), в среднем выше (-25,3) ‰ по сравнению со смолами АОВ (-32,5 до -29,4‰). По данным ЯМР-спектроскопии в смолах ТОВ концентрация углерода в ароматических кольцах составляет от 40 до 65% от общего числа углерода, в смолах АОВ – 25–50%. В смолах ТОВ ниже и степень замещения алифатическими радикалами атомов водорода ароматических ядер (в среднем 27% по сравнению с 46% для АОВ). По данным ЭПР смолы ТОВ статистически богаче ПМЦ, чем смолы АОВ (в среднем $2,8 \cdot 10^{17} \text{г}^{-1}$ против $1,5 \cdot 10^{17} \text{г}^{-1}$). Смолы битумоидов баженовской свиты, накапливавшейся в глубоководном морском бассейне с сероводородным заражением наддонных и иловых вод, как и их асфальтены, богаты ванадиловыми, в меньшей степени, никелевыми порфиринами. Тогда как смолы ТОВ, захоронявшегося в аэробных условиях, порфиринов практически не содержат.

Таким образом, сравнительное изучение смол АОВ и ТОВ, подобно исследованиям асфальтенов РОВ, свидетельствует о существенных различиях в их составе и строении, которые контролируются особенностями биохимии липидных комплексов

В главе 5 рассмотрена возможность использования элементного состава асфальтенов и смол и их структуры при диагностике нефтепроизводящих пород.

Принципиальная схема диагностики нефтепроизводящих пород сформировалась в 50 – 60-х годы в СССР работами учёных МГУ, ВНИГРИ, ВНИГНИ, СНИИГТ и МСА, ИГиГ СО АН СССР, ИГИРГИ, ИГИРНИГМ. За рубежом наибольший вклад в разработку этой проблемы внесли Дж. Демейсон, Дж. Филиппи, Дж. Брукс, Б.Тиссо, Д.Вельте и другие учёные.

Раздел 5.1. посвящён выявлению критериев для распознавания типов ОВ по результатам изучения гетероциклических компонентов. До последнего времени, собственно до начала изучения УВ-биомаркёров и изотопного состава углерода дебитуминизированного ОВ, все известные способы диагностики типа РОВ предусматривали исследование дебитуминизированной части породы и ее углепетрографического состава. В главе 4 было показано, что гетероциклические соединения ОВ, как и углеводородные его компоненты отражают своим составом природу ОВ. Это послужило основанием для разработки критериев диагностики типа ОВ по результатам изучения асфальтенов. Существенные различия в элементном составе асфальтенов ОВ разной генетической природы позволили использовать параметры элементного состава в качестве критерия типа ОВ. На диаграмме Ван-Кревелена ($\text{H}/\text{C}_{\text{ат}} - \text{O}/\text{C}_{\text{ат}}$) (см. рис.

3) асфальтены из ОВ различной природы чётко разделились на две области и в некотором приближении соответствуют основным генетическим типам керогена. Различия в изотопном составе углерода асфальтенов РОВ разной генетической природы аналогичны закономерностям, установленным А.Э. Конторовичем, Л.И. Богородской, С.И. Гольшевым для керогена (1985): асфальтены ТОВ имеют более тяжёлый изотопный состав углерода (в среднем $-27,9$) по сравнению с АОВ (в среднем $-31,1\%$). Между изотопным и элементным составами асфальтенов и керогенов РОВ различной генетической природы имеет место корреляционная зависимость (рис. 4). Асфальтены АОВ и ТОВ различаются и по химической структуре – у последних роль ароматических структур несколько выше. Отмечается корреляционная зависимость между степенью ароматичности асфальтенов и изотопным составом углерода в них. Степень ароматичности молекул асфальтенов может быть использована как надёжный дополнительный критерий типа ОВ. Кроме того, асфальтены АОВ в высокоуглеродистых морских свитах имеют сверхтонкую структуру спектров ЭПР, создаваемую V^{4+} в составе порфиринов. Существенно различаются асфальтены АОВ и ТОВ и по способности генерировать углеводороды в катагенезе.

Автор предлагает следующие критерии диагностики типа РОВ по параметрам асфальтенов (табл. 1): содержание водорода, ($H/C_{ар}$), серы, степень ароматичности молекул, содержание порфириновых комплексов, изотопный состав углерода, УВ потенциал при пиролизе.

Изучение смолистых компонентов ОВ различной генетической природы также позволило выявить особенности их состава и структуры в зависимости от принадлежности к ОВ морской или континентальной природы (табл. 2). Параметры строения смол наряду с параметрами асфальтенов могут служить критериями типа ОВ.

Раздел 5.2 посвящён геохимии протоасфальтенов современных осадков и асфальтенов осадочных пород в диа- и катагенезе.

В подразделе 5.2.1. изложены результаты изучения состава гетероциклических соединений битумоидов РОВ в современных осадках озёр Кулундинской солеродной зоны и торфов месторождений Новосибирской и Томской областей.

Асфальтеновые компоненты (АК) битумоидов торфов по сравнению с АК битумоидов озёрных осадков беднее водородом и гетероэлементами. В ОВ озёрных осадков АК имеют меньшую степень ароматичности (f_a) – в среднем, $0,15$ по сравнению с $0,25$ АК торфов, относительно более высокую степень замещения ароматического водорода алифатическими заместителями (табл. 3).

Таблица 1 – Критерии диагностики типа РОВ по данным изучения асфальтенов

Методы изучения	Определяемые параметры	Аквагенные ОВ	Террагенные ОВ
Элементный анализ	(Н/С)ат	1.0-1.3	0.8-1.0
	N, %	1.5-3.0	0.2-1.5
	H, %	7.0-9.5	5.0-7.0
Изотопный анализ	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	(-29.0)-(-31.5)	(-25.5)-(-28.5)
Пиролиз Rock-Eval	УВ потенциал, %	23.0-35.0	7.0-17.0
ЭПР-спектроскопия	ПМЦ * 10^{-17} , г ⁻¹	0.1-0.6	6.0-26.0
	СТС V ⁴⁺	присутствует	отсутствует
ЯМР-, ИК спектроскопия	Сар, %массы	44.0-62.0	64.0-78.0
Спектроскопия в видимой области	VO - порфирины	присутствует	отсутствует

Таблица 2 – Критерии диагностики типа РОВ по данным изучения смол

Определяемые параметры	Аквагенное ОВ		Террагенное ОВ	
	бензольные	спирто-бензольные	бензольные	спирто-бензольные
(Н/С)ат	1.2-1.4	1.3-1.8	0.9-1.0	1.1-1.2
(ONS), %	1.9-13.1	7.1-17.5	4.2-16.1	9.7-27.6
V ⁴⁺ * 10^{-17} , отн.ед./г	0.3-19.4	1.6-108.4	Отсутствует	Отсутствует
Сар, % массы	36.2-49.2	25.2-41.3	53.3-63.6	41.7-50.2

По результатам ИК-, ЯМР-спектроскопии АК современных озёрных осадков они представляют собой соединения, основой которых являются парафиновые цепи с алифатическими эфирами (стероидных соединений)

и кислотами (за редким исключением ароматического строения). Ароматические структуры АК представлены главным образом бензолом, нафталином и их производными. ЭПР-данные исследованных АК показали невысокие значения количества ПМЦ – 10^{15} пмц/г (главным образом в торфах) по сравнению с асфальтенами РОВ ранних стадий катагенеза ($4,4\text{--}5,2 \cdot 10^{18}$ пмц/г). В спектрах ЭПР асфальтенов и асфальтогеновых кислот современных озёрных осадков по специфической сверхтонкой структуре (СТС) обнаружены комплексы меди, СТС V^{4+} отсутствует. На это же указывают данные спектроскопии в видимой области (Губина, 1999).

Таблица 3 – Особенности состава и структуры асфальтенов современных осадков (средние данные)

Современные осадки	Элементный состав, %			ЯМР-спектроскопия		ЭПР-спектроскопия	
	С	Н	SNO	f_a	$K_{зам}$	ПМЦ/ Γ^{-1}	V^{4+}
Торфы	73	11	16	0,25	0,50	10^{*15}	нет
Сапропели	68	12	20	0,15	0,65	нет	нет

Полученные автором результаты по изучению тетрапиррольных структур асфальтенов озёрных осадков находятся в соответствии с выводами Э.М.Галимова и Л.А.Кодиной (1982), исследовавших океанические осадки.

По данным рентгеноструктурного анализа АК озёрных осадков и торфов не имеют кристаллоподобной организации, представлены аморфной массой. Это подтверждается и электронной микроскопией: на микрофотографиях наблюдается только начало зарождения асфальтоновых структур – «комкообразные» структуры, тогда как асфальтены ОВ ископаемых осадков под $10\ 000\times$ увеличением подобны графиту.

В осадках образуются ещё не собственно асфальтены, а лишь их предшественники – протоасфальтены – соединения невысокой степени ароматичности, с мало конденсированными ароматическими структурами, с рыхлой структурой, большим содержанием гетероэлементов, с высоким нефтегенерационным потенциалом (40–

60%). Они представляют собой сополимеры, меньшие по массе, чем протокерогены.

В разделе 5.2.2 рассмотрено изменение состава асфальтенов и смол в мезокатагенезе. Детальные исследования химического состава и структуры асфальтенов из битумоидов ОВ различной генетической природы в осадочных породах показали, что в мезокатагенезе с увеличением степени катагенетической преобразованности в них растёт содержание углерода при одновременном снижении концентрации гетероэлементов (в первую очередь, кислорода), водорода, $H/C_{ат}$ (рис. 6). С ростом катагенеза в асфальтенах увеличивается концентрация ароматических компонент, среди которых возрастает относительная концентрация углерода в конденсированных структурах и соответственно увеличивается количество незамещённых атомов углерода. Одновременно уменьшается количество насыщенных структур, алкановые заместители становятся короче. Причём для асфальтенов ОВ различного генетического типа практически для всех параметров наблюдается параллельный ход зависимостей. Отмечаются изменения в изотопном составе углерода и в макромолекулярной организации: с увеличением степени катагенеза асфальтены за счёт потери алифатических структур становятся изотопно тяжелее, растёт графитизация асфальтенов, выражающаяся в росте графитоподобных пачек (за счёт увеличения количества слоёв в них), при этом расстояние между слоями уменьшается. Это подтверждается и данными дериватографии – растёт термостабильность асфальтенов, уменьшается растворимость, увеличивается температура начала разложения.

Такой же однонаправленной зависимости состава смол различных генетических типов ОВ от степени его катагенетической превращённости в изученной выборке не фиксируется. С ростом катагенеза в смолах АОВ наблюдается некоторое уменьшение концентрации водорода и, соответственно, $H/C_{ат}$. В структуре смол АОВ количество ароматического углерода и доля конденсированных ароматических структур растёт, а степень замещённости падает. При этом изотопный состав углерода меняется от -31,5 до -29,4‰. Для смол ТОВ, возможно из-за непредставительной выборки, изменений в составе и структуре в мезокатагенезе не установлено. Происходит лишь перераспределение внутри смол: на этапах среднего мезокатагенеза с увеличением катагенетической степени преобразованности ОВ несколько возрастает содержание БС и убывает содержание СПБС. При этом БС карбонизируются, а СПБС наоборот становятся более алифатическими и более окисленными. Таким образом, в ходе катагенеза состав асфальтенов и бензольных смол претерпевает направленные изменения, подобные

изменениям, которые установлены для дебитуминизированного ОВ соответствующей генетической группы.

Параллельный ход изменения параметров асфальтенов ОВ различного генетического типа с ростом катагенетической преобразованности позволил построить для них шкалы катагенеза. Шкалы, составленные по результатам элементного анализа (H/C_{ar}) и данным об ароматичности асфальтенов, хорошо коррелируют со шкалами катагенеза, установленными углепетрографическими (И.И. Аммосов, Г.М. Парпарова, П.А. Трушков, А.Н. Фомин) и химическими методами (В.А. Успенский, Л.И. Богородская, А.Э. Конторович, А.И. Ларичев и др.).

В разделе 5.2.3 на примере Тюменской сверхглубокой скважины (СГС-6) рассмотрены особенности изменения состава смолисто-асфальтовых компонентов РОВ на грациях глубинного ($МК_3$) и апокатагенеза. Такие исследования дают уникальную информацию о преобразовании ОВ в условиях высоких температур и давления, для уточнения оценки перспектив нефтегазоносности глубокозалегающих горизонтов осадочного чехла. В количественном отношении асфальтены убывают и на глубине более 6500 м они отсутствуют. Изучение их состава и структуры на больших глубинах показало, что в триасе в начале апокатагенеза, начиная с глубины 5600 м происходит не только деструкция, а и, главным образом, ароматизация асфальтенов, рост конденсированности ароматических структур, их молекулярной массы, наиболее конденсированная часть асфальтенов переходит в нерастворимую форму – образуется кероген нового типа, а оставшаяся более лёгкая их часть идет, возможно, на структурные перераспределения внутри смол и УВ. А.Э. Конторович и др. (1988) и М.П. Габинет, Л.М. Габинет (1988) при изучении ОВ в апокатагенезе других сверхглубоких скважин (Средне-Вилуйской и Днепровско-Донецкой) отмечали переход асфальтенов в нерастворимую форму на глубинах более 5300 м. Динамика превращений асфальтенов РОВ в Тюменской СГС-6 отличается, и они сохраняют способность к растворению в органических растворителях на больших глубинах. Это означает, что в Западно-Сибирском бассейне ОВ благодаря, видимо, большей роли аквагенного полимерлипидного материала в составе ОВ и полимерлипидных структур в составе асфальтенов и керогена в нижней юре и триасе сохраняет способность генерировать углеводороды и на глубинах 5–6 км.

Шестая глава посвящена геохимии асфальтенов и смол нефтей ЗСБ. В разделе 6.1 рассмотрены региональные закономерности изменения физико-химических свойств нефтей ЗСБ. Для всех основных нефтегазоносных горизонтов (нижняя и средняя юра в целом, верхняя юра

(горизонты П, Ю₀, Ю₁), неоком, апт-альб-сеноман) построены карты-схемы физико-химических свойств нефтей (плотность нефтей, содержание в них серы, смол и асфальтенов), отражающие общие закономерности изменения состава нефтей в трехмерном геологическом пространстве (рис. 7). Подобные исследования выполнялись и ранее (Ф.Г.Гурари, Н.П.Запивалов, А.Э. Конторович, И.И. Нестеров, А.В.Рыльков, О.Ф.Стасова, Б.П.Ставицкий и др.). Схематические карты, построенные автором в соавторстве со специалистами ИНГГ СО РАН, отличаются использованием существенно большего количества анализов нефтей, что позволило систематизировать и проанализировать материал по физико-химическим свойствам нефтей с детальностью, которая ранее была недоступна.

Изменение физико-химических параметров нефтей показывает, что от центральных районов в северном, северо-восточном и юго-восточном направлениях наблюдается уменьшение содержания в нефтях смол, асфальтенов и серы. В центральной части Западной Сибири в отложениях юры и мела локализуются нефти морского генезиса, образованные в глубоководных осадках с сероводородным заражением (баженовская свита), высокосмолистые с относительно высоким содержанием смол и асфальтенов (Конторович и др., 1967, 1971, 1975 и др.). В северных районах Западной Сибири, где в морских осадках баженовского времени существовали менее восстановительные условия и полностью отсутствовало сероводородное заражение (Конторович и др., 2013, 2018), а современный уровень катагенеза существенно выше (Фомин, 2005), в юрских и неокомских отложениях локализуются малосмолистые, практически безасфальтеновые, лёгкие нефти.

В разделе 6.2 и 6.3 рассмотрены важнейшие особенности химической структуры нефтяных асфальтенов и смол нефтей, установлены корреляционные связи между их основными параметрами и химическими характеристиками нефтей, выявлены специфические черты асфальтенов и смол нефтей различных генотипов.

При разделении нефтей на генотипы в работе помимо данных по физико-химическим свойствам использованы результаты изучения УВ-биомаркеров (Борисова, Фурсенко, 2018). Выделены следующие группы нефтей по генезису исходного ОВ, неизменные биодegradацией: преимущественно аквагенного (30 проб), преимущественно террагенного (5 проб) генотипов и две группы смешанных генотипов – аквагенно-террагенные (33 пробы) и террагенно-аквагенные (53 пробы) (см. таблицу 2.1). Особенности состава и структуры асфальтенов биодegradированных нефтей также рассмотрены в работе.

По обобщенным данным: нефти, образованные из террагенного ОВ – самые лёгкие: их плотность – 832 кг/м^3 , в них меньше всего асфальтенов (0,45%), серы (0,09 %) и смол (5,08%), самое высокое соотношение смол и асфальтенов (около 20) и содержание твёрдых парафинов – 20,54%. Нефти образованные из аквагенного ОВ тяжелее нефтей террагенного типа: их плотность 884 кг/м^3 , содержат много асфальтенов (3,64%) и смол (16,7%). Концентрация серы в них доходит до 2,17%.

Биодеградированные нефти – самые тяжёлые: плотность – 948 кг/м^3 , температура начала кипения – 228°C , в них самое низкое содержание твёрдых парафинов – 0,32% (чаще в следовых количествах).

Молекулярная масса нефтяных асфальтенов варьирует от 1700 до 3400 ат. ед. массы. Углерод и водород составляют 78 – 88% и 7,5 – 10,5%, соответственно. Богаче всего углеродом и беднее водородом асфальтены нефтей террагенного типа. Больше всего кислорода (О) в асфальтенах биодеградированных нефтей. Атомное отношение водорода к углероду ($\text{H/C}_{\text{ат}}$) варьирует от 0,96 до 1,35. Асфальтены верхнеюрских и нижнемеловых нефтей обогащены водородом, серой и азотом; в них отмечена повышенная концентрация ванадилловых порфиринов. Содержание ароматического углерода в нефтяных асфальтенах варьирует от 46 до 52%, в асфальтенах нефтей террагенного типа их больше. В асфальтенах верхнеюрских и нижнемеловых нефтей отмечена самая высокая степень замещения водорода ароматических структур алифатическими заместителями. В составе алифатических и алициклических структур преобладают метиленовые группы, находящиеся в цепях и кольцах вдали от ароматических структур. В асфальтенах биодеградированных нефтей относительно повышена доля конденсированных циклоалифатических структур (Конторович, Борисова, Меленевский, 1987). Изотопный состав углерода асфальтенов нефтей различных генетических типов варьирует от (-30,9) до (-25,0) ‰. Асфальтены верхнеюрских и нижнемеловых нефтей имеют самый лёгкий изотопный состав углерода.

Наблюдается корреляция между данными изотопного состава углерода асфальтенов, их молекулярной массой и основными структурными параметрами. Автором изучена макромолекулярная структура нефтяных асфальтенов (Борисова, 1986). Макромолекула асфальтенов включает 4–6 компланарно расположенных пластин. Диаметр пластин варьирует в пределах 0,8–1,8 нм, причём более крупные пластины (до 1,8 нм) отмечены в асфальтенах верхнеюрских и нижнемеловых нефтей. Количество парамагнитных центров (КПЦ) в изученных асфальтенах варьирует в широких пределах ($0,54\text{--}12,00 \cdot 10^{18}\text{г}^{-1}$

¹). Существует положительная корреляционная связь между КПЦ в единице массы асфальтенов и степени их ароматичности, коэффициент корреляции равен 0,67. Второй тип ЭПР-спектров в асфальтенах имеет сверхтонкую структуру и обусловлен комплексами, содержащими четырёхвалентный ион ванадия (V^{4+}). Высокие концентрации V^{4+} характерны для асфальтенов нефтей верхней юры и неокома (рис. 9), что связано в первую очередь с наличием входящих в их состав ванадиловых порфириновых комплексов (в среднем 20 мг/100г). Биodeградированные нефти апт-альбских и сеноманских отложений в составе асфальтенов содержат десятки доли порфиринов (мг на 100 г) и V^{4+} лишь в следовых количествах. Прослеживается чёткая корреляционная связь между содержанием в асфальтенах V^{4+} и серы в нефтях, что подтверждает вывод А.Э. Конторовича и М.М. Колгановой (1966), что для образования и сохранения в органическом веществе высоких концентраций V-порфиринов благоприятна обстановка сероводородного заражения придонных вод. Именно такие условия осадконакопления, как известно (Конторович, 1976; Конторович и др., 2013, 2019), характерны для ОБ баженовской свиты, которая является основным источником нефтей верхней юры и неокома.

Изучение продуктов аквапиролиза асфальтенов (Конторович, Борисова, Меленевский, 1987) подтвердило генетическое единство гетероциклических компонентов ОБ с углеводородами нефти и показывает, что в дефектах молекулярной и макромолекулярной структуры асфальтенов кроме порфириновых комплексов были захвачены и молекулы углеводородов-биохемофоссилий.

Пиролиз асфальтенов в инертной атмосфере на установке типа Rock-Eval показал, что нефтяные асфальтены обладают достаточно высоким генерационным потенциалом (HI). Во всей выборке фиксируется отчетливая положительная корреляционная связь между величинами HI и $(H/C)_{ат}$. Кроме того, пиролиз асфальтенов в комплексе с элементным анализом даёт важную информацию и о структурных особенностях асфальтенов: $(H/C)_{ат}$, равному 0,65, отвечает структура с 3–4 конденсированными ароматическими кольцами, что согласуется с данными о высокой концентрации в их составе ароматических мономеров с углеродным скелетом стероидов и тритерпеноидов (Конторович, Меленевский, Борисова, 1988).

Сравнение параметров асфальтенов, измеренных разными методами, показало наличие корреляционных связей между ними. Так, с увеличением значения $(H/C)_{ат}$ асфальтенов в них выше концентрация серы ($R = 0,60$), ниже содержание ароматического углерода ($R = -0,88$), количество ПМЦ ($R = -0,59$). Отрицательная корреляционная связь

отмечается между количеством ПМЦ и серой в составе асфальтенов ($R = -0,53$), а положительная – между количеством ПМЦ и содержанием ароматического углерода в узлах конденсации ($R = 0,66$).

Таким образом, нефть представляет собой генетически единую систему, в которой химическая структура углеводородных и неуглеводородных соединений имеет много общего в соотношении алифатических, алициклических, ароматических структур. Так, асфальтены верхнеюрских и нижнемеловых ароматическо-нафтеново-метановых нефтей имеют самые высокие содержания серы, изотопно лёгкий состав углерода, в них присутствуют ванадилловые порфирины, ароматические структуры в них составляют менее 50% и в значительной степени замещены насыщенными структурами разветвленного строения. Асфальтены нижнесреднеюрских юрских метановых нефтей характеризуются полным отсутствием ванадилловых порфиринов, низкими концентрациями серы и высокими кислотности, в них ароматические структуры конденсированы, алифатические структуры представлены длинными алкановыми цепями.

Между структурными параметрами асфальтенов нефтей и показателями состава нефтяных УВ отмечены корреляционные связи между соотношением стераны C_{29}/C_{27} (<1) и незначительной концентрацией ароматического углерода, степенью их конденсации, значениями $H/C_{ат}$ (>1) в асфальтенах нефтей аквагенного генотипа. Определяемые для террагенных нефтей повышенные отношения стераны C_{29}/C_{27} (>1) и низкие значения отношения гомоганов C_{35}/C_{34} ($<0,5$) в УВ фракции соответствуют относительно пониженным значениям $H/C_{ат}$, повышенным содержаниям ароматического углерода и повышенной их конденсированности, которые фиксируются для асфальтенов этих нефтей (Борисова, Фурсенко, 2018).

В изученную автором коллекцию входит небольшая группа биодegradированных нефтей из сеноманских отложений. Глубина отбора проб изменяется от 680 до 1800 м, пластовые температуры – от $40^{\circ}C$ до $70^{\circ}C$. По физико-химическим свойствам, по составу и структурным особенностям нефти и асфальтены изученных нефтей разделились на две группы: северную и центральных районов. Биодegradированные нефти севера менее смолисты и сернисты, в них практически отсутствуют твёрдые парафины. Подобно самим нефтям, менее сернисты и асфальтены. В центральных районах структура асфальтенов характеризуется в среднем более высоким содержанием нафтеновых структур (0,42) по сравнению с северными районами (0,30) и более короткими алифатическими цепями. По данным ЭПР-спектроскопии в биодegradированных нефтях центральных районов лишь в асфальтенах

новооганской нефти в следовых количествах обнаружен сигнал V⁴⁺. Выявленные структурные особенности асфальтенов биодegradированных нефтей определяются, по-видимому, исходным генетическим типом ОВ и обстановками его захоронения в осадках.

Весьма важную информацию о биодegradированных нафтидах дает аквапирилиз асфальтенов: в межслоевом пространстве их макромолекулярной структуры углеводороды исходной нефти сохраняются, по-видимому, неизменными.

Раздел 6.3 посвящён геохимии нефтяных смол. По стандартной методике из нефтей выделяли бензолные (БС) и спиртобензолные смолы (СПБС) и изучали аналогично асфальтенам.

Судя по элементному анализу, каркас молекул смол состоит из атомов углерода, составляющих 70,62–88,45% массы. По содержанию углерода СПБС в целом уступают БС. На водород приходится 7,49–10,43%. Самую низкую концентрацию водорода имеют БС нефтей из нижнеюрских глубокозалегающих отложений центральных районов Западной Сибири. Содержание азота в нефтяных смолах варьирует от 0,22 до 1,12%, серы – от 0,001 до 3,73%, кислорода – от 0,92 до 19,48%. Самое высокое содержание серы отмечается в смолах нефтей из верхне- и среднеюрских отложений. Концентрация кислорода в СПБС выше, чем в БС. Для исследованных нефтяных смол наблюдается разброс значений H/C_{ar} – от 1,14 до 1,54, причём, для спиртобензолных смол этот параметр несколько выше, чем для БС. По данным ЯМР-спектроскопии, содержание углерода в ароматических структурах СПБС несколько ниже, чем в БС (34,25–46,68% против 38,80–52,26%). Степень замещения в нефтяных смолах составляет 0,38–0,52 – для БС и 0,51–0,59 – СПБС, а степень конденсации ароматических колец – 0,20–0,35 для БС и 0,27–0,54 – для СПБС. Спиртобензолные смолы имеют более конденсированную ароматическую структуру и, вместе с тем, в периферической части их ароматических структур водород в большей степени, чем в БС, замещён алифатическими заместителями. Самое низкое содержание алифатического углерода и, соответственно, самое высокое содержание ароматического углерода, как в бензолных, так и спиртобензолных смолах характерно для нижнеюрских нефтей, а самое высокое содержание углерода в алифатических и низкое в ароматических структурах – для верхне- и среднеюрских. Смолы нефтей из сеноманских отложений по всем параметрам занимают промежуточное положение между типично морскими и типично континентальными нефтями.

По данным ЭПР-спектроскопии в составе СПБС по сравнению с БС выше КЩ: $4,9\text{--}10,8 \cdot 10^{17} \text{ -1}$ г по сравнению с $0,8\text{--}3,9 \cdot 10^{17} \text{ -1}$ г. Кроме основного свободнорадикального сигнала в изученных смолах верхне-

среднеюрских и частично меловых нефтей зарегистрировано присутствие V^{4+} , химически связанного с порфиринами. В СПБС содержание V^{4+} несколько выше (1,62–3,57 отн.ед./г), чем в БС (0,23–0,94 отн.ед./г). На ЭПР-спектрах смол нижнеюрских нефтей, а также в палеозойских нефтях V^{4+} не обнаружен.

Корреляционный анализ показал, что между различными характеристиками нефтяных смол имеются достаточно сильные связи. Чем больше $H/C_{ат}$, тем выше содержание серы ($R = 0,78$) и V^{4+} ($R = 0,62$) и тем меньше в смолах ароматического углерода ($R = -0,98$), КПЦ ($R = -0,83$). Плотность нефти имеет сильные корреляционные связи практически со всеми изученными параметрами смол.

Полученные результаты позволяют констатировать, что состав и структура смол, как и асфальтенов, тесно связаны с элементным составом и физико-химическими свойствами нефтей, со структурными особенностями их углеводородной фракции. Так, низкая плотность нефтей из нижнеюрских отложений и незначительное содержание в них серы находятся в соответствии с отсутствием ванадиловых порфиринов в смолах, невысокой концентрацией серы и высоким содержанием кислорода в них. Источником этих нефтей было континентальное или смешанное ОВ. Это подтверждается и данными по изучению углеводородов-биомаркёров: максимум n -алканов у них приходится на C_{27} , среди стеранов преобладают C_{29} , соотношение пристана и фитана >2 . По-видимому, в нефтематеринских породах здесь в значительных концентрациях присутствовал террагенный органический материал.

Смолы нефтей из верхнеюрских отложений и некоторых нефтей из средней юры, генетически связанных с баженовской свитой, по значению $H/C_{ат}$, степени ароматичности, содержанию ванадиловых порфиринов, серы, содержанию и соотношению кислородсодержащих структур подобны смолам ОВ баженовской свиты. Эти результаты по смолам находятся в соответствии с высокой плотностью, смолистостью, сернистостью и типичным для морских нефтей распределением n -алканов и стеранов.

Ряд нефтей из сеноманских отложений северо-восточных районов Западной Сибири по данным ГЖХ и ХМС являются биодegradированными. Чётко классифицировать эти нефти по генезису крайне затруднительно не только по составу смол, но и показателям углеводородов-биомаркёров, так как в их составе среди стеранов преобладают C_{29} , а трицикловый индекс невысокий.

Проведённые исследования смолистых компонентов ряда нефтей Западной Сибири свидетельствуют о том, что смолы специфичны по своему составу и свойствам и поэтому эффективны для выяснения многих

вопросов как генетического порядка, так и, возможно, последующей геохимической истории нефтей.

В **седьмой главе** для установления генетических связей в ряду "материнская порода – нефть" рассмотрены общие и специфические черты гетероциклических соединений в РОВ и нефтях, значение и роль смолисто-асфальтовых компонентов в нафтидогенезе.

В разделах 7.1 и 7.2 приведены модель строения асфальтенов и основные источники западносибирских нефтей. Макроструктура асфальтенов имеет слоистое строение: подобно графиту она состоит из набора пластин. Нефтяные асфальтены имеют более рыхлую структуру, их макромолекулы менее плотно упакованы. Асфальтены РОВ отличаются от асфальтенов нефтей меньшим количеством слоёв в макромолекулах и меньшей молекулярной массой. Причём, асфальтены террагенного ОВ характеризуются кристаллоподобной организацией с более плотной, близкой к графиту, упаковкой пластин, чем асфальтены аквагенного ОВ. Каркас пластин образуют полициклические арены и гетероциклы; по периферии размещаются алкильные, циклоалкильные и гетероатомные заместители. Полученные данные позволяют предполагать наличие в их структуре дефектов, которые могут быть заполнены металлами, например, ионом V^{4+} , порфиринами и органическими молекулами типа n-алканов и изопренов. Среди углеводородных фрагментов наряду с новообразованными фиксируются структуры, наследующие углеродный скелет исходных биомолекул липидов живого вещества.

Показано, что асфальтены нефтей разных генотипов по содержанию углерода, водорода, значениям $H/C_{ар}$, содержанию углерода в ароматических структурах близки между собой. На тригонограмме элементного состава асфальтенов нефтей и РОВ поля асфальтенов аквагенного ОВ и нефтей (главным образом верхнеюрских и нижнемеловых) в значительной степени налагаются (рис. 8). Аналогичная картина наблюдается и для элементного состава смол (рис. 9). Поле асфальтенов террагенного ОВ на тригонограммах систематически смещено в область более низких концентраций водорода. Это находится в соответствии с содержанием водорода в керогенах различной генетической природы.

По содержанию серы асфальтены верхнеюрских и нижнемеловых нефтей подобны асфальтенам аквагенного ОВ баженновской свиты. На тригонограмме распределения гетероэлементов (N, S, O) асфальтены нефтей и АОВ характеризуются смещением данных по сравнению с ТОВ в область более высоких содержаний серы (до 65% от суммы

гетероэлементов), тогда как в асфальтенах ТОВ среди гетероэлементов доминирует кислород (>70% от суммы гетероэлементов).

Изучение изотопного состава углерода асфальтенов ОВ баженовской свиты показало, что в среднем он легче ($\delta^{13}\text{C} - -31,4\%$), чем у асфальтенов террагенного ОВ. Такой же изотопно лёгкий состав углерода имеют нефти и асфальтены нефтей верхней юры и неокома Западной Сибири. В значительных количествах V^{4+} , связанный с порфирином, накапливается только в ОВ баженовской свиты. Порфириновые комплексы и сверхтонкая структура в спектрах ЭПР, создаваемая четырёхвалентным ванадием, в асфальтенах ТОВ отсутствуют. Асфальтены нефтей верхней юры и неокома имеют высокий нефтегенерационный потенциал, сравнимый с потенциалом АОВ. Таким образом, с одной стороны, имеются отчетливые генетические связи между составом асфальтенов нефтей отдельных генотипов и РОВ разной природы (рис. 10, 11). С другой стороны, асфальтены ТОВ обогащены кислородом (в % от суммы гетероэлементов) по сравнению с асфальтенами АОВ и нефтей. Это различие естественнее всего объяснить миграционными эффектами. Видимо, наиболее кислые компоненты асфальтенов ТОВ меньше участвуют в первичной и вторичной миграции и за счёт этого происходит "выравнивание" состава асфальтенов нефтей разной природы по сравнению с асфальтенами РОВ.

Проблема миграции микроневфти из материнских пород долгое время была одной из наиболее сложных в теории формирования их месторождений. Как показали исследования, выполненные А.Э. Конторовичем (1971, 1976, 2004), одной из форм миграции нефти является миграция вместе с водами. Однако эта точка зрения вызывала долгое время возражения на том основании, что растворимость нефти в воде очень низкая. При этом предполагалось, что особенно неблагоприятны условия для первичной миграции высокомолекулярных УВ и сложных гетероциклических соединений – асфальтенов и смол. Как логическое следствие из такой концепции некоторые авторы (В.А. Успенский, О.А. Радченко и др.) принимали, что так называемая «первичная нефть» в залежах может быть только лёгкой, алифатической, практически бессмолистой, конденсатоподобной. Однако выполненные А.Э. Конторовичем и В.П. Даниловой (1976 и др.) исследования распределения битумоидов в подземных водах нефтегазоносных бассейнов (аквабитумоидов) доказали наличие в водах всего комплекса высокомолекулярных УВ и гетероциклических соединений, свойственных нефти. Тот факт, что в первичной миграции нефти активно участвуют не только УВ, но и гетероциклические компоненты, позволяет

более обоснованно подойти к решению важнейших для теории и практики вопросов о составе первичных нефтей в залежах, о роли так называемых криптогипергенных процессов в новообразовании асфальтово-смолистых компонентов и порфиринов нефтей.

Настоящее исследование состава и структуры асфальтенов всего генетического ряда: битумоид → аквабитумоид (АБ) → нефть → битум позволяет получить дополнительную информацию о процессах образования и миграции отдельных компонентов нефтей. При изучении коллекции асфальтенов, выделенных В.П.Даниловой из аквабитумоидов и любезно предоставленных автору для исследований, была установлена генетическая связь составов асфальтенов АБ и асфальтенов нефтей. Показано, что асфальтены приконтурных вод имеют состав и структуру, тождественные нефтяным асфальтенам, обладают высоким нефтегенерационным потенциалом. Эти обстоятельства в совокупности с данными о сходстве состава асфальтенов АОВ и нефтей позволяют считать, что они поступают в залежи вместе с УВ, а формируются, как это было показано выше, главным образом в нефтематеринских толщах в диагенезе и катагенезе. В ходе миграции и в залежах состав асфальтенов, неизменный в своей основе, претерпевает дальнейшие преобразования. Подобие состава и структуры асфальтенов в аквагенном генетическом ряду (РОВ → АБ → нефть) продемонстрировано на рис. 8.

В **разделе 7.3** рассмотрены вопросы образования асфальтенов и смол и основные тенденции эволюции состава асфальтенов в литогенезе.

Первоначальная структура асфальтенов образуется в процессе диагенеза - протоасфальтены. Эти геосополимеры не имеют биологических предшественников. Они являются продуктом биохимической и химической деструкции живого вещества и полимеризации этих продуктов в диагенезе и далее катагенезе. В катагенезе протоасфальтены преобразуются в асфальтены. Кроме того, некоторая часть асфальтенов может являться продуктом деструкции керогена. Такие процессы характерны для среднего мезокатагенеза, они отвечают главной фазе нефтеобразования, когда в результате деструкции части молекул керогена, вызванной разрывом нестабильных связей, происходит образование сходных по химическому составу и структуре, но меньших по молекулярной массе растворимых структур – асфальтенов (Конторович, Данилова, Диндойн, 1973). Вероятно, в катагенезе источником УВ помимо керогена частично являются смолы и асфальтены.

В апокатагенезе, на заключительном этапе эволюции асфальтенов, происходит их дальнейшая полимеризация – они переходят в нерастворимую форму (кероген).

Выделено три стадии эволюции асфальтенов: диагенетическая – протоасфальтены, ранне-мезокатагенетическая – асфальтены, образующиеся на ранней стадии и в главной зоне нефтеобразования и позднекатагенетическая – когда в результате потери остаточных летучих компонент и конденсации асфальтены теряют способность растворяться в органических растворителях и превращаются в нерастворимые компоненты керогена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом работы является решение актуальной научной проблемы – выявление роли высокомолекулярных гетероциклических компонентов органического вещества – асфальтенов и смол в нафтидогенезе. Выполненные исследования показали, что изучение состава асфальтенов и смол рассеянного органического вещества и нефтей является эффективным инструментом для решения широкого круга теоретических и прикладных проблем геологии и геохимии нефти и газа. В первую очередь, это задачи диагностики нефтепроизводящих пород: определение исходного типа органического вещества, диагенетических обстановок захоронения ОБ, степени его катагенетической превращенности, выявления генетических связей в ряду «гетероциклические компоненты РОВ – гетероциклические компоненты аквабитумоидов – гетероциклические компоненты нефтей» (рис. 12).

Основные выводы работы сводятся к следующему:

1. Для решения генетических задач органической геохимии автором разработан эффективный комплекс физических и физико-химических методов изучения гетероциклических соединений РОВ битумоидов пород, подземных вод, нефтей, позволивший получить обширную информацию о составе и структуре смол и асфальтенов и их преобразованиях в геохимической истории.

2. Сравнительный геохимический анализ состава и структуры асфальтенов и смол РОВ различной генетической природы показал, что, при едином в главных чертах строении, они, подобно углеводородам битумоидов, различаются в зависимости от принадлежности к аквагенному или террагенному типу ОБ. Это позволило разработать геохимические критерии определения типа ОБ, что важно при диагностике нефтематеринских толщ по составу асфальтенов и смол.

Установленное в работе структурное сходство состава и структуры асфальтенов РОВ и керогена позволяет утверждать, что состав и структура асфальтенов подобно керогену отражают генетический тип ОВ. В результате появляется возможность использовать для определения типа исходного ОВ и степени его зрелости менее трудоёмко получаемую информацию, не связанную с учётом минеральной матрицы. Разработанные критерии определения типа ОВ (а. с. №1427323 СССР, 4G 01 V 9/00) и степени его катагенетической преобразованности могут быть использованы для целей диагностики нефтематеринских толщ не только в Западной Сибири, но и в других регионах, где диагностика традиционными методами затруднена.

3. Состав и структура асфальтенов РОВ в значительной мере предопределены не только исходным органическим веществом, но и предшествующей геологической историей (диагенез, катагенез). В работе показано, что будущий тип битумоидов формируется ещё в диагенезе. В осадках образуются ещё не собственно асфальтены, а лишь их предшественники (протоасфальтены) – соединения менее конденсированные, с более рыхлой структурой и сохраняющие, как и кероген, генерационный потенциал.

4. В ходе катагенеза состав асфальтенов претерпевает направленные изменения, подобные установленными Н.Б. Вассоевичем, В.А. Успенским, А.Э. Конторовичем, С.Г. Неручевым, Г.М. Парпаровой, Е.А. Рогозиной и другими для дебитуминизированного ОВ соответствующей генетической природы: карбонизация смолисто-асфальтеновых компонентов сопровождается уменьшением содержания водорода и гетероэлементов, ростом степени ароматичности их молекул.

5. По результатам изучения гетероциклических компонентов битумоидов Тюменской сверхглубокой скважины показано, что в начале апокатагенеза, начиная с глубины 5600 м (триас) происходит полимеризация и конденсация молекул асфальтенов и их переход в нерастворимую форму – образуется кероген нового типа, а оставшаяся более лёгкая их часть идет, возможно, на структурные перераспределения внутри смол и УВ, образование газов. Это, по-видимому, доказывает, что в ходе катагенеза РОВ происходит деструкция не только керогена, но и асфальтенов и смол. Полученные автором результаты позволили проследить характер изменения гетероциклических компонентов на больших глубинах и наряду с другими исследователями поставить вопрос о массе и составе углеводородов остаточных битумоидов.

6. В работе впервые проведено сравнительное изучение состава и структурных особенностей бензольных и спиртобензольных смол нефтей разных генотипов. Показано, наличие корреляционных связей между

параметрами состава и структуры смол с физико-химическими характеристиками нефтей, составом углеводородной фракции. Выполненные исследования показывают, что изучение состава смол также может быть использовано при изучении источника и уровня катагенетической преобразованности нефтей.

7. На основе изучения состава и структуры асфальтенов предложена модель их эволюции от зарождения в диагенезе до разрушения и превращения в кероген в условиях высокого катагенеза. Выделено три стадии эволюции асфальтенов: диагенетическая – протоасфальтены, ранне-мезокатагенетическая – асфальтены, образующиеся на ранней стадии катагенеза и в главной зоне нефтеобразования и позднекатагенетическая – когда в результате потери остаточных летучих компонент и конденсации асфальтены теряют способность растворяться в органических растворителях и превращаются в нерастворимые компоненты керогена.

8. Смолы, как и асфальтены, зарождаются в диагенезе, и также являются промежуточным продуктом формирования полимерлипидного комплекса керогена в раннем катагенезе. Другая их часть является продуктом деструкции керогена и асфальтенов на высоких стадиях преобразованности ОВ. Таким образом, асфальтены и смолы при зарождении представляют собой крупные сополимеры (но с меньшей, чем у керогена молекулярной массой), на более поздних стадиях катагенеза являются продуктами деструкции, сохраняют те же различия в своем составе, что и кероген того же генезиса.

9. Опираясь на исследования В.П. Даниловой и А.Э. Конторовича, показавших наличие в составе битумоидов подземных вод (аквабитумоидов) значительных концентраций асфальтенов и смол – реальных свидетельств их первичной и вторичной миграции, проведено изучение состава и структуры асфальтенов аквабитумоидов (АБ), позволившее сделать вывод о том, что состав асфальтенов АОВ, АБ и нефтей тождественен. Таким образом, расширен перечень доказательств участия асфальтенов в первичной миграции с водой, что позволяет однозначно решать вопрос о составе первичных нефтей в залежах.

10. Выделенный автором работы комплекс показателей для выяснения генетического единства нефтей и битумоидов РОВ впервые показал, что состав и структура асфальтенов и смол могут быть использованы для установления генетических связей между нефтями и ОВ материнских толщ при определении источников генерации нефтей и прогнозе их качества.

11. Опираясь на электронный банк данных по физико-химическим свойствам нефтей и карты распределения плотности, смол, асфальтенов

по всей площади Западной Сибири (1500 проб), удалось выявить пространственные закономерности изменения состава нефтей в огромном нефтегазоносном бассейне. Построенные коллективом авторов при участии автора карты-схемы изменения физико-химических свойств нефтей в отдельных нефтегазоносных комплексах на площади Западно-Сибирского бассейна позволили выявлять районы преимущественной локализации нефтей различных фенотипов. Использование карт-схем физико-химических характеристик нефтей по отдельным нефтегазоносным комплексам позволило уточнить прогноз качества УВ флюидов.

Таким образом, исследование смолисто-асфальтеновых компонентов, являясь важным звеном в решении общей проблемы генезиса нефти, имеет большое научное и практическое значение для определения перспектив нефтегазоносности, поисков и разведки нефтяных месторождений, оценки их запасов и прогноза качества.

Перспективной дальнейшей разработки изученной автором проблемы должно быть исследование смол и асфальтенов РОВ других глубоких скважин Сибири и других регионов, что позволит разрешить важный научный спор о более поздней генерации УВ, их массе и составе.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Борисова, Л.С. Методические рекомендации по схеме изучения асфальтенов для целей диагностики нефтематеринских пород и количественной оценки перспектив нефтегазоносности / Л.С. Борисова, А.Э. Конторович // Новосибирск: СНИИГГиМС, 1991. – 28 с.

2. Конторович, А.Э. Состав асфальтенов как индикатор типа рассеянного органического вещества / А.Э. Конторович, Л.С. Борисова // Геохимия. – 1994. – № 11. – С. 1660-1667.

3. Конторович, А.Э. Состав смол рассеянного органического вещества как носитель генетической информации об исходном типе и обстановках захоронения живого вещества в осадках / А.Э. Конторович, Л.С. Борисова, Е.П. Стрехлетова // Геохимия. – 1995. – № 6. – С. 853-862.

4. Конторович, А.Э. Опорный разрез и нефтегенерационный потенциал отложений нижней юры Нюрольского осадочного суббассейна / А.Э. Конторович, В.И. Ильина, В.И. Москвин, В.Е. Андрусевич, Л.С. Борисова и др. // Геология и геофизика. – 1995. – Т. 36, № 6. – С. 110-126.

5. Борисова, Л.С. Распределение V^{+4} в асфальтенах нефтепроизводящих пород и нефтей Западной Сибири / Л.С. Борисова, Л.Г. Гилянская, В.П. Данилова и др. // Органическая геохимия

нефтепроизводящих пород Западной Сибири: материалы докладов научного совещания. – Новосибирск: ИГНГ СО РАН, **1999**. – С. 147–149.

6. Борисова, Л.С. Геохимия нефтей северных районов Среднего Приобья / **Л.С. Борисова**, А.Э. Конторович, Е.А. Фурсенко, Д.А. Дочкин // Геология и геофизика. – **2000**. – № 11. – С. 1594–1607.

7. Kontorovich, A.E. Maps of distribution of physicochemical properties of oils in West Siberia / A.E. Kontorovich **L.S. Borisova**, D.V. Kosyakov, V.O. Krasavchikov, Lapin P.S., Novikova S.H., Strehkhetova E.P. // Petroleum Industry Press. Sep. 2001, Beijing, China, **2001**, p. 103–110.

8. Конторович, А.Э. Перспективы нефтегазоносности глубокопогруженных горизонтов севера Западной Сибири (Тюменская СГ-6) / А.Э. Конторович, В.П. Данилова, А.Н. Фомин, Е.А. Костырева, **Л.С. Борисова**, В.Н. Меленевский // Известия ТПУ. Геология и разработка нефтяных и газовых месторождений – **2002**. –Т. 305. – Вып. 8. – С. 45–47.

9. Борисова, Л.С. Геохимия верхнеюрских (баженовская свита) и неокомских нефтей северного Приобья (Западная Сибирь) / **Л.С. Борисова**, В.П. Данилова, Е.А. Костырева, Е.А. Фурсенко, А.Н. Фомин, А.Э. Конторович // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – **2004**. – № 10. – С. 51–56.

10. Borisova, L. S. Forecast of the phase state of hydrocarbons in West Siberia / **L. S. Borisova**, E.A. Fursenko, A.N. Fomin //AAPG European Region Conference with GSA: abstracts. – Czech Republic, Prague, **2004**. – С.62–63.

11. Ермилов, О.М. Особенности геологического строения и разработки уникальных залежей газа Крайнего Севера Западной Сибири / О.М. Ермилов, Ю.Н. Карогодин, А.Э. Конторович, **Л.С. Борисова** и др. – Новосибирск: изд-во СО РАН, **2004**. – 225 с. (А.Э. Конторович, Л.С. Борисова, Е.А. Фурсенко, глава 1.8. Геохимия газов и нефтей аптальб-сеноманских отложений, с. 82–98).

12. Борисова, Л.С. Гетероциклические компоненты рассеянного органического вещества и нефтей Западной Сибири / **Л.С. Борисова** // Геология и геофизика. – **2004**. – №7. – С. 884 – 894.

13. Borisova, L. S. Geochemistry of heterocyclic compounds from organic matter and crude oils [CD] / **L. S. Borisova** // 32st International Geological Congress. Abstract– Italy, Florence, **2004**.

14. Фурсенко, Е.А. Роль процессов биодegradации в формировании состава нефтей и конденсатов из нижнемеловых отложений Западной Сибири / Е.А. Фурсенко, **Борисова Л.С.** // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – **2006**. – № 5-6. – С. 44-52.

15. Конторович, А.Э. Геохимия углеводородов и гетероциклических соединений битумов Гаженской зоны нефтенакопления / А.Э. Конторович, **Л.С. Борисова**, И.Д. Тимошина // Геология нефти и газа. – 2007. – №1. – С. 56–63.

16. **Borisova, L.S.** Geochemistry of Asphaltenes from Organic Matter and Oils of West Siberia / **L.S. Borisova** // The 23rd International Meeting on Organic Geochemistry, 9-14 September 2007, Torque, England, Abstracts, p. 893 – 894.

17. **Борисова, Л.С.** Геохимические особенности состава и структуры гетероциклических компонентов рассеянного органического вещества в мезо- и апокатагенезе (на примере скважины Тюменской СГ-6) / **Л.С. Борисова** // Литологические и геохимические основы прогноза нефтегазоносности - СПб: ВНИГРИ, 2008. – С. 93–98.

18. **Борисова, Л.С.** Геохимия смол рассеянного органического вещества и нефтей Западной Сибири / **Л.С. Борисова**, А.Э. Конторович // ДАН. – 2008. –Том 420. – № 3. – С. 1–3.

19. Меленевский, В.Н. Пиролитическая характеристика твёрдых битумов ряда кериты – антракосолиты / В.Н. Меленевский, **Л.С. Борисова**, И.Д. Тимошина // Геология нефти и газа. – 2008. – №2. – С. 56–63.

20. **Борисова, Л.С.** Геохимия асфальтенов нефтей Западной Сибири / **Л.С. Борисова** // Геология нефти и газа. – 2009. – №1. – С. 74–78.

21. **Борисова, Л.С.** Геохимия высокомолекулярных гетероатомных компонентов нефтей и рассеянного органического вещества Западной Сибири / **Л.С. Борисова** // Материалы Всероссийской научной конференции (11-15 октября 2010) «Успехи органической геохимии», Новосибирск: ИНГТ СО РАН, 2010, с.48 – 51.

22. Тузиков, Ф.В. Дисперсный состав коллоидных частиц в образцах тяжелых нефтей по данным малоугловой рентгеновской дифрактометрии / Ф.В. Тузиков, Ю.В. Ларичев, **Л.С. Борисова**, И.В. Кожевников , О.Н. Мартыанов // Нефтехимия. –2011. – Т. 51. – № 4. – С. 291 – 295.

23. **Борисова, Л.С.** Региональные закономерности изменения физико-химических свойств нефтей нижнего мела (берриас-готерив) Западной Сибири / **Л.С. Борисова**, Д.В. Косяков, В.О. Красавчиков, Е.А. Фурсенко // Геология нефти и газа – №8 – 2011. – С. 56 – 63.

24. **Borisova, L.S.** Geochemistry of heterocyclic components from organic matter and oils of West Siberia / **L.S. Borisova** // 25th International Meeting on Organic Geochemistry. Interlaken, 2011.

25. Антипенко, В.Р. Состав продуктов превращения высокосернистого природного асфальтита в сверхкритической воде / В.Р. Антипенко, И.В. Гончаров, Ю.В. Рокосов, **Л.С. Борисова**//

Сверхкритические флюиды. Теория и практика. – 2011. – Т. 6. – №3. – С. 15–34.

26. **Борисова, Л.С.** Введение в геохимию высокомолекулярных компонентов нефти: Учебн. пособие. / **Л.С. Борисова** // Новосибирск: НГУ, 2012. – 90 с.

27. **Borisova, L.S.** Maps of distribution of asphaltenes and resins in the Middle Jurassic oils of West Siberia / **L.S. Borisova** // 8th International Conference on Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region AAPG-2012, China, November 2-4, 2012.

28. **Borisova, L.S.** Asphaltenes from biodegraded oils of Western Siberia // Organic Geochemistry: Trends for the 21st Century / **L.S. Borisova** // Book of Abstracts of the Communications presented to the 26th International Meeting on Organic Geochemistry (Costa Adeje, Tenerife - Spain, September 15-20, 2013), Costa Adeje – 2013 – V. 1. – P.466 – 467.

29. **Борисова, Л.С.** Геохимические особенности состава и структуры смолистых компонентов нефтей Западной Сибири / **Л.С. Борисова** // Геология нефти и газа. – 2014. – №1. – С. 118–127.

30. Гишинская Л.Г. Структурные разновидности хелатов VO^{2+} в органическом веществе нефтей и битумоидов по спектрам ЭПР / Л.Г. Гишинская, **Л.С. Борисова**, Е.А. Костырева // Журнал структурной химии – 2015. – Т.56 – №3 – С. 490 – 499.

31. **Борисова, Л.С.** Геохимические особенности распределения асфальтеновых компонентов среднеюрских нефтей Западной Сибири / **Л.С. Борисова** // Материалы Международной науч. конференции Гео-Сибирь-2015 CD. – Т. 1. – С. 5–12.

32. **Борисова, Л.С.** Асфальтены – наследники генетического кода керогена / **Л.С. Борисова** // Геология нефти и газа. – 2016. – № 6. – С. 75–79.

33. **Борисова, Л.С.** Геохимия, состав и структура протоасфальтенов в органическом веществе современных озёрных осадков / **Л.С. Борисова** // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58. – № 3-4. – С. 366 – 371.

34. **Борисова, Л.С.** Влияние процессов биодеградациии на состав и строение асфальтенов нефтей Западной Сибири / **Л.С. Борисова**, Е.А. Фурсенко // Георесурсы. – 2018. – Т. 20, №4. – С. 206-216.

35. **Borisova, L.S.** The origin of asphaltenes and main trends in evolution of their composition in during lithogenesis / **L.S. Borisova** // Petroleum Chemistry. – 2019. – V 59. – № 10. – PP. 1118 – 1123.

Технический редактор Т.С. Курганова

Подписано в печать 28.11.2019
Формат 60x84/16. Бумага офсет №1. Гарнитура Таймс
Печ.л. 2,0. Тираж 140. Зак. № 186

ИНГГ СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 3

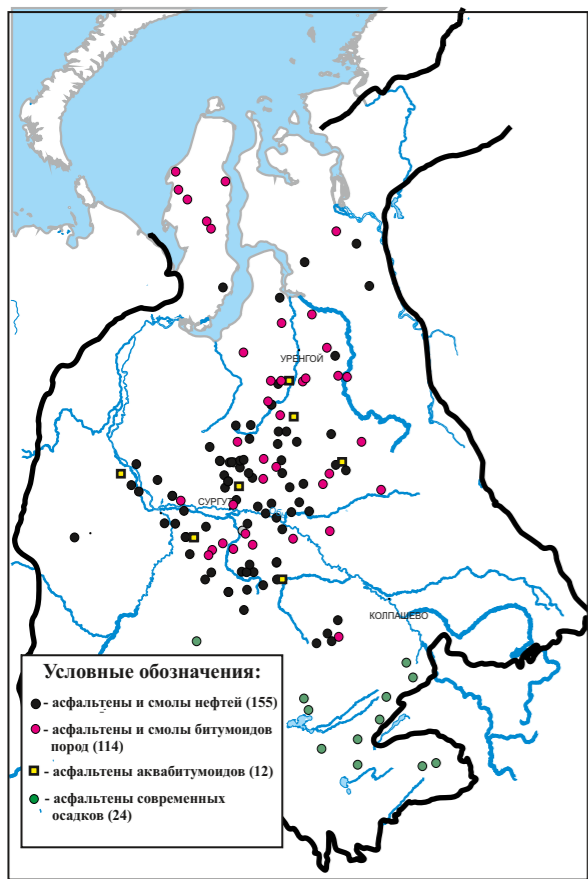


Рис.1 - Схематическая карта точек отбора проб нефтей и пород РОВ, в которых изучены асфальтены и смолы.

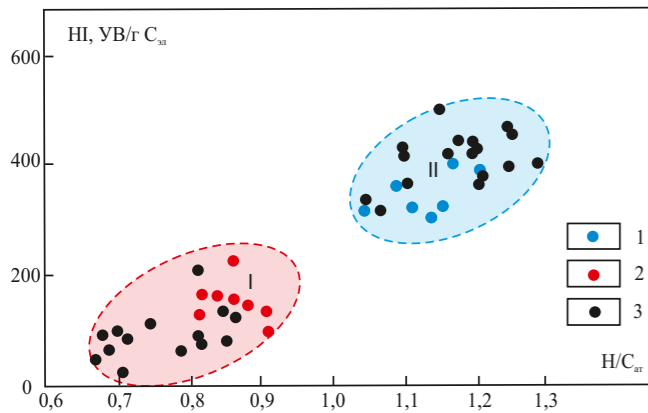


Рис. 2 - Зависимость нефтегенерационного потенциала (НГ) от $H/C_{ат}$ для асфальтенов из РОВ (1 - аквагенного, 2 - террагенного) и 3 - для керогена; I, II - поля распространения асфальтенов и керогенов

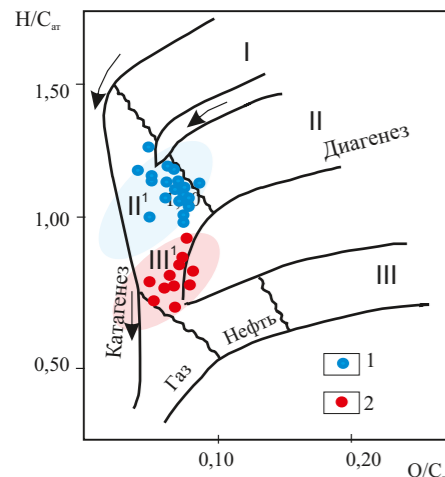


Рис. 3 - Основные типы и эволюционные кривые керогенов (I-III) и асфальтенов (II^1-III^1) (по Б.Тиссо (1981) с изменениями): 1 - асфальтены аквагенного; 2 - террагенного ОВ.

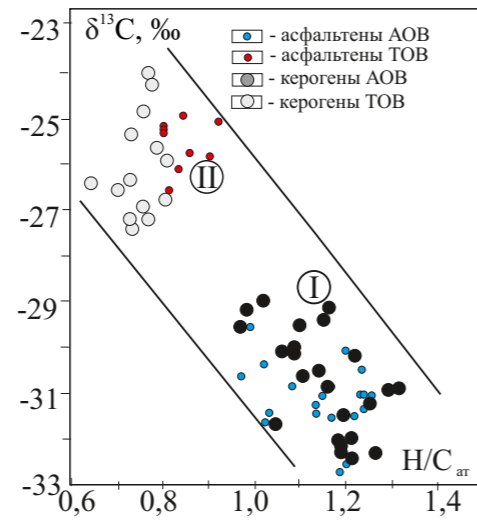


Рис. 4 - Корреляционная связь между элементарным и изотопным составами асфальтенов и керогенов.

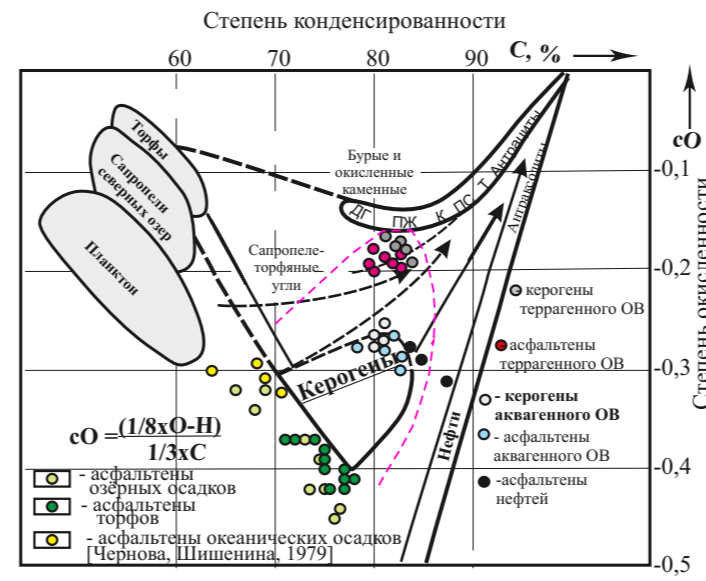


Рис. 5 - Генетические ряды молекулярной ассоциации и окисления асфальтенов и керогенов в координатах C - cO по В.С. Веселовскому (1951) с изменениями.

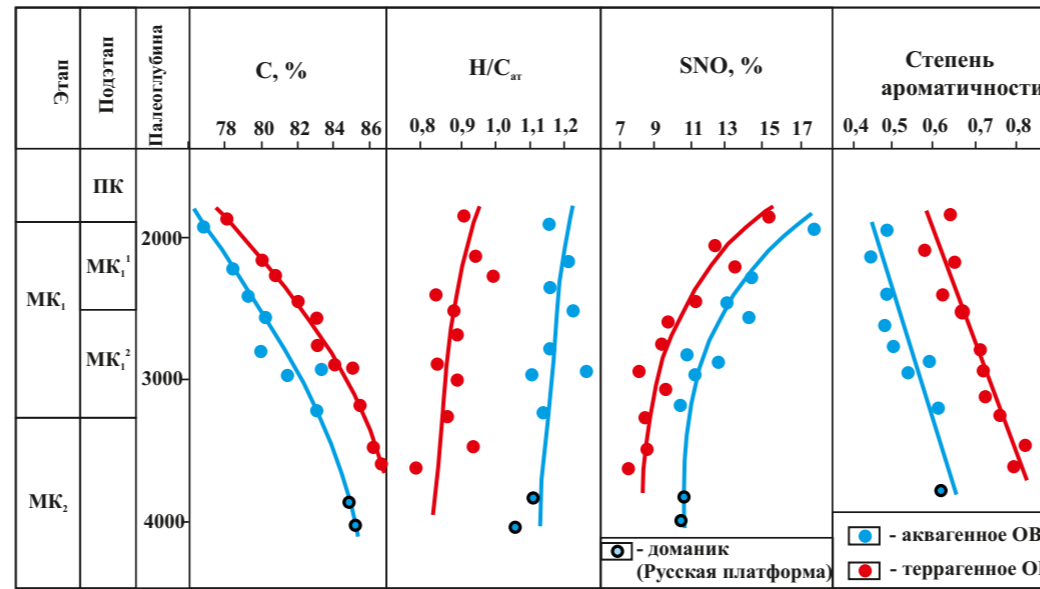


Рис. 6 - Изменение состава и структурных особенностей асфальтенов битумоидов из отложений с аквагенным и террагенным типами ОВ в зависимости от максимальной глубины погружения (средние данные).

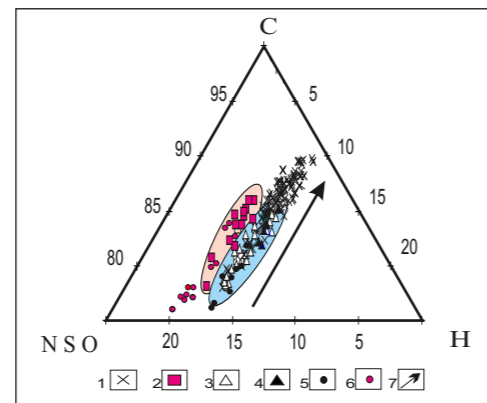


Рис. 8 - Тригонограмма элементарного состава асфальтенов и керогенов: 1 - нефти; 2-террагенное РОВ; 3 - аквагенное РОВ; 4 - аквабитумоиды; 5 - кероген типа II; 6 - кероген типа III; 7-направленность изменения состава в прогрессивном нафтидогенезе.

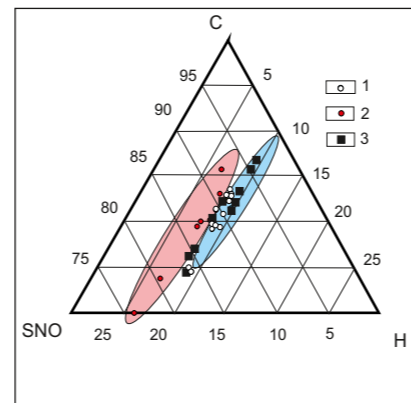


Рис. 9 - Тригонограмма элементарного состава смол: 1 - аквагенное ОВ 2 - террагенное ОВ 3 - нефти.

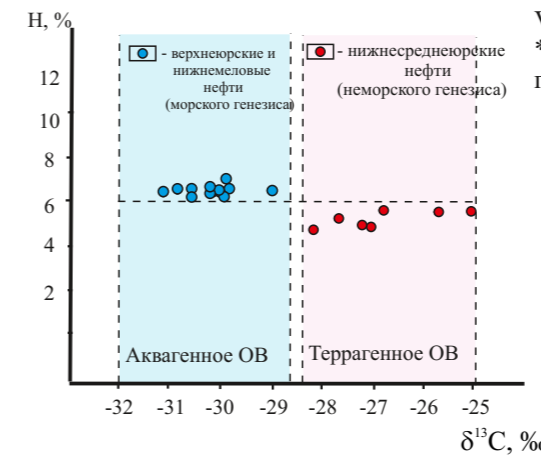


Рис. 10 - Корреляционные связи между асфальтенами РОВ и нефтями по изотопному составу углерода и содержанию водорода.

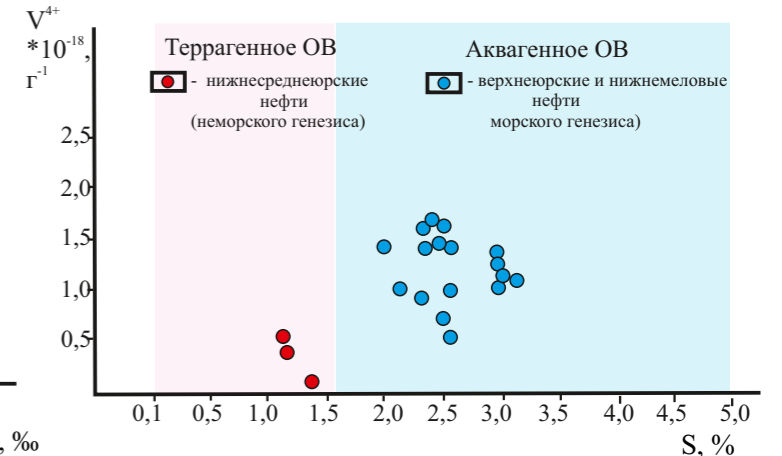
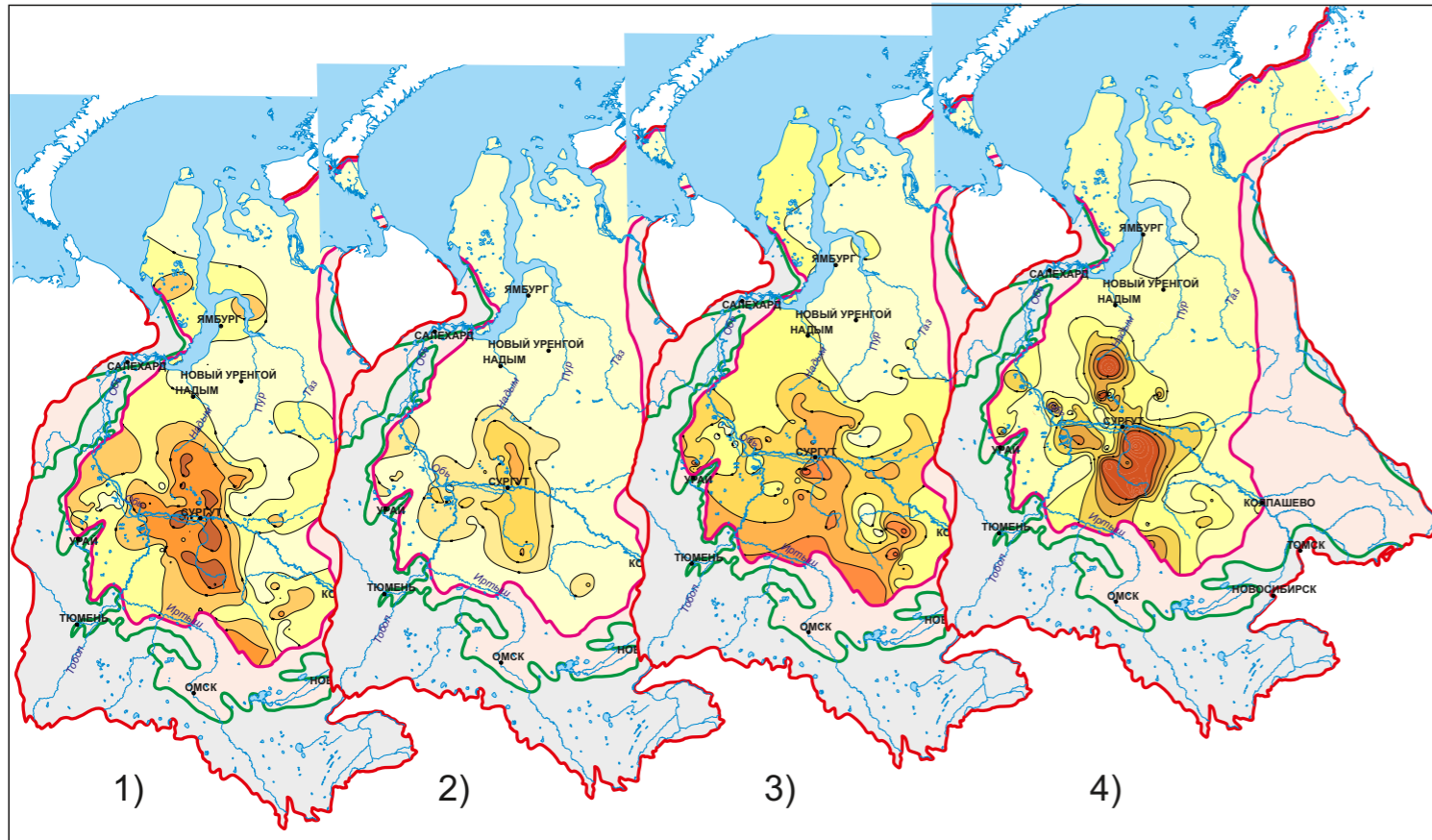


Рис. 11 - Корреляционные связи между асфальтенами РОВ и нефтями по содержанию серы и содержанию четырехвалентного ванадия в составе порфиринов.

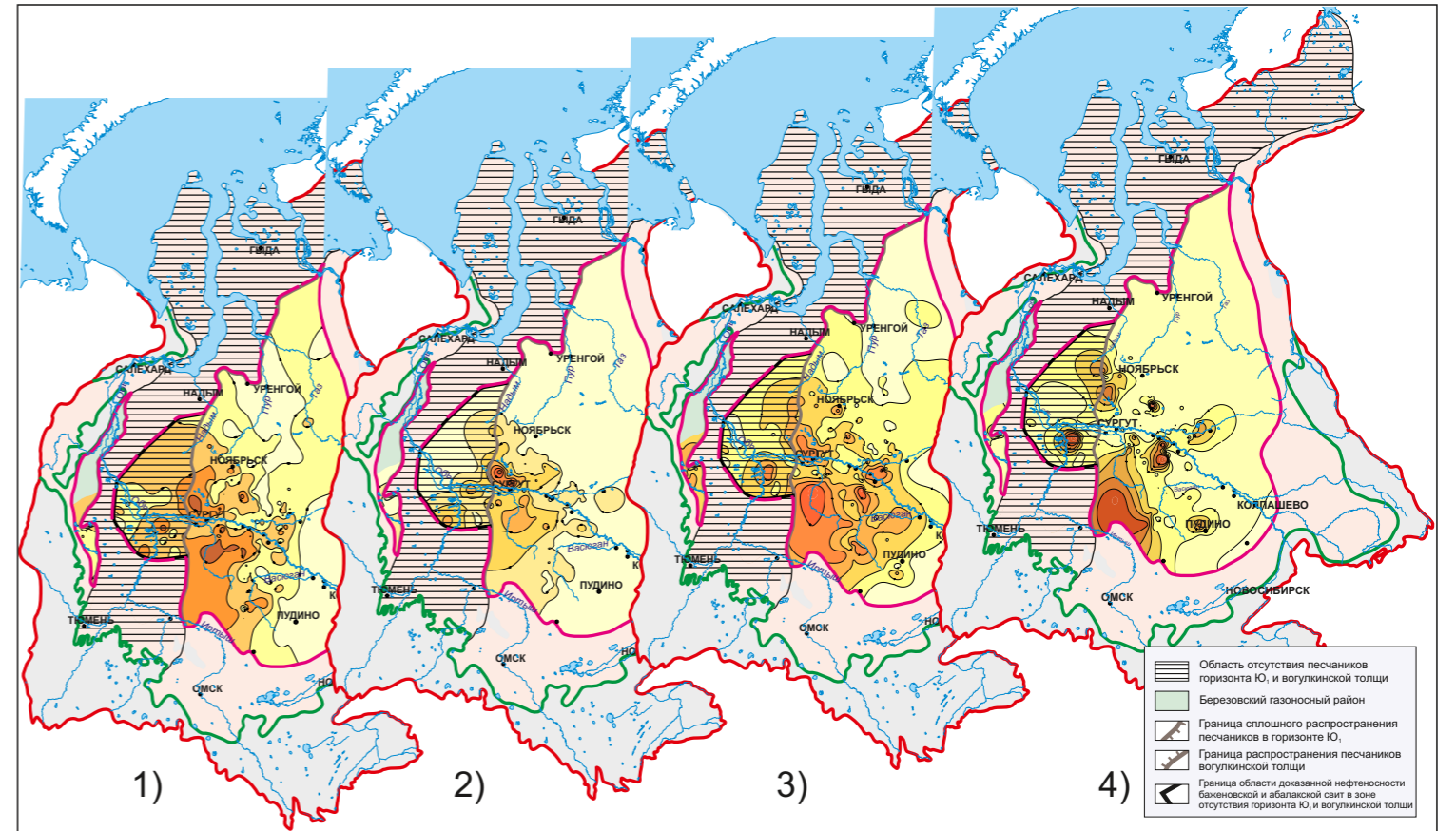
Метод анализа	Компонент	Определяемые параметры, соединения	Задачи				
			геохимические фазы: среда, диагенез	определение стадии катагенеза ОВ	определение типа ОВ	выявление корреляционных связей: материнская порода-нефть	реконструкция исходного типа нефти
элементарный анализ	асфальтены смолы	C, H, (H/C) _{ат} , S, N	●	●	●	●	●
изотопный анализ	асфальтены смолы	$\delta^{13}C$, ‰	●	●	●	●	●
спектроскопия в видимой области	асфальтены смолы	V, Ni-порфирины	●	●	●	●	●
ИК-спектроскопия	асфальтены смолы	степень ароматичности	●	●	●	●	●
ЯМР ¹³ -спектроскопия	асфальтены смолы	степень ароматичности	●	●	●	●	●
ЭПР-спектроскопия	асфальтены смолы	количество ПМЦ, СТС, V ⁴⁺ , ΔH	●	●	●	●	●
пирилиз Rock-Eval	асфальтены	УВ-потенциал	●	●	●	●	●
рентгеноструктурный анализ	асфальтены	I_{002}/I_g	●	●	●	●	●
газожидкостная хроматография	продукты аквапирилиза асфальтенов: метано-нафтеновая фракция	нормальные алканы	●	●	●	●	●
		ациклические изопреноиды	●	●	●	●	●
хроматомасс-спектроскопия	нафтено-ароматическая фракция	стераны	●	●	●	●	●
		гопаны	●	●	●	●	●
УФ-спектроскопия	индивидуальные ПАУ	трициклические терпаны	●	●	●	●	●
		ароматические стероиды	●	●	●	●	●
низкотемпературная люминесценция	индивидуальные ПАУ	полициклические ароматические УВ (ПАУ)	●	●	●	●	●
		индивидуальные ПАУ	●	●	●	●	●

Рис. 12 - Основные методы, применяемые при диагностике материнских пород и нефтей по результатам исследования асфальтенов и смол. Эффективность использования асфальтенов и смол как средства диагностики: ● - высокая; ● - умеренная; ● - низкая

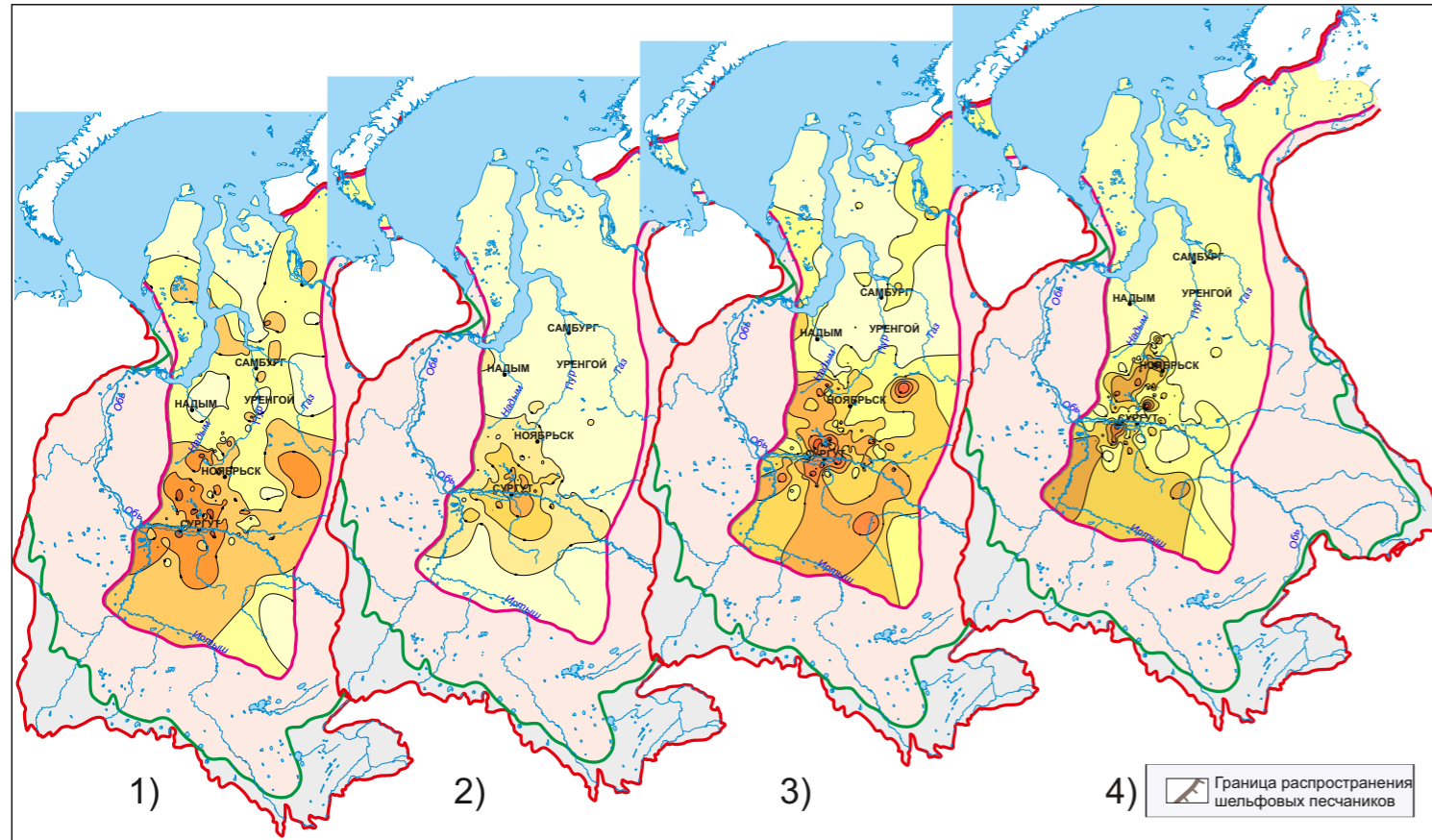
Средняя юра



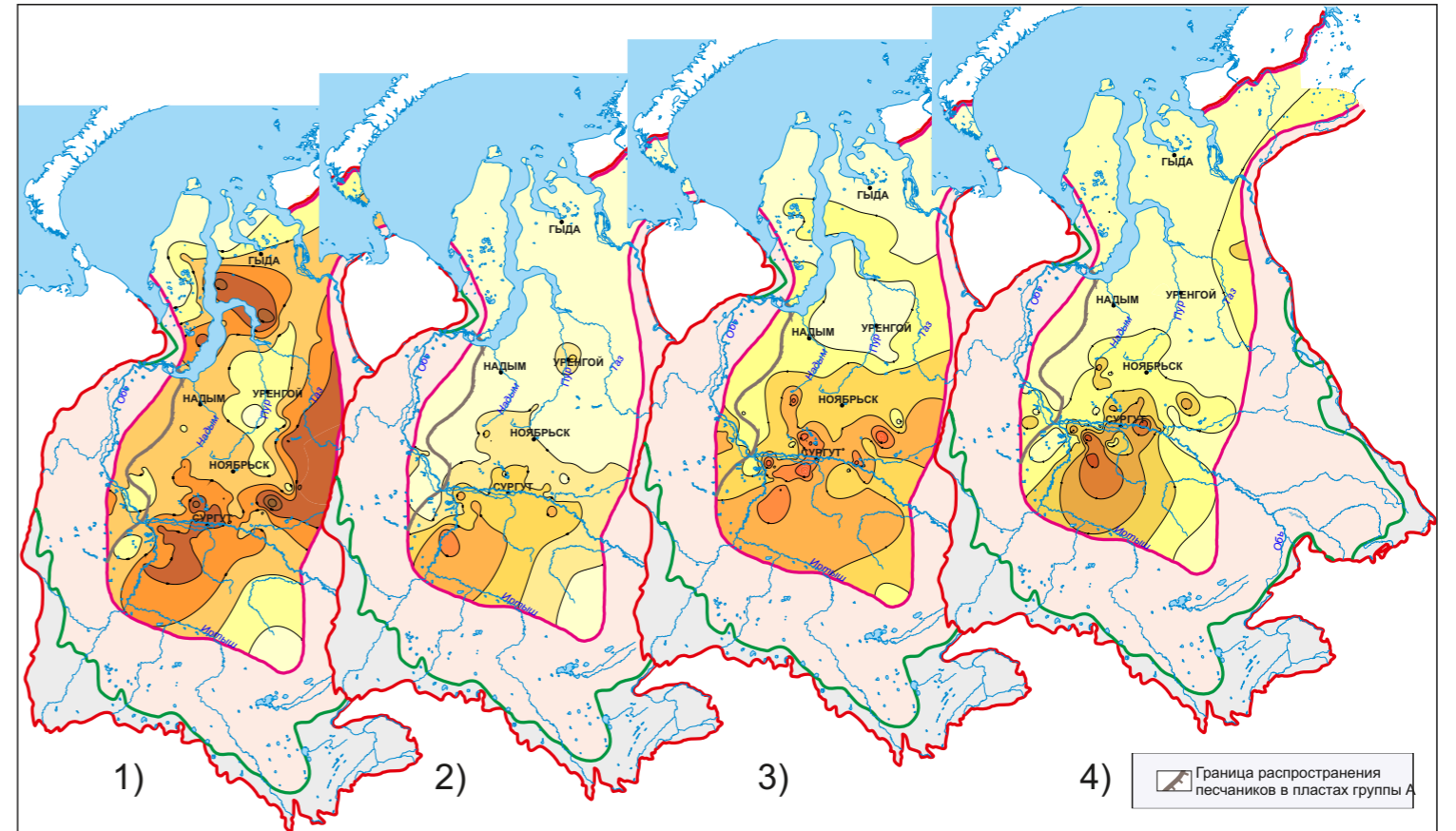
Верхняя юра



Берриас-готерив



Готерив-апт



Условные обозначения

	Граница Западно-Сибирского седиментационного бассейна		Граница перспективных для обнаружения залежей нефти и газа территорий	Шкала плотности нефтей, г/см³				Шкала содержания серы в нефтях, %				Шкала содержания смол в нефтях, %				Шкала содержания асфальтенов в нефтях, %			
	Граница распространения отложений		Зона отсутствия отложений в осадочном бассейне		< 0.83		0.87 - 0.89		< 0.5		2.0 - 2.5		< 3		7 - 9		< 1		3 - 4
					0.83 - 0.85		> 0.89		0.5 - 1.0		2.5 - 3.0		3 - 5		9 - 11		1 - 2		4 - 5
					0.85 - 0.87				1.0 - 1.5		> 3.0		5 - 7		> 11		2 - 3		> 5
									1.5 - 2.0										

Рис. 7 - Физико-химические свойства нефтей из различного возраста вмещающих отложений (Западная Сибирь): 1) плотность; 2) содержание серы; 3) содержание смол; 4) содержание асфальтенов.