

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕФТЕГАЗОВОЙ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ ИМ. А.А. ТРОФИМУКА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Научный консультант:
д.г.-м.н., академик РАН
А.Э. Конторович

НОВОСИБИРСК – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПО ХИМИИ И ГЕОХИМИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЕЙ И РОВ	13
1.1. Обзор исследований по химическому строению смол и асфальтенов.....	13
1.2. Обзор исследований по геохимии гетероциклических соединений	26
Глава 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ	38
2.1. Материал исследования	38
2.2. Методика исследования	60
Глава 3. ОСНОВНЫЕ НЕФТЕМАТЕРИНСКИЕ ФОРМАЦИИ, ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НЕФТЕЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ.....	81
3.1. Основные нефтематеринские формации	81
3.2. Типы нефтей Западной Сибири.....	100
Глава 4. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АСФАЛЬТЕНОВ И СМОЛ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ИСКОПАЕМЫХ ОСАДКОВ	120
4.1. Геохимические особенности состава и строения асфальтенов РОВ	120
4.1.1. РОВ террагенной природы	120
4.1.2. РОВ аквагенной природы	135
4.2. Геохимические особенности состава и строения смолистых компонентов ископаемых осадков	153
Глава 5. СОСТАВ АСФАЛЬТЕНОВ И СМОЛ КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ НЕФТЕПРОИЗВОДЯЩИХ ПОРОД.....	163
5.1. Критерии диагностики типа ОВ по данным изучения асфальтенов и смол	163
5.2. Критерии стадий катагенеза по данным изучения асфальтенов и смол	180

5.2.1. Геохимические особенности состава и строения гетероциклических компонентов РОВ в диагенезе	180
5.2.2. Особенности состава и структуры смолисто-асфальтовых компонентов РОВ в мезокатагенезе	197
5.2.3. Особенности состава и структуры смолисто-асфальтовых компонентов РОВ в апокатагенезе (на примере Тюменской сверхглубокой скважины).....	204
Глава 6. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ (АСФАЛЬТЕНОВ И СМОЛ) НЕФТЕЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ	237
6.1. Региональные закономерности изменения физико-химических свойств нефтей	237
6.2. Закономерности изменения состава и структуры асфальтенов нефтей.....	261
6.3. Закономерности изменения состава и структуры смол нефтей.....	320
Глава 7. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ОСАДОЧНО-МИГРАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ НАФТИДОГЕНЕЗА	344
7.1. Общие и специфические черты гетероциклических компонентов РОВ и нефтей. Генетические связи в ряду: асфальтены и смолы РОВ – асфальтены и смолы нефтей	344
7.2. Источники западносибирских нефтей	358
7.3. Происхождение асфальтенов и основные тенденции эволюции их состава в литогенезе	363
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	369
Литература	374

ВВЕДЕНИЕ

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 углеводородов нефти, в первую очередь углеводородов-биомаркёров, наследующих в значительной степени углеродный скелет и стереохимию от липидов живого вещества. Исследования на том же уровне геохимии углеводородных 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-асфальтеновых компонентов битумоидов в их составе.

2. Выявить геохимические особенности формирования смолисто-асфальтеновых 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-асфальтеновых 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 нефтепроиз-

водящих 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 ИНГГ 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 ИНГГ 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 нефтидогенеза осадочных бассейнов Сибири как инструмент количественной оценки перспектив их нефтегазоносности и прогноза крупных и уникальных месторождений углеводородов», «Нефтидогенез 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 нефтидогенеза 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 нефтидов» (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. Гилинской, 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 пиролизических 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.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПО ХИМИИ И ГЕОХИМИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЕЙ И РОВ

1.1. Обзор исследований по химическому строению смол и асфальтенов

В настоящее время, несмотря на возрастающий объем исследований в области органической геохимии, гетеросодержащие соединения нафтидов и рассеянного органического вещества (РОВ) остаются менее изученными компонентами, чем углеводороды (УВ). Вместе с тем, наряду с углеводородами, они являются носителями важной генетической информации о таких природных системах, как нефть, рассеянное органическое вещество, битумы.

Необходимость детального изучения состава и структуры гетероциклических соединений была ясна специалистам в области химии, геохимии нефти ещё в 40-50-х годах прошлого столетия. Исследователи понимали, что асфальтены весьма отличны от других компонентов нефти не только химическим составом и строением, а главное – коллоидностью. И поскольку они тесно связаны со всеми нефтяными компонентами, то по характеру коллоидных систем должны существенно влиять на физические и химические свойства нефтей. По мнению Р. Виннифорда [Winniford, 1953], коллоидные фракции имеют тенденцию к концентрации на поверхности между водонефтяными фазами и играют важную роль при многофазном потоке нефти и воды через пористые породы, что не может не сказаться на процессах миграции и аккумуляции нефти.

Впервые детальное исследование коллоидно-химических свойств асфальтовых битумов было проведено Ф. Нелленштейном [Nellensteyn, 1931]. В его модели асфальтового битума углеродные ядра с ненасыщенными полициклическими углеводородами со значительным содержанием серы и кислорода образуют мицеллы, а маслянистые составляющие – среду этих коллоидных систем. И. Пфейфер и Р. Сааль [Pfeiffer, Saal, 1940] также полагали, что асфальтовый битум, будучи коллоидной системой, состоит из мицелл с асфальтенами в ядре; при этом смолы могут быть адсорбированы или абсорбированы на поверхности, либо

внутри асфальтенов. И. Витерспун и Р. Виннифорд (1970) предложили механизм образования коллоидных частиц асфальтенов, согласно которому пачечные образования асфальтенов взаимодействуют между собой и формируют мицеллы, а смолы из дисперсионной среды могут включаться в ароматические слои асфальтенов в мицелле. С.Р.Сергиенко (1959) выдвинул концепцию образования нефтяных ассоциатов по принципу «виноградной грозди». Однако она не нашла ни экспериментального, ни теоретического подтверждения. Собственно, коллоидные свойства нефтяных дисперсных систем и склонность асфальтенов к ассоциированию не вызывали дискуссии, а вопросы строения ассоциатов (мицелл, агрегатов, макромолекул), природа и механизм их образования остро дискутировались в научной литературе и не решены в полной мере и в настоящее время [Унгер, 1995; Yen et al, 1994, 2000; Mullins et al., 2007; Ганеева, 2011, 2012 и др.].

Для моделирования сложных процессов образования нефтей необходимы знания состава и структуры гетероциклических соединений на молекулярном уровне, как в нефтях, так и в РОВ. Слабая изученность неуглеводородных составляющих по сравнению с углеводородной частью, с одной стороны, объясняется сложностью состава и нестабильностью, а с другой – недостаточностью надежных методов их исследования. К концу 70-х годов имеющаяся информация о составе и структуре асфальтенов и смол была обобщена С. Р.Сергиенко и др. (1979) в первой в нашей стране крупной монографии по этому вопросу. В последующие годы вышли в свет обобщающие работы В.Ф. Камьянова и др. [Камьянов и др., 1983; Камьянов 1992 и др.], Дж. Спейта и Ю.В. Поконовой [Спейт, Поконова, 1982; Поконова, 2004], Т. Йена и Г. Чиленгаряна [Chilingarian, 1994; Yen et al., 2000]. В монографии О. Малинса и др., [Mullins et al., 2007] особое внимание уделено асфальтенам, как наименее изученным из компонентов нефти.

Прогресс в изучении химического строения компонентов высокомолекулярных соединений нефтей и РОВ в 60–90-е годы прошлого столетия был связан, в первую очередь, с развитием новых инструментальных физико-химических методов анализа. Широкое распространение получили спектроскопия в инфракрасной

(ИКС), видимой и ультрафиолетовой области, ядерный магнитный резонанс высокого разрешения (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), высокотемпературная хромато-масспектрометрия, пиролиз.

Обширный экспериментальный материал по изучению высокомолекулярных соединений нефтей и битумов на основе применения ИК-спектроскопии был собран в нашей стране Е.А. Глебовской (1956, 1958, 1971, 1979), И.А.Шакс и Е.М. Файзуллиной (1974), Г.Ф. Григорьевой и др. (1970), Т.А. Ботневой и др. (1977), Л.Ф.Липницкой (1973) и С.Н. Белецкой (1985), а за рубежом – Т. Йеном и Дж. Эрдманом [Yen, Erdman, 1962; Erdman, 1967; Yen, 1979 и др.]. Этот цикл работ показал преобладание в структуре смол и асфальтенов ароматических соединений и серу- и кислородсодержащих фрагментов. Позднее в асфальтенах были обнаружены такие функциональные кислородсодержащие группировки, как альдегидные, карбоксильные, карбонильные, гидроксильные и эфирные [Посадов, Поконова, 1977а]. Д.И.Дроботом с соавторами (1973) сделана попытка изучения смол нефтей с использованием ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Детальное исследование смолистых компонентов по данным элементного анализа и величине относительной интенсивности характеристических ИК-полос поглощения провели Р.А. Архангельская (1975) и Т.А.Азанова и др. (1975). Сравнительное изучение методом ИК-спектроскопии состава смол и асфальтенов нефтей и битумоидов одновозрастных отложений провели авторы работ [Бронфин, 1971; Ермакова, 1980; Свинтицких и др., 1980; Конторович, Борисова, 1989а, 1989б, 1994а; Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б и др.]. В связи с проблемой рационального использования тяжелых остатков переработки нефти, химическое строение асфальтенов изучал Р.З. Магарил (1975). Систематический цикл работ Т.Йена, Дж. Эрдмана и Дж. Чилингаряна [Эрдман, 1967; Yen, 1979; Yen, Chilingarian, 2000 и др.] позволил показать, что структура нефтяных асфальтенов несколько иного типа, чем, например, угольных.

Первые работы по применению ядерного магнитного резонанса высокого разрешения на протонах (ЯМР ^1H) относятся к концу пятидесятих годов. Р.Вильямс (1958) при изучении асфальтенов и смол западных районов Техаса получил

сведения о количестве ароматического водорода и водорода, примыкающего к ароматическим кольцам. Затем Р.Гарднер и др. [Gardner et al., 1959] применили этот метод при изучении структур целого ряда фракций из битума и на основе данных ЯМР-спектроскопии построили модели высокомолекулярных соединений нефти, близкие к гипотетическим формулам фрагментов молекул асфальтенов, впоследствии предложенным С.П.Сергиенко и др. (1979). Р.Виннифорд и М. Берзон [Winniford, Bersohn, 1962] предложили схемы возможных структур для асфальтенов из нефтей Венесуэлы и долины Сан-Жоакин, а также для асфальтенов, полученных термическим крекингом. Асфальтены и родственные им вещества исследовал М.Бестужев (1967). Изучение состава и строения тяжелых фракций атаскских битумов с помощью ЯМР провел И.Спейт [Speight, 1970, 1971a, 1971b, 1972]. В последующие годы исследователи в нашей стране и за рубежом успешно применяли метод ЯМР для изучения структуры асфальтеновых компонентов в нефтях и РОВ [Филимонова и др., 1976; Камьянов и др., 1978; Шебор и др., 1981; Попов, 1982; Посадов и др., 1985; Смирнов, Крапивин, 1985a; Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Конторович, Борисова, 1989aб; Конторович и др., 1995б; Speight, Long, 1979; Gupta et al., 1986; Jenisch-Anton et al., 2000 и др.]. Р.С.Кашаев (2000) исследовал зависимость параметров протонной релаксации от вязкости нефтей, концентрации асфальтенов и смол. На основе полученных экспериментальных данных им была предложена молекулярно-динамическая модель структуры смолисто-асфальтеновой части нефти. Анализ данных, полученных с помощью протонного магнитного резонанса, показал, что при изучении таких высококонденсированных структур, какими являются асфальтены и смолы, этот метод недостаточно эффективен. К. Масуда и др. (1996) при использовании высоко температурной ЯМР-спектроскопии получили количественное разделение протонированных и внешних и внутренних четвертичных атомов С в ароматических соединениях асфальтенов. Авторами работы [Masuda et al., 1996] сделано заключение, что усредненная молекула асфальтенов содержит ароматические структуры типа фенантрена и пирена. С появлением метода ЯМР на изотопах ^{13}C стало возможным получение распределения ароматического и алифатического углерода по

различным типам связей, что весьма важно при изучении таких сложных органических смесей, каковыми являются смолы и асфальтены [Friedel, Petrosky, 1966; Яшина и др., 1979; Смирнов М., Смирнов Б., 1985б и др.]. Впервые Р.Фридел и В.Петроски применили метод ЯМР ^{13}C для определения отношения ароматического углерода к не ароматическому в компонентах угля и нефти [Friedel, Petrosky, 1966]. Д.Д.Клаттер использовал для изучения высокомолекулярных соединений комплекс методов ЯМР (^1H и ^{13}C) [Clutter et al., 1972]. Созданные им методики дают прямо и точно величину ароматичности, а также серию параметров или «индексов» средней молекулы. При изучении структуры и состава асфальтенов нефтей Советского месторождения Т.А.Филимонова и др. (1976) применили комплекс спектральных методов и, в том числе, радиоспектральных (ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C). Авторы работы Арток и др. (1999) исследовали химическую структуру нерастворимых в пентане асфальтенов, извлеченных из вакуумных остатков смеси арабских сырых нефтей, с использованием методов масс-спектрометрии, ЯМР $\{^1\text{H} / \{^{13}\text{C}\}$. Они установили, что среднее число конденсированных ароматических колец в структурных единицах 4-5, а относительно крупные полициклические единицы имеют между собой прочные связи.

Использование результатов радиоспектральных методов ядерного резонанса (ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C) в сочетании с данными по элементному составу и молекулярной массе позволило И.Спейту [Speight, 1972], В.Ф.Камьянову с сотрудниками [Максютин, Камьянов, Аксенов, 1982; Бейко, Камьянов и др., 1988; Головкин и др., 2010], Т.А. Филимоновой и др. (1976), А.Э.Конторовичу и др. [Конторович и др., 1987] и Л.В. Горбуновой (1990) определить основные параметры «средней молекулы» асфальтенов и смол. В некоторых исследованиях для установления химического строения основного ядра молекул создаются схемы интегрального структурного анализа (ИСА), которые позволяют на основании экспериментальных данных, определяемых с достаточной достоверностью, составлять «гипотетическую» модель сложных органических молекул. Причём, методические способы проведения ИСА отличаются как набором параметров, так и алгоритмом расчёта: В.Ф.Камьянов и др. [Камьянов и др., 1978; Максютин, Камьянов и др., 1982;

Бейко, Камьянов и др., 1988; Камьянов, 1990; Головки, Камьянов и др., 2010], О.И.Попов [Попов, 1982], И.А. Посадов и др. [Посадов, Поконова, 1977], В.Д. Огородников и др. [Огородников и др., 1983], Д.Ф. Кушнарев и др. [Кушнарев и др., 1989].

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) стал использоваться для изучения нефтей практически через десять лет после его открытия советским физиком Е.К.Завойским. Парамагнетизм углей был открыт в 1956 году Н.С.Гарифьяновым и Б.М.Козыревым [Гарифьянов, Козырев, 1956], а в 1958 году Г.Гутовский и др. обнаружили, что в нефтях ЭПР обусловлен высокомолекулярными фракциями. Авторы работы [Gutovsky et al., 1958] показали, что этот резонанс свойственен асфальтовым коллоидным частицам. Все последующие работы по ЭПР нефтяных асфальтенов ставили своей задачей выяснение структуры асфальтенов [Яценко и др., 1964; Гишинская, 2008 и др.] и установление количественных связей между данными ЭПР и содержанием асфальтенов в нефти [Вдовыкин и др., 1967; Баженов и др., 1969]. В работе [Конторович и др., 1973] исследована динамика изменения состава рассеянного и концентрированного террагенного ОВ методом ЭПР. При изучении асфальтенов и смол РОВ аквагенной и террагенной природы в работах А.Э.Конторовича и Л.С. Борисовой [Конторович, Борисова, 1989а; Конторович, Борисова, 1989б; Конторович, Борисова, 1994а; Борисова, 2004] было определено, что количество парамагнитных центров в значительной степени определяется типом исходного РОВ.

П.П. Сивиролов и др. (1987) провели изучение парамагнитных свойств нефтяных смол. В работе С.Е.Чуткерашвили (1972) было обнаружено изменение параметров сигнала ЭПР не только от количества высокомолекулярных соединений, но и от их структурных особенностей. Автором этих работ был сделан вывод, что в геохимических исследованиях метод ЭПР может использоваться для установления степени преобразованности ОВ. При изучении структуры асфальтенов методом ЭПР авторы работы [Данильян и др., 1986] приходят к заключению, что надмолекулярные образования асфальтенов в нефтяных дисперсных системах существуют вследствие большой энергии взаимодействия парамагнитных молекул

друг с другом и с диамагнитными молекулами дисперсной среды. Изучению природы коллоидных парамагнитных молекул смол и асфальтенов комплексом методов и, в первую очередь, с помощью ЭПР-спектроскопии посвящена крупная монография Ф.Г. Унгера и Л.Н. Андреевой (1995).

Кроме свободнорадикального сигнала в асфальтенах и смолах О'Рейли [O'Relly, 1959] ещё в 1959 году обнаружил сигнал со сверхтонкой структурой, обусловленный присутствием в них парамагнитного иона ванадия V^{4+} . Впоследствии рядом исследователей: А.Э.Конторовичем и Л.С.Борисовой [Конторович и др., 1987; Конторович, Борисова, 1989а.; Конторович, Борисова, 1994; Борисова и др., 1999; Борисова, Конторович, 2008а; Борисова, 2009а, Борисова, 2012], С.Р. Сергиенко и др. [Сергиенко и др., 1979], И. А. Посадовым и др. (1977а), Л.Г. Гилинской (2008) было показано, что сигнал парамагнитного ванадия характерен для асфальтенов ОВ и нефтей морского происхождения и обусловлен наличием входящих в состав карбоциклических пластин асфальтенов и смол ванадиловых порфириновых комплексов. Это открытие впоследствии сыграло важную роль при выяснении особенностей геохимии гетероциклических компонентов и нефтидогенеза в целом. Содержание парамагнитного ванадия в асфальтенах и смолах органического вещества морской природы находится в прямой зависимости с концентрацией ванадилпорфириновых комплексов, определенных методом спектроскопии в видимой области [Колганова, Конторович, 1966; Серебренникова, 1984 и др.]. Якубов М.Р. и др. (1999), Ф.Г. Унгер и Л.Н. Андреева (1995) установили тенденцию к обратной зависимости концентрации парамагнитных центров в асфальтенах от содержания в них ванадиевых комплексов. Э.М.Галимовым с сотрудниками при изучении нефтей обнаружено, что никельпорфирины находятся в составе масел и бензольных смол, а в спиртобензольных смолах и асфальтенах они отсутствуют [Галимов, 1990]. Изучению геохимии порфиринов посвящены работы О.А. Радченко и Л.С. Шешиной (1955), М.М. Колгановой (1968), Т.В. Белоконь (1979), В.Р.Антипенко и др. [Антипенко и др., 1979], О.В. Серебренниковой (1984 и др.), Е.В. Гулая (2002) и других исследователей. В работе Э.М. Галимова

и Л.А. Кодиной (1982) прослежена эволюция строения тетрапиррольных соединений от современных осадков до органического вещества поздних стадий преобразованности: медные порфириновые комплексы замещаются никелевыми и ещё на более поздних стадиях VO-порфиринами. Интересные исследования по связи серы, смол, асфальтенов с содержанием ванадия (ванадилпорфиринов) и никеля провели авторы работы [Галимов и др., 1999]. И.Д.Полякова в работе [Полякова, 1996а] детально изучила гетеросоединения, выполняющие роль главных концентраторов металлов в битумоидах, нефтях и битумах. Для каждого этапа нефтидогенеза показано соотношение между органическими и металлическими продуктами и разработана принципиальная схема нефтидогенеза и сопутствующего металлонакопления.

Кроме того, из литературы известно, что ион V^{4+} в асфальтенах может быть и не связан с их химической структурой, а входить в виде "свободного" иона во внутренние дефекты молекулярных слоёв или в межслоевые пустоты [Сергиенко и др., 1979; Посадов и др., 1976; Speight, 2004 и др.]. Сверхтонкая структура сигналов ЭПР в этом случае отлична [Гилинская, 2008; Гилинская, Борисова Костырева, 2015].

Данные по изотопному составу углерода при изучении асфальтенов использовали в своих исследованиях А.Э.Конторович и др. (1985а), Т.А Ботнева (1970), В.С. Вышемирский (1973), Э.М.Галимов и др. [Галимов, Кодина, 1982; Галимов, Фрик, 1985]. Позднее А.Э.Конторович и Л.С. Борисова показали, что различия в изотопном составе углерода асфальтенов рассеянного органического вещества разной генетической природы аналогичны закономерностям, установленным для керогена – асфальтены РОВ террагенной природы имеют более тяжелый изотопный состав углерода [Конторович, Борисова, 1988в; Конторович, Борисова, 1989а.; Конторович, Борисова, 1989б; Борисова, 2004 и др.] по сравнению с асфальтенами и керогенами баженовского горизонта Западной Сибири и доманика Восточно-Европейской платформы. Важность использования изотопии в геохимии подтвердил и сравнительный анализ ОВ и нефтей этих двух бассейнов – авторы работы [Бушнев и др., 2018] предположили присутствие в географически

удаленных, но заведомо морских толщах, специфической биоты, обусловившей генетически значимый изотопный признак.

Значительному расширению и углублению представлений о строении асфальтенов способствовало применение рентгеноструктурного анализа. Ещё в 50-х годах прошлого столетия К. Алексанианом и М. Луи [Alexanian, Louis, 1950] было показано, что природные асфальтены, свободные от растворяющего действия смолистых компонентов, обнаруживают признаки кристаллического строения и незначительные признаки цепной ориентации. Несколько позже Т. Йен и др. (1961) показали, что дифракционный структурный анализ смесей полиэтилена и сажи позволяет воспроизвести общую картину рентгеновских снимков асфальтенов. Дифракционные полосы, полученные от графитоподобных структур и неупорядоченных алифатических и алициклических группировок, в дальнейшем рядом исследователей были разделены, что позволило им определить основные надмолекулярные параметры нефтяных асфальтенов: размеры ароматических слоёв, их количество, расстояние между ароматическими слоями и между звеньями в насыщенных структурах, размеры кристаллита [Pollack, Yen, 1970; Посадов и др., 1974а, б; Умнова, Успенский, 1977; Саидходжаев, 1979; Борисова, 1981; Спейт, Поконова, 1982; Камьянов и др., 1983; Надиров и др., 1992]. Выполненные работы по рентгеноструктурным исследованиям нефтяных асфальтенов показали, что последние обладают весьма несовершенной кристаллоподобной организацией. Всестороннее исследование структуры асфальтенов И.А. Посадовым и др. (1974а, 1977а) показали отсутствие у асфальтенов организованной гексагональной структуры. Структуру более примитивную, чем турбостратная, авторы [Посадов и др., 1974а; Посадов, Поконова 1977а] назвали «протурбостратной». В работах Ю.М. Королева и др. [Королев, 1985; Королев, Америк, 1993] показано, что основной составляющей асфальтенов и смол по мнению этих авторов является полинафтенная фаза Н(ф), концентрация графитоподобной фазы Г(ф) растёт от смол к асфальтенам. Соотношения Н(ф) и Г(ф) в разных фракциях смол и асфальтенах находятся в определенных количественных соотношениях, значения которых

практически не меняются ни от возраста, ни от глубины залегания нефтей. В парафинистом типе нефтей и их асфальтенах присутствуют твердые парафины нормального строения, ромбической сингонии [Королев, Америк, 1993]. Н.К.Надиоровым с соавторами (1992) с использованием комплекса физических методов, и в том числе рентгеноструктурного, удалось показать общность состава и строения и теснейшее генетическое единство компонентов природных битумов и нефтей, особенно нефтей нафтенового типа. В своей монографии по изучению коллоидной природы высокомолекулярных соединений Ф.Г.Унгер и Л.Н.Андреева (1995) показали, что лишь 6% объема асфальтенов имеют пачечную структуру.

Дополнительную информацию о размерах асфальтеновых частиц дало применение электронной микроскопии. В работах [Dikie et al., 1969; Hirsch, Altgelt, 1970] при определении размеров асфальтенов в растворах обнаружено, что «средний размер этих частиц проявляет тенденцию к уменьшению по мере старения нефти». Интересно также выдвинутое И. Дики и др. (1969) предположение о том, что размер асфальтеновых частиц находится в сильной зависимости от содержания ванадия. Х. Ванг и др. [Wang et al., 2009], изучая макромолекулярную организацию асфальтенов методом спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеноструктурным методом и с помощью высокоразрешающего электронного микроскопа пришли к выводу, что она представлена монодисперсными сферами, почти полностью состоящими из графитовых структур диаметром от 300 до 400 нм. К.Дж. А. Брегаду и др. (2001), исследуя асфальтены в продуктах переработки нефти мексиканских заводов, наблюдали частицы размеров 10-30 мкм нерегулярной формы с высоким содержанием S и Si, а также с существенными концентрациями Mg, Cl, K и Fe. Н.К.Надиоров и др. (1984), используя метод Коултера, определили, что преобладающую долю объема частиц в разбавленных растворах асфальтенов составляют агрегаты размером 2-12 мкм, в смолах – частицы тех же размеров, но в меньших количествах. Динг Фу-Чен и др. (2001) на основе закона А.Эйнштейна разработали метод расчёта макроразмеров коллоидных частиц по относительной вязкости растворов асфальтенов в органических растворителях

(бензол, толуол, гидрофуран) и показали, что размеры коллоидных частиц составляют 8-11 нм. Методом рассеяния рентгеновского излучения под малыми углами установлено [Fenistein, Barre, 2000 и др.], что коллоидная структура асфальтенов состоит из набора частиц квазисферической формы. Авторы работы [Тузиков и др., 2011] определили, что асфальтены в сырых нефтях образуют агрегированные частицы с размерами до 8 нм. Сравнительное исследование методом малоуглового рентгеновского рассеяния модельных разбавленных растворов асфальтенов в толуоле показало, что большая часть асфальтенов ($\approx 94\%$) находится в жидкости в виде индивидуальных молекул с размерами 0,4-1,2 нм и лишь незначительная часть ($\approx 6\%$) присутствует в виде агрегатов больших размеров [Тузиков и др., 2011].

Вопросам механизма формирования асфальтеновых макромолекулярных структур посвящено значительное число работ. Склонность асфальтеновых молекул к агрегированию затрудняет определение их размеров. В последние годы с использованием двойных растворителей (толуол – н-гептан, толуол – н-пентан и др.) авторам работы [Spiecker, Gawrys, Kilpatrick, 2003] удалось доказать существование в асфальтенах молекулярных структур двух типов – «континент» и «архипелаг». Первые характеризуются ярко выраженным поликонденсированным ароматическим ядром, бедным алкильным замещением, и склонны к агрегированию через образование стегинговых структур. Вторые, напротив, характеризуются «размазанным» ядром и богатым алкильным замещением, затрудняющими их агрегирование [Ганеева, Юсупов, Романов, 2011; Ганеева, 2012].

Ещё в 70-х годах прошлого столетия в литературе появляется ряд работ, где авторы пытались получить дополнительную информацию о структуре смол и асфальтенов путем изучения продуктов их разложения. К методам расщепления макромолекул на осколки, поддающихся идентификации, но хранящих информацию об исходной структуре, в первую очередь, относятся: термолиз [Посадов и др., 1974б; Посадов и др., 1975 и др.], озonoлиз [Камьянов и др., 1978; Сивирилов, 1990], окисление [Rontani et al., 1985 и др.], био -, механо - и радиоционно-химические превращения [Поконова, 2004] и др. Работы по термолизу проводились в

нашей стране Г.Н.Гордадзе и А.Ал. Петровым [Гордадзе, Петров, 1986; Гордадзе, 2002] и А.Э.Конторовичем, В.Н.Меленевским и др. [Методические рекомендации ... 1985; Конторович и др., 1987, 1988а; Меленевский и др., 2009], А.А.Гринько и др. [Гринько и др., 2012], за рубежом - Т. Сильва и др. (2008), Я. Ляо, А. Дженгом и Х. Хьюнгом (2009) и другими исследователями. Исследование преобразования асфальтенов и смол в условиях прогрева при температуре порядка 300⁰С проводилось с целью изучения продуктов разложения и сопоставления их состава с природными объектами для последующего решения корреляционных задач типа: битумоид–нефть, нефть–нефть [Behar, Pelet, 1984; Cassini, Eglinton. 1997; Liao et al., 2009; Меленевский и др., 2009 и др.]. Эти опыты показали, что в асфальтенах содержится запечатанным весь набор УВ-биомаркёров, характерный для нефти [Гордадзе, Петров, 1986]. Кроме того, при термоллизе асфальтенов как парафиновых, так и нафтеновых нефтей, образуются УВ, характерные для бензиновой фракции нативной нефти [Гордадзе, 2002]. Большое внимание уделяется изучению продуктов пиролиза асфальтенов сильно биodeградированных нефтей методами хромато-масспектрометрии: авторы работы [Meredith et al., 2008] выявили, в дополнение к ожидаемым гопанам, наличие необычных гопен: 17 α (H)-20 (21)-гопен, 17 β (H)-20(21)-гопен и 22,29,30-триснор-16(17)-гопен. В последние годы флэш-пиролиз асфальтенов в сочетании с анализом в режиме “on line” летучих продуктов деструкции методом ХМС используется в геохимии для изучения их строения [Антипенко и др., 2014].

Повышенный интерес к высокомолекулярным соединениям нефтей в последние годы у нас в стране и за рубежом возник отчасти и оттого, что наличие новых нефтяных ресурсов зависит от повышения коэффициента нефтеотдачи. При исследовании вторичных методов добычи приходится сталкиваться с физико-химическими процессами, в которых асфальтены играют важную роль. Литература 90-х годов прошлого столетия и начала XXI века изобилует работами, посвящёнными изучению гетероциклических компонентов нефтей с технологической точки зрения: растворимости асфальтенов [Andersen et al., 2001a, б], механизму влияния смол и асфальтенов на некоторые внутрипластовые процессы с целью повышение

нефтеотдачи пластов [Эйгенсон, Шейх-Али, 1992 и др.], разработке эффективных способов предупреждения и удаления асфальтосмолопарафиновых отложений с поверхности оборудования в процессах добычи нефти [Апиафи и др., 2000; Abdel-Moghny, Mostafa, 2000; Thanh et al., 1999; Zhao, Feng, 2008; Поконова, 2004 и др.]. Наиболее полно вопросы по химии и технологии нефти рассмотрены в монографиях Е. Йена и др. (2000) и Дж. Малинза и др. (2007). Особое внимание авторы работы [Yen et al., 2000] уделили характеристике асфальтенов из битуминозных песков, термодинамическим свойствам, кинетике и механизму крекинга, гидроконверсии асфальтенов. Разнообразие свойств концентрированных асфальтенов, содержащих систем определяется многообразием фазовых состояний асфальтеновых агрегатов. Фазовые переходы в асфальтеновых наноагрегатах и их влияние на свойства нефтяных дисперсных систем детально обсуждены в статье Ю. М. Ганевой, Т.Н. Юсуповой и Г. В. Романова (2011).

Таким образом, накопленные к настоящему времени представления о составе и структуре асфальтенов и смол сводятся к следующему:

1. Высокомолекулярные соединения РОВ и нафтидов проявляют свойства полидисперсных систем, содержащих молекулы и ассоциаты разной степени сложности вплоть до пачечных микрокристаллитов и мицелл. Минимальный размер молекул асфальтенов варьирует в пределах 1,2 – 2,4 нм. Преобладающую долю объёма частиц в разбавленных растворах асфальтенов составляют агрегаты размером 2-12 мкм, в смолах – частицы тех же размеров, но в меньших количествах. Согласно средним данным рентгеноструктурного анализа макромолекула пачечных структур асфальтенов включает 4-6 компланарно расположенных пластин [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Борисова, 2004, 2009а, 2012].

2. Макромолекулярные образования асфальтенов в нефтяных дисперсных системах существуют вследствие большой энергии взаимодействия парамагнитных молекул друг с другом и с диамагнитными молекулами дисперсной среды.

3. Парамагнетизм нефтей концентрируется в асфальтенах и смолах. Концентрация парамагнитных радикалов приближается к числу Авогадро. Дефекты в

их макромолекулярной структуре, предопределяющие наличие неспаренных электронов, заполнены металлами, в частности ионом V^{4+} , и органическими молекулами типа углеводов-биохемофоссилий [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Борисова, 2012].

4. На молекулярном уровне основу асфальтенов и смол образуют карбо-, в меньшей мере гетероциклические (азот-, кислород-, серосодержащие) ката- и периконденсированные ядра с разным соотношением бензольных, нафтеновых (пяти- и шестичленных) структур и гетероциклов [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Борисова, 2004, 2009а].

5. Углеродный скелет карбоциклических мономеров асфальтенов и смол построен по типу аценов и наследует, по крайней мере, частично структуру стероидов, тритерпеноидов и др. Периферия молекул сформирована различной длины алкильными заместителями нормального и изопреноидного строения [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Борисова, 2012].

6. Гетероциклы и пятичленные карбоциклы в полициклановых системах чаще занимают крайнее положение. Атомы N, S, O в гетероциклических соединениях, как правило, находятся в α -положении к соседнему циклу [Борисова, 2012 и др.].

1.2. Обзор исследований по геохимии гетероциклических соединений

Современные геохимические методы исследований позволяют выработать достаточно надежные критерии установления генетических связей нефтей и органического вещества (ОВ) нефтематеринских толщ. Однако, как правило, эти критерии основываются на информации об углеводородном составе седикахитов. Привлечение детального исследования неуглеводородных компонентов, и особенно асфальтенов, состав которых является чувствительным индикатором условий формирования нефтяных месторождений [Борисова, 2010а, б, в и др.], может существенно повысить эффективность и надежность прогноза нефтегазоносности. Вместе с тем, раскрытие природы асфальтенов будет способствовать решению

многих спорных вопросов теории нефтегенеза, развитию осадочно-миграционной теории. Собственно, и проблема происхождения нефти неразрывно связана с проблемой генезиса асфальтово-смолистых компонентов.

В 1950–1960-е гг. существовало два диаметрально противоположных мнения о природе асфальтенов. В.А.Успенский и О.А.Радченко [Успенский, Радченко, 1958, 1964] считали, что «первичная» нефть лёгкая, конденсатоподобная, практически бессмолистая, не содержит асфальтенов, а их наличие в нефти есть результат последующих крипто- и идиогипергенных процессов. С этих позиций, генетической близости между асфальтенами рассеянного органического вещества и асфальтенами дочерних нефтей нет. Главным основанием для такого вывода считалась невозможность первичной и вторичной миграции асфальтенов [Успенский, 1964]. А.Ф. Добрянский и его последователи и ученики занимали диаметрально противоположную позицию [Добрянский, 1948]. В рамках их концепции первичная нефть тяжёлая, асфальтово-смолистая и основная масса углеводородов в ней есть продукт её последующих превращений в залежи. Механизмы первичной и вторичной миграции при образовании таких нефтей эти исследователи не обсуждали.

Н.Б. Вассоевич никогда не формулировал свое мнение однозначно, но ему была ближе, по крайней мере, в конце 1950-х гг., точка зрения В.А.Успенского.

В работах А.Э.Конторовича с сотрудниками [Конторович, Стасова, 1964а, б; Конторович, 1964; Конторович и др., 1967а, б; Конторович и др., 1974а и др.] были получены несколько результатов фундаментальной важности для теории нефтегенеза и геохимии асфальтенов. В первой значительной работе по геохимии западносибирских нефтей А.Э. Конторович и О.Ф. Стасова [Конторович, Стасова, 1964а], опираясь на идеи В.А. Успенского, объяснили высокое содержание серы, смол и асфальтенов в нефтях неокома Среднего Приобья процессами криптогипергенеза. Однако уже в середине шестидесятых годов, изучая нефтепроизводящие породы и нефти Западно-Сибирского бассейна, А.Э. Конторович и М.М. Колганова пришли к выводу, что повышенное содержание ванадиловых порфиринов и серы в нефтях неокома Среднего Приобья связаны с миграцией этих соединений

из обогащенной ими баженовской свиты (первый результат). Они связали высокое содержание серусодержащих соединений и порфирины в этих нефтях не с процессами криптогипергенеза, а с их миграцией из нефтепроизводящих пород.

Далее, изучая катагенез органического вещества отдельных нефтепроизводящих толщ (баженовской, тюменской свит), А.Э. Конторович с сотрудниками [Конторович и др., 1974а, б и др.] показал, что общая направленность превращений гетероциклических природных органических соединений: керогена, асфальтенов и смол соответствует схеме А.Ф. Добрянского с тем принципиальным отличием, что в наибольшей степени она происходит не в залежи углеводородов, а в дисперсно рассеянном органическом веществе материнских толщ (второй результат) [Конторович и др., 1967]. Естественно, по мнению А.Э. Конторовича [Конторович, 2004], превращения имеют место и в залежи, но там их масштаб не столь значителен.

А.Э. Конторович и Е.А. Рогозина (1967а), В.С. Вышемирский, А.Э. Конторович и А.А. Трофимук (1973а) ещё в 70-х гг. рассчитали, что основной формой миграции нефти в природе должна быть миграция вместе с водами (третий результат). Позднее, А.Э. Конторовичем и В.П. Даниловой [Конторович и др., 1976; Конторович, 2004 и др.] были проведены исследования, имеющие огромное значение для геохимии и нефтегенеза в целом: в составе битумоидов подземных вод они обнаружили реальные свидетельства первичной миграции битумоидов. Авторы работы [Конторович и др., 1976] назвали их аквабитумоидами (АБ). В своем составе они содержат не только углеводороды, но и значительные концентрации асфальтенов и смол (четвертый результат). Возможностей первичной миграции и смол, и асфальтенов вместе с водами в природных системах значительно больше, чем это предполагалось ранее [Борисова и др., 2010а, б и др.]. Таким образом, из пород в огромных количествах могут эмигрировать не только насыщенные и ароматические УВ, но гетероциклические соединения.

Эти важные результаты в совокупности с полученными в работах А.Э. Конторовича и Л.С. Борисовой данными о сходстве состава асфальтенов аквагенного

ОВ, нефтей и АБ [Конторович, Борисова, 1988в, 1991; Борисова, 2004] (пятый результат), позволяют считать, что смолы и асфальтены, формируясь главным образом в нефтематеринских толщах в ходе диагенеза и катагенеза, мигрируют в залежи вместе с углеводородами. Этот факт чрезвычайно важен при решении вопроса о составе первичных нефтей в залежах. Отсюда следует, что процессы гипергенеза в природе, несомненно, существуют, но протекают по существенно иной схеме, получившей название биodeградации нефтей [Борисова, Конторович, 1991].

Представления об эволюции состава асфальтенов противоречивы и различаются, как это было показано выше, в зависимости от того, как трактуется их происхождение. По мнению А.Ф. Добрянского (1948), асфальтены представляют собой продукт уплотнения и конденсации смол. В более поздних работах он делает предположение о двойственной природе смолисто-асфальтовых веществ: часть из них является промежуточным продуктом преобразования органического вещества в нефть, а другая часть – смесью продуктов, образовавшихся из первичных смол и в результате обуглероживания сложных ароматических УВ. Н.Б. Вассоевич (1958, 1967) и А.Э. Конторович и др. (1974а, 1975и др.) не отрицают возможности протекания как тех, так и других процессов при определенных геолого-геохимических условиях.

На примере углей и РОВ разных генетических групп и разной степени катагенеза А.Э. Конторовичем и В.П. Даниловой (1976) прослежена эволюция асфальтовых веществ. По мнению авторов этой работы, асфальтены, как промежуточные продукты, играют существенную роль в новообразовании УВ органического вещества из нерастворимой в хлороформе его части. На этапах усиленного новообразования битумоидов количество парамагнитных центров в асфальтенах возрастает, что следует связывать с высокой конденсированностью новообразованных асфальтенов. В дальнейшем, считают авторы, происходит упрощение, деконденсация их структуры. В работе [Конторович и др., 1973] при исследовании динамики изменения состава рассеянного и концентрированного террагенного ОВ

отмечается, что после завершения главной фазы нефтеобразования происходит деструкция асфальтенов с новообразованием УВ, а оставшаяся часть асфальтенов сильно конденсируется.

Изучение особенностей поведения смолисто-асфальтовых веществ в условиях катагенеза и апокатагенеза, проведённые А.Э. Конторовичем и др. [Конторович и др., 1995в] и И.Д.Поляковой с соавторами [Полякова и др., 1996 и др.], подтвердили высказанные ранее А.Э. Конторовичем, В.П. Даниловой и В.М. Диндойн (1973) предположения. В конце мезокатагенеза и вначале апокатагенеза в триасе, начиная с глубины 5600 м, в составе битумоидов Тюменской сверхглубокой скважины СГ-6 привычная картина графитизации САК сменяется алифатизацией и «повышенной окисленностью» спиртобензольных смол и асфальтогеновых кислот [Борисова, 2008б]. На глубинах свыше 5600 м не исключены процессы структурных «перекачек» между асфальтенами, смолами и полиароматическими углеводородами. Таким образом, деструкция асфальтенов, с одной стороны, по-видимому, приводит к переходу наиболее конденсированной части асфальтенов в нерастворимое состояние и выпадению в породе, а с другой – лёгкая часть асфальтенов идёт на новообразование УВ. Действительно, в апокатагенезе имеет место нарастание количества УВ, по-видимому, за счёт деструкции асфальтенов [Борисова, 2008б]. Особенности содержания и состава смолисто-асфальтовых компонентов РОВ глубоких скважин посвящена работа А.Э. Конторовича, И.Д. Поляковой и др. [Конторович и др., 1988б]. Следует отметить, правда, что в этой работе был изучен типично угленосный разрез в отличие разреза Тюменской сверхглубокой скважины СГ-6 [Конторович и др., 1995в], где примесь сапропелевой составляющей в ОВ в нижней юре была существенной. По крайней мере, по материалам изучения Средне-Вилуйской скважины на глубине 5300 м асфальтены уже отсутствуют: ароматические фрагменты асфальтенов, конденсируясь, в большинстве своем вступают на путь графитизации и возвращаются в кероген [Конторович и др., 1988б]. Проведённые исследования катагенетической зональности преобразо-

вания смолисто-асфальтовых компонентов битумоидов субугленосных толщ показали, таким образом, важную роль смол и асфальтенов в новообразовании УВ и вообще в процессах нефтегенеза [Борисова, 2008б].

Согласно принятой большинством ученых осадочно-миграционной теории происхождения нефти [Вассоевич, 1958], смолисто-асфальтовая составляющая в цепи превращения органической материи в нефть является звеном, связывающим кероген с основными компонентами нефти – углеводородами [Полякова и др., 1996]. А.А. Петров и др. [Арефьев и др., 1980; Петров, 1984], например, так и называют асфальтены – «остатки не превратившегося в нефть керогена». Х.Кастекс [Castex, 1977], изучая смолы и асфальтены РОВ Парижского бассейна и их эволюцию в зависимости от типов органического вещества и глубины их погружения, выявил аналогичность их состава с составом сингенетичных керогенов. Э.Бандурский [Bandurski, 1982] обнаружил структурное подобие между нефтяными асфальтенами и нефтеобразующими керогенами. В работах Б. Тиссо [Tissot, 1981, 1984; Тиссо, Вельте, 1981 и др.] показано, что существует определенная связь между соответствующими структурами керогена, асфальтенов битума и асфальтенов нефти. Кероген и асфальтены битума особенно близки по составу, если судить по данным элементного анализа, ИК-спектроскопии, пиролизическим данным и т.д. [Rubinstein et al., 1979; Нус и др., 1984]. Поэтому асфальтены можно рассматривать в качестве небольших структурных фрагментов керогена.

Для установления генетических связей битумоид-нефть, нефть-нефть исследователи стали широко применять термолиз асфальтенов с последующим изучением продуктов их разложения. Это работы И. Рубинштейна и др. [Rubinstein et al., 1979], О. Арефьева и др. [Арефьев и др., 1980], А.Э. Конторовича и др. [Конторович и др., 1987], Г.Н. Гордадзе [Гордадзе, 2002], Ф. Вехара и др. [Behar, Pelet, 1984], Ф. Казини и Дж. Эглинтон [Cassini, Eglinton, 1997], В. Кам-Петерс и др. [Kaam-Peters, 1997], Л.П.Муррей [Murray, 1999], Дж. Рио и др. [del Rio et al., 1995], Р.Примио и др. [di Primio et al., 2000], А.А. Гринько и др. [Гринько и др., 2012] и других исследователей. При изучении продуктов мягкого термолиза асфальтенов было получено, что в них «запечатана» информация, характерная для данной

нефти и структурных особенностях соединений, образовавшихся при её генезисе [Конторович и др., 1987; Гордадзе, 2002; Kaam-Peters, 1997; Xiong, Geng, 2000 и др.]. Исследование преобразования асфальтенов и смол в условиях прогрева при температуре порядка 300⁰С с целью изучения продуктов разложения и сопоставления их состава с природными объектами широко используется и в наши дни [Silva et al., 2008; Liao et al., 2009; Меленевский и др., 2009; Антипенко и др. 2014 и др.]. В работе В.Н. Меленевского и др. [Меленевский и др., 2009] показано, что УВ-биомаркёры, изученные методом хромато-масс-спектропии в продуктах пиролиза асфальтенов древних нефтей Восточной Сибири и Омана, могут являться индикаторами условий формирования нефтематеринских отложений.

И. Рубинштейн и др. [Rubinstein et al., 1979] первыми сопоставили продукты пиролиза асфальтенов, выделенных из биodeградированной нефти Прадхо-Бей, с соединениями, первоначально входящими в состав этой нефти. Авторами был проведен детальный групповой и индивидуальный анализ продуктов пиролиза, биodeградированной и небиodeградированной нефтей и обнаружено подобие в молекулярном распределении н-алканов, ациклических изопреноидов, малокольчатых цикланов и аренов продуктов пиролиза асфальтенов с этими же компонентами в нефти, не подвергшейся процессам биodeградации.

Влиянию процессов биodeградации на состав и структуру асфальтенов в последние годы посвящено много публикаций [Mullins et al., 2007; Silva et al., 2008; Meredith et al., 2008; Xiong, Geng, 2000; Jenisch-Anton et al., 2000; Bonnamy et al., 1987; Филатов и др., 2017 и др.]. А.Э. Конторовичем и др. [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987] были изучены продукты аквапиролиза асфальтенов средней пробы нефтей Сургутского свода. Проведённые этими авторами исследования также показали наличие в составе пиробитума всей гаммы УВ, характерной для нефти. Хорошее сходство содержания и распределения углеводородов-биомаркёров стеранового и гопанового рядов (за исключением отношения $C_{35} / C_{31}-C_{35}$) в продуктах термолиза асфальтенов и керогена получено Л.П.Марау и др. [Murray et al., 1999]. По составу УВ фрагментов в продуктах пиролиза асфальтенов появ-

ляется возможность воссоздать «первичный» облик нефти. Близость биомаркерных показателей зрелости ОВ в опытах по термолизу асфальтенов и керогена (в условиях герметично закрытого автоклава) провел при изучении слабо- и сильно преобразованных пород и нефтей Г.Н. Гордадзе [Гордадзе, 2002]. При изучении УВ-биомаркеров в продуктах разложения он пришел к выводу, что процессам биодеградациии в нефтях в большей степени подвергаются пентациклические терпаны, поскольку в термолизатах асфальтенов биодеградируемых нефтей величина отношения трициклические / пентациклические терпаны ниже, чем в нефтях. Кроме того, судя по стеранам C_{29} , гопанам состава C_{27} (Ts / Tm) и повышенному значению моретанов, у асфальтенов, по мнению Г.Н. Гордадзе и других исследователей более низкая зрелость по сравнению с нефтями. Результаты опытов авторы объясняют в рамках гипотезы – унаследования структурой асфальтенов биомаркеров из нефтематеринского ОВ. При этом степень химической связи их с матрицей асфальтена такова, что позволяет «сохраниться» им в процессе биодегградации нефтей [Гордадзе, 2002]. С разрушением асфальтенов различными методами с целью изучения окклюдированных асфальтенами углеводородов посвящено в последние годы много работ [Liao et al., 2009; Гордадзе и др., 2015; Snowden et al., 2016 и др.]. Процессам естественного разрушения асфальтенов в жестких термобарических условиях, а также сравнению углеводородов-окклюзий с аналогичными компонентами ранних стадий генерации посвящена работа В.А. Каширцева [Каширцев, 2018]. Им впервые обнаружены «необычные» углеводороды, являющиеся результатом разрушения асфальтеновых окклюзий в условиях больших глубин.

Приведенные исследования показали, что характер состава и структуры асфальтенов не случаен и тесно связан с составом и степенью преобразованности нефти. Авторы работ [Борисова, 1986; Конторович, Борисова, 1988в; Конторович и др., 1995б; Борисова, 2004] придерживаются мнения, что различия в химическом составе нефтей, включая смолы и асфальтены, в основном определяются природой нефтематеринского органического вещества и в значительной степени сохраняются в процессе последующих превращений нефтей в залежах.

Целенаправленные геохимические исследования смолисто-асфальтовых компонентов рассеянного органического вещества и нефтей, проводимые автором, убедительно показали, что асфальтены и смолы ОВ нефтепроизводящих пород и порожденных им нефтей, подобно углеводородам, содержат "наследственную" информацию о биологическом составе исходного живого вещества и обстановках его захоронения [Конторович, Борисова, 1989а, б, 1994а, 1995б; Борисова, 2004, 2009а, 2010б, г, 2014]. Поэтому состав и структура асфальтенов и смол высокоинформативны для выяснения многих вопросов, как генетического порядка, так и последующей геохимической истории нефтей [Борисова, 2010а, б, в]. И в этом смысле, очевидно, что в геолого-геохимическом плане при исследовании асфальтенов основное внимание должно быть направлено на сравнительное изучение состава и структуры нефтяных асфальтенов, асфальтенов и керогенов РОВ одновозрастных отложений, на определение генетических признаков их химического родства. Первые сведения об асфальтенах нефтей и битумоидов в сравнительном плане, полученные советскими и иностранными исследователями [Чернова, 1975; Szpanier, 1979; Конторович, Борисова, 1988в и др.], позволяют констатировать, что эти соединения обладают специфическими свойствами, многие из которых можно с успехом использовать при геохимической интерпретации. В работах А.И.Гусевой и Т.Г. Черновой [Гусева, Чернова, 1974; Чернова, 1975] утверждается, что «...каждой генетической форме ОВ, находящейся на различном этапе катагенетической превращенности, характерны определенные строение и состав высокомолекулярных соединений, которые связаны с характером исходного материала и спецификой его преобразования в период диагенеза и катагенеза, стр. 14». Несомненно, тип будущих битумоидов, да и нефтей, формируется ещё в диагенезе [Петрова, 1991; Борисова и др., 2010г]. Исследований, посвящённых вопросу состава и структуры асфальтенов и смол современных осадков, крайне мало [Чернова, 1975; Галимов, Кодина, 1982; Борисова и др., 1991, 2003, 2017; Серебренникова и др., 2013]. Особенности состава и структуры смолисто-асфальтовых компонентов в диагенезе изучены Э.М. Галимовым и Л.А.Кодиной (1982) на

образцах океанических осадков и Л.С.Борисовой с соавторами при изучении асфальтеновых компонентов озёрных осадков Западной Сибири [Борисова, Конторович, Фомичев, 2010].

А.Э.Конторович и Л.С. Борисова [Конторович и др., 1987; Борисова, 2003; Борисова и др., 2010; Борисова, 2017] считают, что именно в диагенезе в морских осадках в условиях дефицита кислорода или сероводородного заражения одновременно с образованием сополимеров типа асфальтенов или асфальтеноподобных соединений (протоасфальтенов) и керогена (протокерогена) происходит формирование так называемых соединений включения при перестройке структуры хлорофиллов и заменой в них магния на ион ванадила. В этой связи представляет интерес оценить, не было ли в протоасфальтенах и протокерогене более крупных полостей, в которые могли быть захвачены и молекулы органических соединений, в частности молекулы биохимических углеводородных газов и углеводородов-биохемофоссилий. В этом случае эти молекулы могли оказаться как бы законсервированными во внутренней структуре асфальтенов и керогена. По-видимому, именно этим обстоятельством объясняются результаты по аквапиролизу асфальтенов нефтей (в частности биodeградированных) [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987].

Итак, с одной стороны, асфальтены могут быть весьма полезны для реконструкции строения бактериально деградированной нефти с целью установления корреляции [Rubinstein, 1979; Арефьев и др., 1980; Behar, Pelet, 1984; Philp, 1985; Конторович и др., 1987; Полякова и др., 1996 и др.]. С другой стороны, асфальтены можно рассматривать как источник образования нефти и по ним экстраполировать тип керогена [Huc et al., 1984; Behar, Pelet, 1984; Philp, 1985; Борисова, Конторович, 1991; Конторович, Борисова, 1994а; Полякова и др., 1996; Борисова, 2004 и др.]. Это последнее направление открывает определенные возможности в геохимических интерпретациях получения и использования асфальтенов вместо трудоемкой операции изучения керогена. В работе Л.С. Борисовой и А.Э.Конторовича [Борисова, Конторович, 1991] обсуждается такое практическое применение: пред-

лагаются способы определения типа РОВ по данным изучения асфальтенов методами ЯМР, ЭПР, пиролиза и элементного анализа. Использование в качестве диагностического параметра количество новообразованных при пиролизе асфальтенов УВ оформлено в качестве заявки на изобретение [А. С. 1427323..., 1988]. Разработанные критерии могут быть использованы для целей диагностики нефтепроявляющих пород и количественной оценки перспектив нефтегазоносности [Борисова, Конторович, 1991; Борисова, 2004, 2010б].

Анализ современной литературы по геохимии гетероциклических компонентов рассеянного органического вещества и нефтей показал, что конец XX и начало XXI века, ознаменовавшиеся огромным прогрессом в методах изучения органических соединений, характеризуются возросшим интересом к асфальтенам нефтей не только с химической [Strausz et al., 1999; Yen et al., 2000; Speight, 2004; Mullins et al., 2007; Soraya et al., 2009 и др.], но и с геохимической точки зрения [Тиссо, Вельте, 1981; Pelet et al., 1986; Rullkötter J., Michaelis, 1990; Wilhelms et al., 1994; Xiong, Geng et al., 2000; Wang et al., 2004, 2009; Pelet et al., 2005; Kim et al., 2005; Lehne, Dieckmann, 2007; Silva et al., 2008; Liao et al., 2009; Snowden et al., 2016; Каширцев и др., 2018 и др.]. При этом геохимические исследования асфальтенов и смол в нашей стране немногочисленны. Это главным образом работы сибирских учёных – Г.Ф.Григорьевой [Григорьева и др., 1970], В.Ф.Камьянова [Камьянов, 1992], И.А.Гончарова [Гончаров, 1986, 1987], А.Э. Конторовича и Л.С.Борисовой [Конторович, Борисова, 1988в, 1989а, б, 1994а; Борисова, Конторович, 2008а, 2010а, в, г; Борисова, 2004, 2009а, 2010б, 2012, 2014] по гетероциклическим компонентам РОВ и нефтей Западной Сибири и работы Л.С. Черновой [Чернова, 1975] и Л.М.Габинет [Габинет, 1981, 1988] по изучению асфальтенов ОВ и нефтей Днепровско-Донецкой впадины. Исследования нефтяных асфальтенов и смол Западной Сибири проводились в работах: Головки и др. [Головки и др., 2010], Л. В.Горбуновой [Горбунова, 1990], А.А.Петрова, О.А.Арефьева и др. [Арефьев и др., 1980; Петров, 1984], И.И.Нестерова и др. [Нестеров, Гончаров, 1985], Г.Б.Немеровской [Немеровская, 1990], Л.Е. Свинтицких и др. [Свинтицких и др., 1980],

однако они касались вопросов изучения смол и асфальтенов нефтей лишь отдельных месторождений или отдельных нефтегазоносных районов и областей. До исследований автора асфальтенов и смол в работах по Западной Сибири отсутствовали систематические, коррелятивные данные об асфальтенах нефтей и рассеянного органического вещества и геолого-геохимических условий их нахождения. Практически отсутствовали исследования, посвящённые изучению состава и структуры смол и асфальтенов современных озёрных осадков. Более того, чтобы проследить эволюцию состава и структуру асфальтенов и смол необходимо изучать гетероциклические компоненты сидикахитов всего генетического ряда, включая и водорастворимое органическое вещество.

Накопленный в Институте нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН автором под руководством академика А. Э. Конторовича огромный материал по геологии и геохимии РОВ и нефтей Западной Сибири, а также целенаправленные исследования гетероциклических соединений всего генетического ряда: РОВ—Аквабитумоиды—Нефть в рамках данной диссертационной работы способствуют решению ряда дискуссионных вопросов осадочно-миграционной теории образования нефти, будут полезны для уточнения условий формирования месторождений нефти.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Материал исследования

Объектами исследования в работе были гетероциклические компоненты (асфальтены и смолы) рассеянного органического вещества (РОВ) аквагенной и террагенной природы, нефтей из отложений различного возраста Западной Сибири, а также асфальтены и смолы битумоидов подземных вод и современных осадков (собственно, протоасфальтены и смолы). Такой подход к выбору объектов исследования позволил решить поставленную в работе проблему – изучить состав и структуру гетероатомных компонентов от зарождения в осадках в диагенезе, участия в миграции и до разрушения их в условиях апокатагенеза.

Самая представительная в работе – коллекция нефтяных асфальтенов (133 пробы), коллекция смол нефтей представлена меньшей по объему выборкой – 21 проба (Таблицы 2.1, 2.2). Схематические карты отбора проб нефтей приведены на рисунках 2.1, 2.2. Асфальтены и смолы выделяли по принятой в ИНГГ СО РАН схеме [Современные методы..., 1973]; асфальтены некоторых нефтей были выделены лично автором. Для детального изучения состава и структуры асфальтенов и смол были подобраны западносибирские нефти, различающиеся как по возрасту вмещающих отложений, так и по химическому составу. Вопросами типизации нефтей Западной Сибири занимались многие исследователи: Ал.А. Петров (1984), Т.А. Ботнева (1972), А.Н. Гусева и др. (1976), А.Э.Конторович и О.Ф.Стасова (1978), И.В. Гончаров (1987) и др.

В настоящей работе при разделении нефтей на генотипы, помимо данных по физико-химическим характеристикам автор использовал результаты изучения УВ-биомаркеров нефтей. Выделены следующие градации генетических групп нефтей, не измененных биodeградацией: преимущественно аквагенного (30 проб), преимущественно террагенного (5 проб) генотипов и две группы смешанных генотипов – аквагенно-террагенные (33 проб) и террагенно-аквагенные (53 пробы)

(см. таблицу 2.1). Особенности состава и структуры асфальтенов биodeградированных нефтей также рассмотрены в работе. Их идентификация проводилась по данным газожидкостной хроматографии. Особенности физико-химического состава нефтей различных генетических типов более подробно будут рассмотрены ниже в главах 3 и 6.

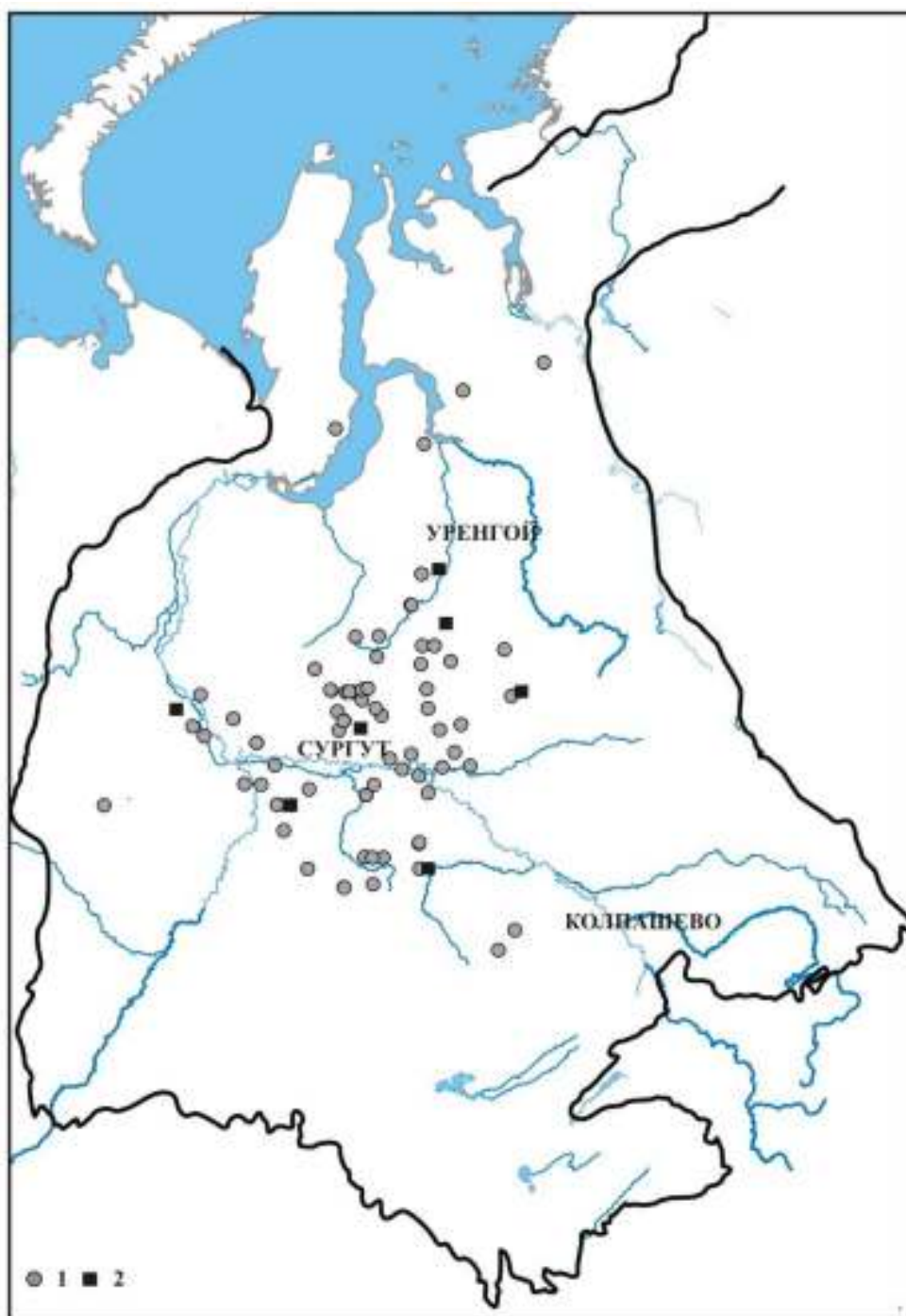


Рисунок 2.1 – Схематическая карта отбора проб, в которых были изучены асфальтены:
1 – нефти;
2 - битумоиды подземных вод.

Таблица 2.1 - Физико-химические характеристики исходных нефтей, в которых изучены асфальтены

Площадь	N скв.	Глубина отбора, м	Возраст	T (°C) начала кипения	% фракции после 300°C	Плотность, кг/м³	S, %	Парафины, %	Смолы, %	Асфальтены, %	CM/ АСФ	CM+ АСФ	Тип нефти*
Калиновая	6	2990-3005	Pz	не опр	34	820	не опр	3,4	8,8	0,7	12,6	9,5	A-T
Северо-Останинская	3	2793-2842	Pz	не опр	68	830	не опр	28,1	6,7	0,2	33,5	6,9	T
Верхнеколикъеганская	228	2502-2510	J ₂	110	52	854	0,3	4,2	4,8	0,8	5,7	5,6	A-T
Верхнеколикъеганская	233	2894-2900	J ₂	76	55	834	0,1	13,0	3,5	0,7	4,9	4,2	T
Восточно-Тайлаковская	171	2741-2756	J ₂	138	72	884	1,3	3,8	11,5	7,3	1,6	18,9	A
Западно -Конитлорская	156	2804-2816	J ₂ k	82	57	886	0,9	3,0	15,6	5,4	2,9	21,0	A
Западно-Ютымская	131	2716-2726	J ₂	133	32	890	1,2	4,1	7,6	5,3	1,4	12,9	A
Кошильская	337	2308-2316	J ₁₋₂	102	50	867	0,6	3,5	9,8	4,1	2,4	14,0	A-T
Новопортовская	128	2050-2059	J ₂	147	60	871	0,3	5,7	2,5	2,2	1,2	4,7	T
Новоютымская	46	2620-2633	J ₁₋₂	138	72	900	1,4	2,6	8,6	6,9	1,2	15,5	T-A
Новоютымская	40	2545-2578	J ₁₋₂	89	35	880	1,2	3,9	8,9	2,6	3,4	11,5	T-A
Ноябрьская	661	3018-3022	J ₁₋₂	89	57	841	0,4	4,4	5,2	0,6	8,5	5,8	A-T
Рогожниковская	729	2568-2607	J ₁₋₂	88	49	843	0,3	3,5	4,2	1,0	4,4	5,2	A-T
Северо-Демьяновская	5	2952-3100	J ₂	93	60	871	0,6	3,0	6,7	1,2	5,4	7,9	A-T
Средненазымская	216	2759-2770	J ₁₋₂	109	53	859	0,6	3,5	6,7	1,6	4,1	8,3	A-T
Средненазымская	225	2952-2966	J ₂	68	52	843	0,4	4,0	4,4	0,7	5,9	5,1	A-T
Средненазымская	216	2833-2844	J ₂	124	58	870	0,6	3,2	5,6	2,1	2,6	7,7	A-T
Средненазымская	215	2827-2854	J ₂	140	64	874	0,5	4,5	7,3	1,5	5,0	8,8	A-T
Средненазымская	215	2799-2814	J ₂	96	48	841	0,5	3,5	6,1	0,9	6,9	7,0	A-T
Средненазымская	215	2779-2790	J ₂	83	48	848	0,5	3,0	5,3	1,0	5,1	6,3	A-T

* A - аквагенный, T - террагенный, A-T-аквагенно-террагенный, T-A - террагенно-аквагенный.

Продолжение таблицы 2.1

Площадь	N скв.	Глубина отбора, м	Возраст	T (°C) начала кипения	после 300°C	Плотность, кг/м ³	S, %	Парафины, %	Смолы, %	Асфальтены, %	CM/ АСФ	CM+ АСФ	Тип нефти
Сугмутская	476	2800-2812	J ₁₋₂	90	52	854	0,9	3,7	5,2	1,8	2,8	7,0	T-A
Тайлаковская	186	2713-2719	J ₁₋₂	91	68	893	1,3	4,3	5,8	8,0	0,7	13,9	A
Тайлаковская	186	2690-2607	J ₁₋₂	74	68	890	1,3	4,6	5,6	7,9	0,7	13,5	A
Тайлаковская	186	2660-2679	J ₁₋₂	94	68	892	1,3	4,5	8,3	8,2	1,0	16,6	A
Яккуньяхская	193	2741-2754	J ₁₋₂	114	69	901	1,4	3,0	9,9	8,1	1,2	18,0	A
Восточно-Придорожная	86	2825-2827	J ₃₀	149	55	878	0,9	2,6	8,0	1,1	7,6	9,1	T-A
Восточно-Тайлаковская	171	2765-2778	J ₃₀	134	67	910	1,4	3,7	12,2	8,5	1,4	20,7	A
Восточно-Ягунская	250	2861-2866	J ₃₀	не опр	44	847	не опр	не опр	13,9	0,5	26,8	14,5	T-A
Восточно-Ягунская	253	2836-2840	J ₃₀	не опр	42	856	не опр	не опр	13,9	0,8	16,8	14,8	T-A
Восточно-Ягунская	253	2800-2820	J ₃₀	не опр	39	845	не опр	не опр	13,0	0,8	15,5	13,8	T-A
Имилорская	540	3072-3084	J ₃₀	87	41	870	0,4	4,4	5,5	2,0	2,7	7,5	T-A
Имилорская	531	2996-3017	J _{3V}	77	55	861	0,4	3,4	6,2	1,8	3,5	7,9	T-A
Имилорская	513	2992-3018	J _{3V}	93	55	875	0,6	3,3	7,3	3,7	2,0	11,0	T-A
Имилорская	533	2960-2966	J _{3V}	105	58	855	0,5	2,9	5,4	1,9	2,9	7,3	T-A
Имилорская	514	2893-2898	J _{3V}	56	50	850	0,2	2,9	5,6	2,1	2,6	7,8	T-A
Катыльгинская	96	2501-2505	J ₃₀	не опр	34	860	не опр	3,8	11,6	3,5	3,3	15,1	T-A
Киняминская	286	2876-2884	J ₃₀	110	59	862	0,9	4,0	6,8	1,1	6,2	7,9	T-A
Коголымская	27	2804-2809	J ₃₀	не опр	36	848	не опр	не опр	13,3	1,5	9,0	14,8	T-A
Кошильская	304	2300-2318	J ₃₀	97	54	871	0,8	3,2	6,8	4,5	1,5	11,4	A-T
Ледяная	490	2676-2680	J ₃₀	96	42	843	0,7	3,3	5,2	1,2	4,5	6,4	T-A
Малоключевая	93	2580-2592	J _{3V}	52	35	829	0,9	2,4	3,5	0,3	12,4	3,8	A-T
Никольская	709	2736-2740	J ₃₀	78	42	843	0,4	2,5	4,6	1,7	2,7	6,2	A-T

Продолжение таблицы 2.1

Площадь	N скв.	Глубина отбора, м	Возраст	T (°C) начала кипения	% фракции после 300°C	Плотность, кг/м³	S, %	Парафины, %	Смолы, %	Асфальтены, %	СМ/АСФ	СМ+АСФ	Тип нефти
Новопокурская	278	2883-2885	J _{3o}	103	72	899	2,0	4,0	10,3	3,1	3,3	13,4	A
Новопокурская	245	2834-2840	J _{3o}	68	65	894	2,0	3,0	9,1	1,8	5,0	11,0	A
Новопокурская	279	2831-2836	J _{3o}	135	63	892	2,1	3,2	9,0	1,5	5,9	10,6	A
Новопокурская	245	2739-2752	J _{3o}	107	60	878	1,7	3,0	9,3	1,7	5,4	11,0	A
Средненазымская	216	2759-2780	J _{3v}	90	49	849	0,5	3,5	4,1	1,3	3,1	5,4	A-T
Тарховская	18	2567-2585	J _{3v}	53	44	835	0,6	2,6	4,7	0,8	5,8	5,5	A-T
Урненская	25	2366-2381	J _{3o}	113	69	906	1,3	3,4	12,5	9,7	1,3	22,2	A
Федоровская	97	2802-2821	J _{3v}	не опр	62	884	не опр	не опр	23,6	2,4	10,0	26,0	T-A
Холмистая	695	2821-2825	J _{3o}	80	46	846	0,3	5,7	4,9	0,5	9,1	5,5	T
Южно-Конитлорская	92	2835-2840	J _{3o}	94	42	876	0,8	3,1	8,3	4,0	2,1	12,3	T-A
Юрьевская	7	2787-2796	J _{3o}	80	54	864	1,1	2,8	5,7	2,1	2,7	7,7	T-A
Ярайнерская	13	2984-2987	J _{3o}	90	52	848	0,2	3,7	5,9	0,5	12,0	6,4	A-T
Ярайнерская	28	2937-2940	J _{3o}	97	26	918	0,3	4,3	7,9	1,6	5,0	9,5	A-T
Западно-Имилорская	89	2911-2926	K _{1b-v}	123	47	853	0,6	4,8	6,5	0,9	7,5	7,3	T-A
Западно-Имилорская	89	2894-2906	K _{1b-v}	121	48	857	0,6	2,1	6,1	0,6	9,7	6,7	T-A
Федоровская	97	2730-2736	K _{1b-v}	не опр	63	886	не опр	не опр	27,6	1,6	17,8	29,1	T-A
Федоровская	69	2720-2724	K _{1b-v}	не опр	59	886	не опр	не опр	17,9	2,4	7,5	20,3	T-A
Валюнинская	265	2754-2763	K _{1v}	100	47	852	0,3	4,7	4,3	1,3	3,2	5,7	T-A
Восточно-Придорожная	86	2451-2463	K _{1v}	150	57	871	0,9	2,5	7,4	1,0	7,2	8,5	T-A
Восточно-Придорожная	80	2288-2293	K _{1v}	118	63	886	0,9	2,7	7,9	4,1	1,9	12,0	T-A
Вэнгапуровская	198	2909-2921	K _{1v}	96	52	849	0,3	5,2	7,5	1,7	4,5	9,2	A-T
Западно-Варьеганская	235	2802-2805	K _{1v}	78	55	861	0,8	3,2	9,9	3,7	2,7	13,6	T-A
Западно-Ноябрьская	711	2774-2776	K _{1v}	168	56	866	0,4	1,3	6,2	2,5	2,5	8,7	A-T
Западно-Ноябрьская	707	2758-2764	K _{1v}	78	50	855	0,4	3,6	5,6	2,0	2,8	7,6	A-T

Продолжение таблицы 2.1

Площадь	N скв.	Глубина отбора, м	Возраст	T (°C) начала кипения	% фракции после 300°C	Плотность, кг/м³	S, %	Парафины, %	Смолы, %	Асфальтены, %	СМ/ АСФ	СМ+ АСФ	Тип нефти
Западно-Ноябрьская	706	2751-2754	K _{IV}	115	54	871	0,5	3,9	6,3	2,0	3,1	8,3	A-T
Западно-Ноябрьская	732	2579-2583	K _{IV}	94	55	868	0,8	3,7	7,4	2,5	3,0	9,9	A-T
Западно-Ноябрьская	723	2536-2538	K _{IV}	103	57	870	0,9	3,5	6,6	2,4	2,8	8,9	A-T
Западно-Пихтовая	300	2593-2613	K _{IV}	85	59	869	1,0	4,1	8,0	1,6	5,1	9,5	T-A
Западно-Салымская	276	2768-2776	K _{IV}	120	70	893	1,1	3,2	13,0	1,6	8,1	14,6	A
Западно-Салымская	276	2284-2293	K _{IV}	152	76	925	2,2	4,2	10,6	11,2	0,9	21,8	A
Имилорская	517	2898-2904	K _{IV}	65	50	853	0,4	4,2	6,4	3,1	2,1	9,5	T-A
Имилорская	514	2813-2824	K _{IV}	82	45	846	0,5	4,3	8,6	1,6	5,5	10,1	T-A
Имилорская	519	2440-2443	K _{IV}	41	50	849	0,5	3,8	7,8	2,8	2,8	10,5	T-A
Коголымская	27	2702-2708	K _{IV}	не опр	48	862	не опр	не опр	15,7	3,5	4,5	19,2	T-A
Комсомольская	398	2343-2348	K _{IV}	129	62	885	0,8	5,7	8,9	2,0	4,4	10,9	A-T
Новоаганская	201	2296-2300	K _{IV}	184	75	896	1,0	2,5	10,1	3,2	3,2	13,2	T-A
Новопокурская	245	2739-2747	K _{IV}	75	54	864	1,4	3,1	7,7	0,9	8,5	8,6	T-A
Северо-Уренгойская	465	3258-3266	K _{IV}	151	81	887	0,2	10,2	4,7	0,6	7,8	5,2	T
Северо-Селияровская	88	2306-2316	K _{IV}	123	69	903	1,1	5,3	11,6	6,6	1,8	18,1	A
Сугмутская	460	2750-2766	K _{IV}	88	52	863	1,1	3,7	5,5	0,1	5,5	5,6	T-A
Тайлаковская	192	2544-2550	K _{IV}	97	36	884	1,3	3,6	7,5	5,5	1,3	13,0	A
Тевлинская	8	2460-2519	K _{IV}	не опр	53	863	не опр	не опр	18,2	3,2	5,8	21,4	A
Устьвахская	634	2396-2400	K _{IV}	80	45	856	0,5	3,1	4,9	1,7	2,9	6,6	A
Федоровская	47	2676-2684	K _{IV}	не опр	59	868	не опр	не опр	27,5	0,4	78,5	27,8	A
Федоровская	97	2314-2317	K _{IV}	не опр	49	857	не опр	не опр	17,1	0,9	19,6	18,0	A
Федоровская	97	2296-2307	K _{IV}	не опр	49	855	не опр	не опр	23,0	0,8	27,7	23,8	A
Федоровская	64	2272-2292	K _{IV}	не опр	52	861	не опр	не опр	15,1	1,0	14,5	16,2	A

Продолжение таблицы 2.1

Площадь	N скв.	Глубина отбора, м	Возраст	T (°C) начала кипения	% фракции после 300 °C	Плотность, кг/м³	S, %	Парафины, %	Смолы, %	Асфальтены, %	СМ/ АСФ	СМ+ АСФ	Тип нефти
Эргинская	41	2699-2720	K _{IV}	130	63	888	1,1	3,2	10,0	1,2	8,6	11,1	T-A
Южная	409	2370-2374	K _{IV}	75	49	859	0,7	4,2	7,8	1,3	6,1	9,1	T-A
Ягунская	152	2357-2361	K _{Iv}	не опр	55	892	не опр	не опр	20,5	6,5	3,1	27,1	A
Новоаганская	199	1862-1866	K _{IV-h}	224	84	926	0,5	4,4	9,2	2,5	3,7	11,6	T-A
Полуденная	320	1728-1750	K _{IV-h}	107	63	879	1,7	2,6	8,7	1,2	7,2	9,9	T-A
Полуденная	311	1724-1750	K _{IV-h}	105	66	869	1,7	3,0	8,4	1,0	8,5	9,3	T-A
Северо-Ореховская	506	1741-1750	K _{IV-h}	82	57	874	1,2	3,8	7,6	3,0	2,5	10,6	T-A
Северо-Ореховская	559	1735-1739	K _{IV-h}	133	63	887	1,5	4,1	8,1	2,7	3,0	10,8	T-A
Северо-Ореховская	555	1725-1728	K _{IV-h}	92	56	871	1,2	2,7	9,6	2,8	3,4	12,4	T-A
Восточно-Эргинская	64	2704-2735	K _{Ih}	125	33	899	1,8	3,7	11,9	4,9	2,5	16,8	T-A
Комсомольская	159	2286-2290	K _{Ih}	90	42	842	0,6	2,4	7,6	0,9	8,5	8,4	A-T
Приобская	464	2475-2484	K _{Ih}	94	63	878	1,2	3,5	8,8	1,5	5,7	10,4	A
Сугмутская	422	2815-2824	K _{Ih}	80	48	853	0,4	4,6	4,8	1,2	4,0	6,0	T-A
Сугмутская	458	2811-2820	K _{Ih}	158	73	904	1,1	6,1	10,0	5,7	1,8	15,8	T-A
Сугмутская	451	2802-2816	K _{Ih}	131	64	889	1,0	5,3	10,3	5,9	1,7	16,1	T-A
Суторминская	98	2620-2630	K _{Ih}	не опр	68	857	не опр	не опр	20,2	2,1	9,8	22,3	A-T
Суторминская	96	2612-2620	K _{Ih}	не опр	48	859	не опр	не опр	14,6	2,9	5,1	17,5	A-T
Суторминская	96	2523-2530	K _{Ih}	не опр	44	845	не опр	не опр	13,7	2,0	7,0	15,7	A-T
Суторминская	96	2310-2320	K _{Ih}	не опр	17	755	не опр	не опр	3,0	0,4	7,1	3,4	A-T
Тромъеганская	7	2385-2392	K _{Ih}	не опр	55	887	не опр	не опр	17,0	1,4	11,8	18,5	T-A
Федоровская	75	2042-2045	K _{Ih}	не опр	67	902	не опр	не опр	25,2	2,5	10,2	27,6	A
Эргинская	41	2400-2410	K _{Ih}	210	73	912	1,3	4,9	14,8	2,3	6,3	17,1	T-A
Федоровская	97	1892-1894	K _{Ibr}	не опр	68	919	не опр	не опр	27,4	4,6	5,9	32,0	A

Окончание таблицы 2.1.- Физико-химические характеристики исходных нефтей, в которых изучены асфальтены

Площадь	N скв.	Глубина отбора, м	Возраст	T (°C) начала кипения	% фракции после 300 °C	Плотность, кг/м ³	S, %	Парафины, %	Смолы, %	Асфальтены, %	CM/ АСФ	CM+ АСФ	Тип нефти*
Федоровская	75	1891-1897	K _{1br}	не опр	55	889	не опр	не опр	16,8	3,1	5,4	19,9	А
Чумпаская	181	1766-1772	K _{1a}	137	66	887	1,0	3,9	8,5	4,4	1,9	12,9	А
Чумпаская	210	1752-1756	K _{1a}	111	61	885	1,0	3,0	8,2	6,6	1,2	14,8	А
Северо-Ореховская	564	1747-1750	K _{1a}	180	63	892	1,3	4,2	6,9	2,9	2,4	9,7	Т-А
Каменная	580	1481-1486	K _{1a}	123	61	843	0,3	4,6	5,8	0,6	9,8	6,4	А-Т
Пальяновская	447	1467-1474	K _{1a}	109	65	863	0,4	5,4	8,3	1,8	4,5	10,2	Т-А
Пальяновская	583	1434-1439	K _{1a}	116	66	866	0,4	3,5	7,8	2,0	3,9	9,8	Т-А
Губкинская	641	1428-1433	K _{1a}	250	87	923	0,4	2,3	9,8	1,0	9,8	10,8	Д
Губкинская	642	1396-1398	K _{1a}	165	60	914	0,4	1,8	7,6	0,4	17,7	8,1	А-Т
Пальяновская	582	1450-1452	K _{1a-al}	101	67	861	0,3	6,9	7,1	1,6	4,5	8,7	Т-А
Новоаганская	197	1734-1738	K _{2c}	235	89	935	0,5	2,5	12,9	3,8	3,4	16,7	Д
Новоаганская	197	1574-1578	K _{2c}	220	82	939	0,5	0,6	14,5	4,7	3,1	19,1	Д
Новоаганская	196	1302-1307	K _{2c}	260	93	946	0,5	0,7	14,9	4,5	3,3	19,4	Д
Новоаганская	201	1204-1207	K _{2c}	269	95	948	0,6	0,3	12,2	1,9	6,3	14,1	Д
Ваньеганская	140	972-982	K _{2c}	232	85	962	1,1	0,2	16,2	3,7	4,4	19,8	Д
Мессояхская	31	897-899	K _{2c}	233	74	953	0,2	0,0	11,4	1,5	7,7	12,9	Д
Новопортовская	46	888-897	K _{2c}	не опр	50	910	не опр	0,0	8,7	0,4	21,8	9,1	Д
Среднемессояхская	25	887-894	K _{2c}	145	63	954	0,2	0,1	9,1	2,0	4,6	11,1	Д
Ереминская	5	612-625	K _{2c}	не опр	85	950	не опр	0,0	17,1	2,6	6,6	19,7	Д

* А - аквагенный, Т - террагенный, А-Т-аквагенно-террагенный, Т-А - террагенно-аквагенный, Д - биодетрагированный.

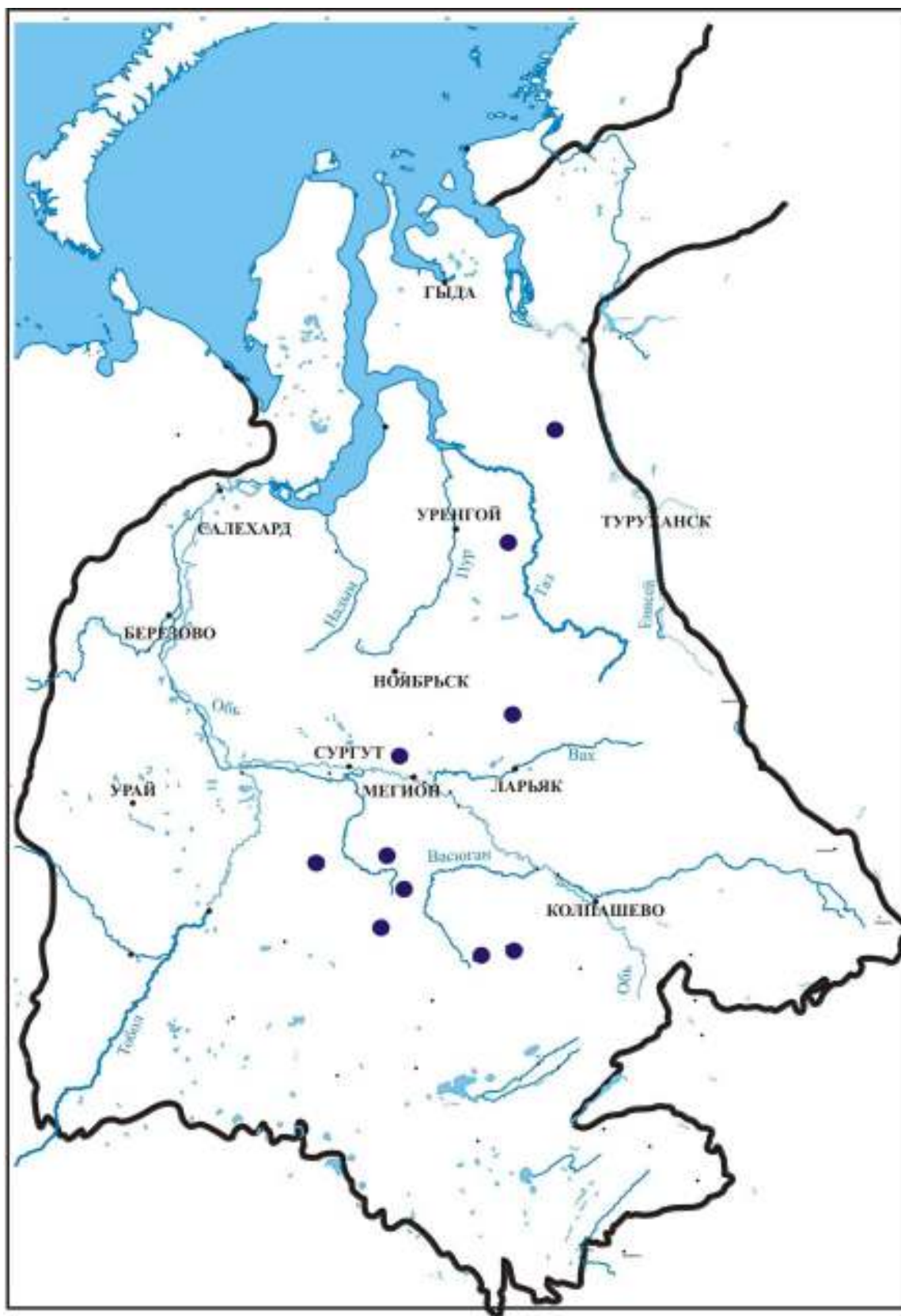


Рисунок 2.2 – Схематическая карта отбора проб, в которых были изучены смолы нефтей.

Таблица 2.2 – Групповой состав и плотность нефтей Западной Сибири, в которых изучены смолы

Площадь	Скважин	Интервал отбора, м	Возраст	насыщенные	ароматические	бензольные	спиртобензольные	асфальтены	Асфальтогеновые кислоты	Насыщенные / ароматические	Смолы / асфальтены	Плотность нефти, кг/м ³
Среднеюлжавская	10	3070-3080	Pz	76,8	18,2	2,7	1,4	0,7	0,2	4,2	4,6	840
Хылькинская	1	3070-3077	Pz	68,5	23,8	2,7	3,6	1,1	0,2	2,9	5,0	872
Урьевская	134	2948-3214	J ₁	77,1	20,2	1,6	1,0	0,1	0,1	3,8	12,1	807
Приозёрная	91	2997-3001	J ₁	86,8	6,1	2,6	2,0	2,3	0,2	14,4	1,9	842
Новоютымская	41	2643-2669	J ₂	51,8	29,0	7,0	6,9	5,2	0,2	1,8	2,6	928
Пихтовая	200	2906-2927	J ₂	49,6	30,0	9,4	5,1	5,8	0,1	1,7	2,4	не опр.
Усть-Тегусская	110	2454-2563	J ₂	45,9	26,7	13,0	5,6	8,8	0,1	1,7	2,1	946
Яккуньяхская	177	2744-2755	J ₂	48,8	29,6	8,6	6,8	6,2	0,1	1,7	2,5	897
Тагульская	11	1772-1774	K ₁	50,2	35,4	9,7	3,5	1,0	0,3	1,4	10,2	не опр.
Тагульская	13	1807-1812	K ₁	75,8	15,5	3,0	4,2	1,4	0,1	4,9	4,6	988
Русская	34	902-910	K ₂	56,0	29,3	6,6	7,4	не опр.	не опр.	1,9	19,5	не опр.

Для доказательства участия асфальтенов и смол в процессах миграции совместно с В.П. Даниловой было проведено изучение состава и структуры асфальтенов из аквабитумоидов (АБ) (Таблица 2.3). Объектом исследования были подземные воды Западно-Сибирского артезианского бассейна.

В качестве объекта исследования современных осадков были рассмотрены асфальтеновые компоненты донных осадков и торфов (Таблицы 2.4, 2.5).

Таблица 2.3 - Характеристика битумоидов из приконтурных вод

Площадь	Сква- жина	Глубина, м	Возраст	Выход асфальтенов, % на	
				фракцию ас- фальтенов	аквабитумоид
Покачевская	53	1895-1920	K ₁	30,04	4,38
Талинская	137	2466-2475	J ₃	59,90	3,94
Салымская	62	2472-2475	K ₁	68,45	16,63
Верхне-Коликъеганская	52	2522-2535	J ₃	19,66	1,73
Катыльгинская	100	2590-2599	J ₃	53,11	4,79
Етыпуровская	82	3023-3028	J ₁₋₂	75,04	1,13
Западно-Таркосалин- ская	98	3055-3079	K ₁	3,33	0,20

В таблицах 2.6, 2.7 приведен групповой состав битумоидов изученной коллекции. Отбор образцов проводился из сапропелей озер Кулундинской солеродной зоны. Пробы торфов взяты из торфяных месторождений Новосибирской и Томской областей (см. таблицу 2.4). Весьма важно, что образцы илов и торфов отбирали с поверхности и со дна высыхающих пресных и солёных озер из разных фациальных зон и с различных глубин. Из вод, донных осадков и торфов на первом этапе В.П.Даниловой были выделены битумоиды по разработанной ею совместно с А.Э. Конторовичем методике [Данилова, Конторович, 1977] и по стандартной схеме [Современные методы..., 1973] разделены на фракции. Автор благодарен А.Э. Конторовичу, А.С.Фомичеву и М.А. Вовк за предоставленные коллекции.

В качестве объекта исследования современных осадков были рассмотрены асфальтеновые компоненты озёрных осадков и торфов (см. таблицы 2.4, 2.5).

Объектами исследования гетероциклических компонентов рассеянного органического вещества (РОВ) террагенной природы были асфальтены и смолы битумоидов нижнесреднеюрских, апт-альб-сеноманских отложений Западной Сибири (Рисунок 2.3), находящихся на этапах катагенетической преобразованности ОВ ПК – МК₁ – МК₂.

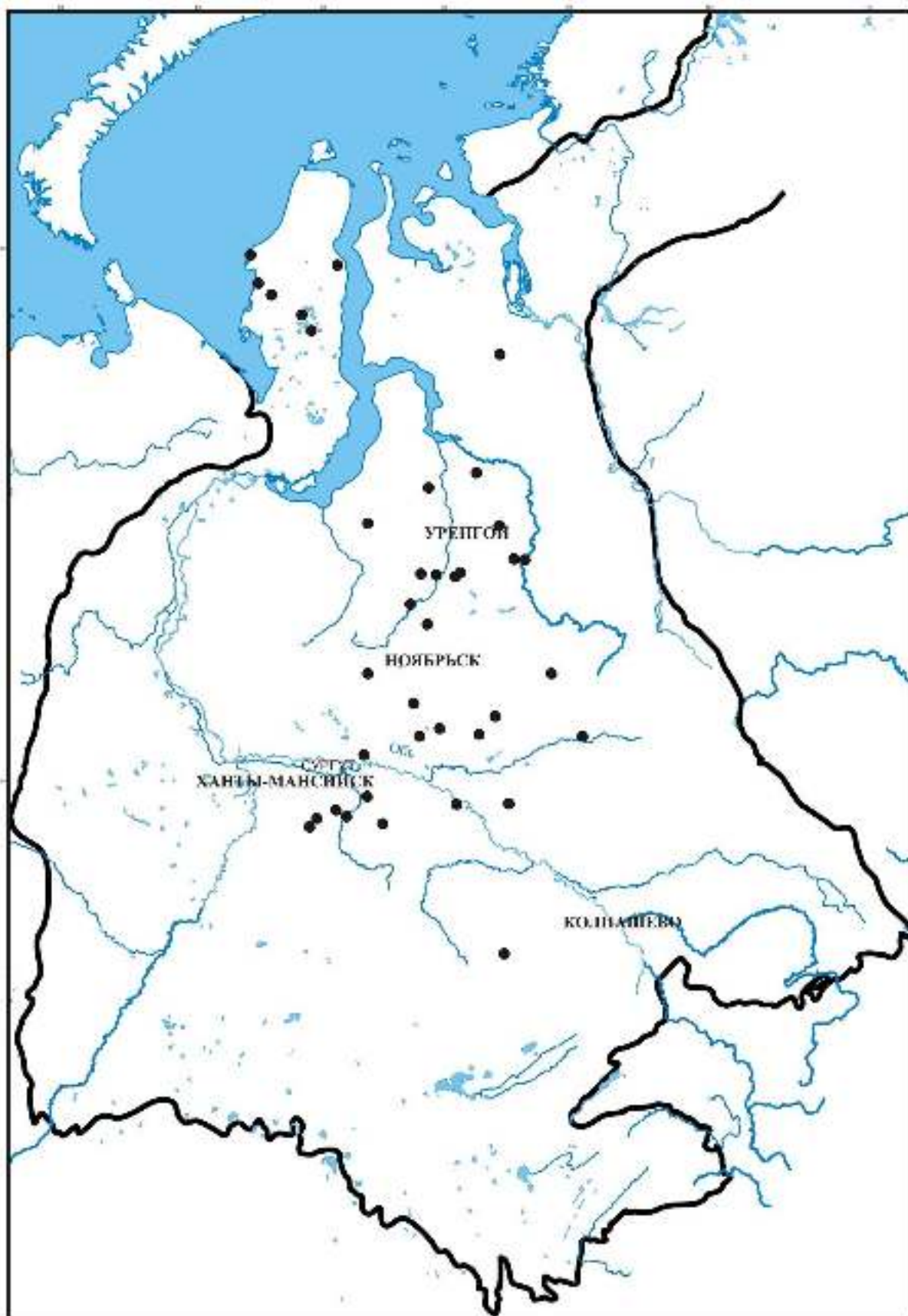


Рисунок 2.3 – Схематическая карта отбора проб пород для изучения асфальтенов и смол.

Таблица 2.4 - Торфы Юга Западной Сибири

Зона отбора	Место отбора	Глубина от поверхности, м	Краткое описание
Степная	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра", р.Иня, в 10 м от берега	0,5	темно-коричневый торф с обильными древесными остатками
	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра" р.Иня, в 10 м от берега	1,0-1,5	торф темно-коричневый до черного
	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра", левый берег р.Иня	0,5	торф темно-коричневый, землистый с обильными древесными остатками
	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра", правый берег р.Иня	1,0	торф темно-коричневый до черного, землистый с коричневой травой
Лесостепная	Кожевниковский район, Томская область, Аркадьевское торфяное месторождение	0-0,3	торф коричнево-серый, травинистый, небольшая примесь древесины
		1,0-1,3	торф серо-пепельный с коричневым оттенком, травянистый, много корней растений
		1,8-2,0	торф серо-коричневый, травянистый с редкими остатками ракушек
		2,0-2,3	торф серо-коричневый, переслаивание с коричневым сапропелем
Таежная	Томская область, с. Барабинское, Кондинское торфяное месторождение	0-0,3	торф коричневый, травинистый
		1,0-1,3	торф коричневый, травинистый
		1,8-2,0	торф коричневый, травянистый с остатками ракушек
		2,0-2,3	торф темно-коричневый, с обильными остатками ракушек

Таблица 2.5 - Групповой состав ОВ торфов юга Западно-Сибирской плиты

Зона отбора	Место отбора	Глубина от поверхности, м	Me-Nn	Nn-Ar	Бензольные смолы	Спиртобензольные смолы	Асфальтены	Асфальтогеновые кислоты
Степная	Черепановский район, месторождение "Вос- кресенская согра", р.Иня, в 10 м от бе- рега	0,5	11,24	2,92	5,38	51,53	3,94	24,33
	Черепановский район, месторождение "Вос- кресенская согра" р.Иня, в 10 м от бе- рега	1,0-1,5	2,80	0,41	16,77	25,66	9,12	45,24
	Черепановский район, месторождение "Вос- кресенская согра", ле- вый берег р.Иня	0,5	2,52	1,86	4,43	36,10	6,48	48,61
	Черепановский район, месторождение "Вос- кресенская согра", правый берег р.Иня	1,0	6,03	1,42	29,07	14,46	31,76	17,26
Лесостепная	Кожевниковский район, Томская об- ласть, Аркадьевское торфяное месторож- дение	0-0,3	0,99	0,39	9,87	22,93	10,33	55,49
		1,0-1,3	4,57	1,33	26,23	30,10	35,38	2,49
		1,8-2,0	1,64	0,76	26,17	14,07	42,52	14,84
		2,0-2,3	7,04	1,95	35,37	15,62	31,10	8,92
Таяжная	Томская область, с. Барабинское, Кондин- ское торфяное место- рождение	0-0,3	2,61	0,73	12,32	40,81	10,03	33,50
		1,0-1,3	3,71	2,20	8,78	21,33	41,06	22,92
		1,8-2,0	3,22	1,22	0,01	33,53	48,64	13,38
		2,0-2,3	6,13	2,43	22,59	14,78	22,66	27,41

Таблица 2.6 - Сапропели Юга Западной Сибири

Зона отбора	Место отбора	Глубина от поверхности, м	Краткое описание
Степная	Алтайский край, озеро Топольное в 200 м от берега	с поверхности	сапропель серо-коричневый
	Алтайский край, озеро Безымянное, расположенное к востоку от оз. Большой Ажбулат. Дно вязкое	0,1 - 0,15	осадок чёрный, вязкий
	Алтайский край, озеро Большое Ажбулат (200 м от берега)	с поверхности	осадок красный
	Алтайский край, оз. Большое Ажбулат (проба рапы)	0,15	осадок чёрно-белого цвета
	Новосибирская область, озеро Чебаклы, к юго-западу от оз. Чаны	с поверхности	сапропель
	Новосибирская область, озеро Чаны, у с. Юдино	с поверхности	верхний слой осадка с водорослями и слизью
	Новосибирская область, высохшее озеро рядом (на западе) с оз. Чаны	0,3	сапропель
	Новосибирская область, Каргатский район, озеро Канкуль	с поверхности	чёрный ил с запахом H ₂ S, берег
Лесостепная	Новосибирская область, Колыванский район, озеро Минзелинское	0,5 - 0,6	осадок темно-серый, мыльный
Таежная	Томская область, озеро Тараскуль	с поверхности	сапропель чёрный, грязеобразный

Таблица 2.7 - Групповой состав ОВ современных осадков озёр юга Западной Сибири

Место отбора	Глубина от поверхности, м	Me-Nn	Nn-Ar	Бензолные смолы	Спиртобензолные смолы	Асфальтены	Асфальтогенные кислоты
Алтайский край, оз. Топольное в 200 м от берега	с поверх- ности	7,34	0,50	18,90	19,37	16,24	38,71
Алтайский край, оз. Безымянное в 200 м от берега	0,1 - 0,15	12,50	3,04	23,82	24,04	1,62	34,95
Алтайский край, оз. Большое Ажбулат в 200 м от берега	с поверх- ности	3,99	0,98	4,84	65,05	1,31	23,83
Алтайский край, оз. Большое Ажбулат в 200 м от берега (проба рапы)	0,15	5,04	1,56	3,53	34,58	11,84	43,45
Новосибирская об- ласть, оз. Чебаклы	с поверх- ности	3,48	2,66	7,78	67,94	3,79	14,35
Новосибирская об- ласть, оз. Чаны	с поверх- ности	3,92	1,38	42,17	34,66	9,53	8,34
Новосибирская об- ласть, высохшее озеро рядом с оз. Чаны	0,30	7,58	2,36	26,03	12,60	13,10	38,13
Новосибирская об- ласть, Каргатский район оз. Канкуль	с поверх- ности	21,29	15,12	15,12	44,27	4,10	11,60
Новосибирская об- ласть, Колыванский район, оз. Минзелин- ское	0,5 - 0,6	3,65	0,56	17,38	22,40	42,25	13,76
Томская область, оз. Тараскуль	с поверх- ности	2,37	0,99	14,63	33,85	15,47	32,69

Геологическая характеристика и групповой состав изученных битумоидов представлены в таблицах 2.8, 2.9. Среди рассмотренных битумоидов угленосных толщ выделяются так называемые остаточные битумоиды, в которых в связи с потерей значительной части углеводородов (УВ) содержание асфальтенов и смол существенно выше (до 57%), чем в среднем для сингенетичных битумоидов (30%), и эпигенетичные битумоиды, характеризующиеся незначительным содержанием асфальтенов (8%). Состав асфальтенов изучался в сингенетичных битумоидах.

Объектом исследования гетероциклических компонентов РОВ аквагенной природы были асфальтены и смолы битумоидов из верхнеюрских и неокомских отложений Западной Сибири. Групповой состав битумоидов приведен в таблицах 2.10 – 2.12. Изученные битумоиды находятся на стадиях катагенетической преобразования ОВ от ПК до МК₂. Для сравнения состава и структуры асфальтенов из отложений с высокой биологической продуктивностью, кроме баженовского (Западная Сибирь), проанализировано несколько проб из доманика (Русская платформа – D₃) и куонамской свиты (Сибирская платформа – E).

Таким образом, в основу диссертационной работы положены результаты изучения широким комплексом физических и физико-химических методов более 300 образцов асфальтенов и смол: 133 пробы асфальтенов нефтей, 21 проба смол нефтей, 9 проб асфальтенов аквабитумоидов, 73 пробы асфальтенов РОВ (29 – аквагенного типа, 16 – террагенного типа, 19 – смешанного типа), 50 проб смол РОВ (17 – аквагенного типа, 30 – террагенного типа, 3 – смешанного типа), 22 пробы асфальтенов современных озёрных осадков (10 – из сапропелей, 12 – торфов).

Таблица 2.8 - Характеристика изученных битумоидов террагенного ОВ, в которых были изучены асфальтены

№ пп	Площадь, скважина, глубина отбора, м	Возраст	Этап и подэтап катагенеза	С орг	бхл, % на породу	Групповой состав, мас. %				
						Me - Nn	Nn - Ar	бензолы	спиртобензолы	асфальтены
1	Вэнгаяхинская, 32, 2138-2285	K _{ja+al} +K ₂	ПК ₁	1,23	0,00	14,44	14,08	**	**	31,16
2	Кысьеганская, 91, 2273-2279	J ₁₊₂	МК ₁ ¹	1,90	0,06	22,75	9,19	**	**	22,18
3	Вартовская, 331, 2366-2616		МК ₁ ¹	2,59	0,20	12,75	21,51	10,84	26,43	28,38
4	Самбурская, 152, 2260-2309	K _{ja+al} +K ₂	МК ₁ ¹	2,16	0,07	7,86	11,51	**	**	43,88
5	Крузенштерновская, 27, 1708-1718		МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	1,89	0,04	17,73	21,43	13,31	24,91	22,98
6	Медвежья, 30, 3524- 3593	J ₁₊₂		МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	9,32	0,59	16,27	15,68	10,65	10,06
7	Казанская, 3, 2766- 2773		МК ₁ ²	1,82	0,05	17,47	16,52	18,89	25,92	21,20
8	Нейтинская, 28, 2860-2890		МК ₁ ²	2,50	0,22	27,22	10,44	13,35	15,23	33,76
9	Северо-Хохряков- ская, 99, 2997-3000		МК ₁ ²	1,48	0,08	13,92	14,00	**	**	38,94
10	Усть-Котухтинская, 152, 2908-2949		МК ₁ ²	1,43	0,13	8,14	11,51	**	**	52,33
11	Усть-Котухтинская, 152, 2948-2999		МК ₁ ²	4,89	0,21	4,98	9,40	12,48	19,63	53,51
12	Верхне-Толькин- ская, 3, 3000-3003		МК ₁ ² - МК ₂	3,98	0,12	9,06	8,54	**	**	41,47
13	Нейтинская, 28, 2890-2960		МК ₁ ² - МК ₂	3,62	0,30	13,19	9,24	11,08	15,09	51,40
14	Усть-Котухтинская, 152, 2978-2999		МК ₁ ² - МК ₂	1,06	0,04	13,99	11,26	**	**	31,81
15	Восточно-Таркоса- линская, 71, 3488- 3500		МК ₂	1,21	0,12	20,54	17,59	15,84	13,54	32,39
16	Мултановская, 1, 3000-3060	МК ₂	1,40	0,09	5,82	7,14	17,75	11,64	57,64	

Таблица 2.9 - Характеристика исходных битумоидов РОВ различной генетической природы, в которых были изучены смолы

№ п/п	Площадь	Сква- жина	Глубина (м)	Возраст	Свита
1	Пальяновская	411	2603 - 2617	J _{3v}	баженовская
2	Ваньеганская	107	2643 - 2650	J _{3v}	баженовская
3	Ваньеганская	107	2650 - 2655	J _{3v}	баженовская
4	Егурьяхская	1	2733 - 2741	J _{3v}	баженовская
5	Егурьяхская	1	2741 - 2746	J _{3v}	баженовская
6	Егурьяхская	1	2746 - 2751	J _{3v}	баженовская
7	Еловая	3	2829 - 2836	J _{3v}	баженовская
8	Арчинская	40	2887 - 2892	J ₁₋₂	тюменская
9	Салымская	184	2922 - 2926	J _{3v}	баженовская
10	Южно-Табаганская	135	2934 - 2940	J ₁₋₂	тюменская
11	Калиновая	19	2934 - 2941	J ₁₋₂	тюменская
12	Северо-Чупальская	24	2985 - 3002	J _{3v}	баженовская
13	Пономаревская	2	3005 - 3008	J ₁	тогурская
14	Пономаревская	2	3019 - 3038	J ₁	тогурская
15	Пономаревская	2	3060 - 3067	J ₁	тогурская
16	Пономаревская	2	3089	J ₁	тогурская
17	Тазовская	52	3534 - 3546	J _{3v}	баженовская
18	Тюменская СГС	6	3698 - 3707	K ₁	мегионская
19	Тюменская СГС	6	3706 - 3719	K ₁	мегионская
20	Тюменская СГС	6	3787 - 3791	J _{3v}	баженовская
21	Тюменская СГС	6	3799 - 3810	J _{3v}	баженовская
22	Тюменская СГС	6	3832 - 3838	J _{3v}	баженовская
23	Тюменская СГС	6	3838 - 3841	J _{3v}	баженовская
24	Тюменская СГС	6	3841 - 3843	J _{3v}	баженовская
25	Тюменская СГС	6	3885 - 3889	J _{3v}	васюганская

Продолжение таблицы 2.9 - Характеристика исходных битумоидов РОВ различной генетической природы, в которых были изучены смолы

№ п/п	Площадь	Сква- жина	Глубина (м)	Возраст	Свита
26	Тюменская СГС	6	3953 - 3960	J _{3v}	васюганская
27	Тюменская СГС	6	3967 - 3977	J _{3v}	васюганская
28	Уренгойская	266	3985 - 4000	J ₂	тюменская
29	Тюменская СГС	6	4084 - 4097	J ₂	тюменская
30	Уренгойская	279	4330 - 4344	J ₂	тюменская
31	Тюменская СГС	6	4416 - 4427	J ₂	тюменская
32	Тюменская СГС	6	4464 - 4475	J ₂	тюменская
33	Тюменская СГС	6	4620	J ₁₋₂	котухтинская
34	Тюменская СГС	6	4867	J ₁₋₂	котухтинская
35	Тюменская СГС	6	4904	J ₁₋₂	котухтинская
36	Тюменская СГС	6	5006	J ₁₋₂	котухтинская
37	Тюменская СГС	6	5131	J ₁₋₂	котухтинская
38	Тюменская СГС	6	5198	J ₁₋₂	котухтинская
39	Тюменская СГС	6	5298	J ₁₋₂	котухтинская
40	Тюменская СГС	6	5311	J ₁₋₂	котухтинская
41	Тюменская СГС	6	5382 - 5394	J ₁₋₂	береговая
42	Тюменская СГС	6	5489 - 5557	J ₁₋₂	новоуренгойская
43	Тюменская СГС	6	5624	T ₃	витютинская
44	Тюменская СГС	6	5658 - 5699	T ₃	витютинская
45	Тюменская СГС	6	5711 - 5719	T ₃	витютинская
46	Тюменская СГС	6	5992	T ₂	варенгаяхинская
47	Тюменская СГС	6	6015 - 6033	T ₂	варенгаяхинская
48	Тюменская СГС	6	6067 - 6121	T ₂	варенгаяхинская
49	Тюменская СГС	6	6182 - 6278	T ₂	варенгаяхинская
50	Тюменская СГС	6	6399- 6413	T ₂	варенгаяхинская

Таблица 2.10 - Характеристика изученных битумоидов аквагенного типа ОВ (женовская свита), в которых были изучены асфальтены

№ пп	Площадь	Глубина, м	Этап и подэтап катагенеза	С _{орг}	бхл, % на породу	Групповой состав, мас. %				
						Me - Nn	Nn - Ar	бензолные	спиртобензолные	асфальтены
1	Ваньеганская, 107	2626-2640	МК ₁ ¹	12,78	1,11	21,87	28,35	9,69	32,60	7,49
2	Ваньеганская, 107	2643-2650	МК ₁ ¹	15,50	1,19	20,56	27,28	9,93	31,75	10,48
3	Ваньеганская, 107	2653-2680	МК ₁ ¹	9,72	0,96	21,10	24,40	11,42	35,84	7,24
4	Ваньеганская, 107	2680-2685	МК ₁ ¹	10,56	1,04	20,66	23,69	10,20	33,96	11,49
5	Ваньеганская, 107	2685-2693	МК ₁ ¹	9,13	0,89	20,22	24,49	9,80	34,53	10,96
6	Топатьяхинская, 61	2886-2892	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	8,45	1,65	17,26	27,01	12,45	26,16	17,12
7	Еловая, 3	2805-2820	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	16,69	1,89	12,16	23,78	7,33	39,83	16,90
8	Еловая, 3	2820-2822	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	19,97	2,25	10,26	22,88	11,70	35,59	17,57
9	Еловая, 3	2822-2829	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	11,74	1,62	13,42	24,10	8,63	39,79	14,06
10	Еловая, 3	2829-2836	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	10,57	1,32	16,14	25,92	12,42	30,84	14,68
11	Егурьяновская, 1	2733-2741	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	16,35	1,75	15,25	26,78	13,11	31,49	13,37
12	Егурьяновская, 1	2741-2746	МК ₁ ¹ -МК ₂ ¹	11,35	1,21	18,78	28,30	9,32	27,04	16,56
13	Егурьяновская, 1	2746-2776	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	7,81	1,48	20,55	24,00	9,19	29,87	16,39
14	Северо-Сикторская, 81	2687-2696	МК ₁ ²	6,29	0,64	36,28	20,81	9,14	26,78	7,03
15	Северо-Сикторская, 81	2686-2694	МК ₁ ²	3,03	0,30	37,25	16,31	15,42	23,63	8,69
16	Северо-Сикторская, 81	2694-2704	МК ₁ ²	6,15	1,10	31,36	23,46	12,76	20,38	12,04
17	Коликъеганская, 3	2422-2426	МК ₁ ²	3,92	0,81	31,32	24,50	9,04	24,30	10,84
18	Угутская, 2	2843-2847	МК ₁ ²	18,48	2,12	9,06	22,86	7,73	42,17	18,18
19	Чупальская, 57	2946-2950	МК ₁ ²	8,78	1,12	14,04	20,70	11,55	33,24	20,47
20	Северо-Чупальская, 24	3000-3002	МК ₁ ²	14,23	1,31	14,12	26,01	9,83	28,37	20,67
21	Северо-Чупальская, 24	3006-3008	МК ₁ ²	12,59	1,55	19,00	26,89	11,46	27,92	14,73
22	Северо-Чупальская, 24	3077-3085	МК ₁ ²	9,22	1,84	21,44	22,90	10,08	32,14	13,44
23	Губкинская. 42	2884-2888	МК ₁ ² -МК ₂	6,38	0,58	23,53	17,17	8,81	28,39	22,10
24	Комсомольская, 2	2897-2902	МК ₁ ² -МК ₂	14,96	2,22	15,22	26,47	12,49	26,41	19,41
25	Губкинская. 45	2861-2882	МК ₁ ² -МК ₂	5,98	0,87	28,53	20,47	11,30	25,67	14,03

Таблица 2.11 - Характеристика битумоидов келловей-оксфорд-кимериджских отложений, в которых были изучены асфальтены

№ п/п	Площадь, скважина, глубина отбора, м	Возраст	Этап и подэтап катагенеза	C _{орг}	бхл, % на породу	Групповой состав, мас. %					
						Me - Nn	Nn - Ar	СМОЛЫ			асфальтены
								бензолы	спиртобензолы	сумма смол	
1	Соленинская, 25, 2640-2655	J ₃ k+0	МК ₁ ²	1,10	0,08	40,93	10,55	11,05	28,10	39,15	24,10
2	Бованенковская, 60, 2767-2790		МК ₁ ²	1,20	0,09	23,80	11,44	нет данных	нет данных	40,66	37,41
3	Колтогорская, 2р, 2799-2998		МК ₁ ²	16,12	0,66	2,89	9,83	10,81	13,75	24,56	62,72
4	Усть-Часельская, 204, 2810-2820		МК ₁ ²	2,50	0,06	7,00	15,56	нет данных	нет данных	39,11	9,37
5	Заполярная, 83, 3375-3476		МК ₁ ²	2,32	0,19	9,66	20,42	12,10	20,41	32,51	53,18
6	Заполярная, 83, 3475-3484		МК ₁ ²	1,88	0,057	6,35	11,61	нет данных	нет данных	28,86	38,33
7	Коликъеганская, 1-4р, 2382-2496	J ₃ km	МК ₁ ¹	3,36	0,29	18,42	17,97	11,24	16,50	27,74	35,87
8	Южно-Русская, 1р, 2802-2824		МК ₁ ²	3,96	0,31	27,74	19,60	14,59	29,01	43,60	9,06
9	Губкинская, 45, 2906-2919		МК ₁ ²	4,23	0,52	32,14	18,65	10,21	26,11	36,32	12,89
10	Западно-Тарко-салинская, 98р, 3260-3265	J ₃ k+0+km	МК ₃ ¹	3,44	0,22	18,99	18,29	13,70	18,70	32,40	30,32

Таблица 2.12. - Характеристика изученных битумоидов из отложений неокома, в которых были изучены асфальтены

№ п/п	Площадь, скважина, глубина отбора, м	Возраст	Этап и подэтап катагенеза	C _{орг}	бхл, % на породу	Групповой состав, мас. %					
						Me - Nn	Nn - Ar	смолы			асфальтены
								бензольные	спиртобензольные	сумма смол	
1	Арктическая, 11, 2430-2450	K _{1v}	MK ₁ ²	1,41	0,10	29,16	15,40	7,53	18,50	26,03	29,41
2	Губкинская, 45, 2817-2827	K _{1b}	MK ₁ ²	2,04	0,20	26,35	21,97	12,17	22,28	34,45	17,23
3	Харасавейская, 19, 2507-2520	K _{1b+v}	MK ₁ ¹	2,24	0,12	20,38	7,66	нет данных	нет данных	42,29	29,67
4	Харасавейская, 19, 3165-3175	K _{1v}	MK ₁ ²	0,82	0,05	49,75	13,35	10,06	15,85	25,91	10,99
5	Холмогорская, 1, 2555-2567	K _{1v}	MK ₁ ²	0,42	0,03	14,76	9,95	13,93	32,00	45,93	29,36
6	Холмогорская, 1, 3010-3012	K _{1g+br}	MK ₁ ²	1,60	0,11	7,73	7,19	нет данных	нет данных	34,29	50,79
7	Южно-Тамбейская, 5, 3300-3310	K _{1b}	MK ₁ ²	2,21	0,18	28,37	9,62	13,44	20,47	33,91	28,10
8	Южно-Тамбейская, 5, 3020-3040	K _{1b}	MK ₁ ²	2,39	0,06	10,09	9,08	нет данных	нет данных	37,56	47,27
9	Южно-Тамбейская, 5, 3373- 3390	K _{1v}	MK ₁ ²	1,44	0,05	17,74	5,32	нет данных	нет данных	47,75	29,19

2.2. Методика исследования

Проведённый в главе 1 анализ литературных данных по изучению гетероциклических компонентов нефтей, РОВ и ОВ современных осадков, показал, что исследования состава и строения этих высокомолекулярных компонентов носят несистематический характер, поэтому не позволяют проследить генетические вза-

имосвязи в их строении. Главной причиной слабой изученности этих веществ являются большие размеры молекул, сложность состава, их высокая склонность к межмолекулярной ассоциации, ограничивающей возможности селективного фракционирования и получения надежной количественной структурной информации. Для детально изучения химической природы гетероциклических компонентов недостаточно использование одного или двух методов исследования, необходим широкий комплекс методов, позволяющий получить наиболее полное представление о составе и структуре этих сложных составляющих РОВ и нафтидов.

Такая методика исследования была создана автором совместно с А.Э. Конторовичем [Борисова, Конторович, 1991] вначале для изучения асфальтенов. Позднее значительная часть методов была использована автором в схеме изучения состава и структуры смолистых компонентов нефтей и РОВ. Разработанный комплекс физических и физико-химических методов в сочетании с классическими химическими анализами позволяет выявить важнейшие особенности химической и надмолекулярной структуры асфальтенов и смол, установить их специфические черты в западносибирских нефтях различного типа и РОВ морской и континентальной природы (Рисунок 2.4). Химическая структура асфальтенов и смол исследовалась оптическими методами – спектроскопией в инфракрасной (ИК) и видимой областях и радиоспектроскопическими – ядерным магнитным резонансом высокого разрешения на протонах (ПМР) и изотопе углерода ^{13}C (ЯМР ^{13}C), электронным парамагнитным резонансом (ЭПР). В схему исследования гетероциклических компонентов были также включены элементный, изотопный анализы и определение молекулярной массы. Изучение надмолекулярной организации асфальтенов проводилось методом Коултера, рентгеноструктурным анализом и электронной микроскопией. Представления о структуре асфальтенов автор дополнил исследованием их термической стойкости и остаточного нефтегенерационного потенциала. С этой целью были проведены термический анализ асфальтенов и пиролиз Rock-Eval.



Рисунок 2.4 – Схема исследования асфальтенов и смол РОВ и нефтей.

Особое значение при выделении асфальтенов необходимо придавать выбору растворителей и оптимальных условий проведения эксперимента [Сергиенко и др., 1979 и др.]. Существующие методики по выделению асфальтенов различаются в зависимости от выбора в качестве растворителя петролейного эфира, изопентана, гексана, гептана и др. Помимо химической природы растворителя на количество выпавшего осадка влияет изменение кратности соотношения растворитель: навеска изучаемого вещества и число переосаждений. Так И.А.Юркевич и Е.Р.Разумова в своих исследованиях [Юркевич, Разумова, 1981] вычислили и экспериментально показали, какое количество низкомолекулярных продуктов сорбируется на асфальтенах при однократном их осаждении. Причём, при «холодных способах» наблюдается значительная адсорбция смол и выпадение парафинов, в случае горячей экстракции в аппарате Сокслета эти недостатки устраняются.

В настоящей работе асфальтены выделяли по схеме, принятой в СНИИГ-ГиМСе и в ИНГГ СО РАН [Современные методы..., 1973]. В соответствии со сложившейся за многие годы в лабораториях органической геохимии схемой исследования нефтей и битумоидов использовался петролейный эфир с температурой кипения 40-700С в соотношении 1:40 с повторным переосаждением. Частично

нефтяные асфальтены выделял лично автор. Асфальтены из аквабитумоидов выделяла В.П.Данилова [Данилова, Конторович, 1977]. Смолы в соответствии со схемой (см. рисунок 2.4) получали из мальтенов с помощью элюентной хроматографии и делили на бензольные и спиртобензольные по стандартной методике [Современные методы..., 1973].

Для определения молекулярной массы асфальтенов и смол в работе был использован метод криоскопии в нафталине, как наиболее достоверный [Сергиенко и др., 1979]. В силу того, что асфальтены обладают чрезвычайно высокой склонностью к ассоциации, в ряде методик определяется не истинный вес молекул асфальтенов, а вес коллоидных частиц [Сергиенко и др., 1979]. Определение элементного состава асфальтенов и смол (углерода, водорода, серы и азота) было проведено микрометодом скоростного сжигания органического вещества в быстром токе кислорода из одной навески и на элементном анализаторе модели ЕА 1110 [Борисова, Конторович, 1991].

Спектры поглощения асфальтенов и смол в области 240-600 нм снимались в бензоле на спектрофотометре СФ-26. По разработанной М.М. Колгановой [Колганова, 1968] методике определялось содержание ванадиевых и никелевых порфиринов. Адсорбционные особенности металлокомплексов – полоса Соре в ближней УФ области (400-410 нм) и пара полос меньшей интенсивности в видимой области. Ванадиевому комплексу соответствуют полосы поглощения с максимумами около 570 и 530 нм, никелевому – около 550 и 510 нм. Количественное содержание порфиринов в асфальтенах и смолах определялось по максимальным пикам: около 570 нм – для ванадиловых и около 550 нм для никелевых порфиринов.

Методом ИК-спектроскопии на приборе Specord IR-75 изучен структурно-групповой состав смол и асфальтенов. ИК-спектры асфальтенов снимались на спектрометре в таблетках с бромистым калием при концентрации исследуемого вещества 1%. Для получения достоверных данных ИК-спектры записывали при разных режимах, чтобы добиться лучшего разрешения слабых полос. ИК-спектры смол снимали на солевых подложках и в разборных кюветах толщиной 0, 0013 м. Методику съемки ИК-спектров разработала Л.Ф.Липницкая при участии автора.

Гетероциклические соединения нефтей и битумоидов РОВ имеют сложный многокомпонентный состав, и их ИК-спектр представляет собой их усредненную структурно-групповую характеристику (Рисунок 2.5). Отнесение полос проводилось с использованием литературных источников [Беллами, 1963; Иогансен, Броун, 1963; Глебовская, 1956, 1958; Шакс, Файзуллина, 1974; Посадов и др., 1977; Ермакова, 1980; Спейт, Поконова, 1982; Современные методы..., 1984; Камьянов, 1990 и др.]. Выбранная для изучения асфальтенов и смол область инфракрасного поглощения ($400-4000\text{ см}^{-1}$) характеризуется колебаниями различных структурных групп: ароматических, алифатических, карбонильных, карбоксильных и других.

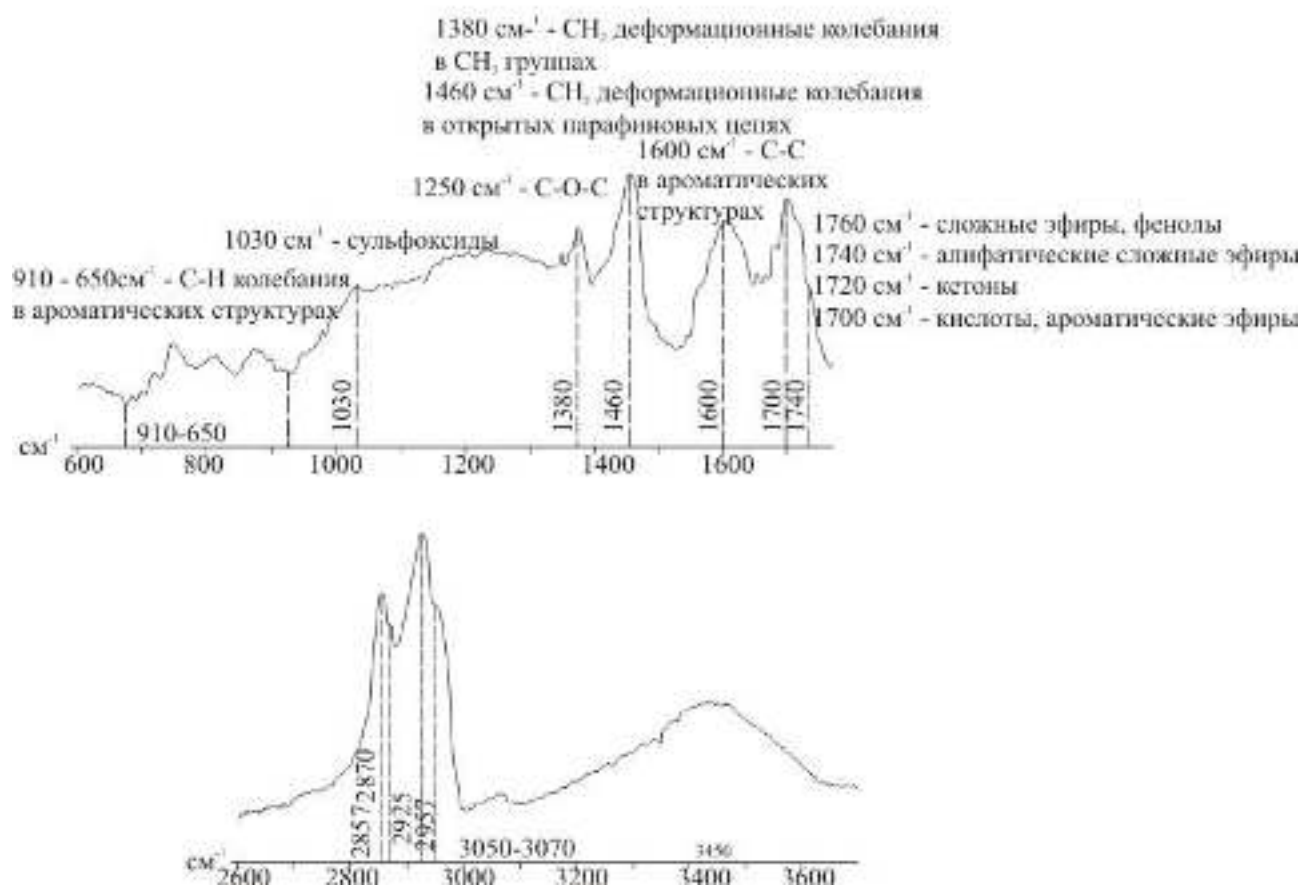


Рисунок 2.5 – Типичный ИК-спектр смол и асфальтенов.

Количественные методики использования ИК-спектроскопии для изучения смол и асфальтенов Л.Ф. Липницкой и автором разрабатывались еще в 80 годы в СНИИГГиМСе [Липницкая, 1973; Липницкая, Конторович, Борисова, 1976]. Они

были ранее в значительной мере опубликованы и в настоящей работе детально не рассматриваются; особое внимание уделено лишь отдельным важным моментам. При этом, следует отметить, были учтены исследования в этом направлении Г.Ф. Григорьевой и др. (1970), Е. А. Глебовской (1971), И.Б. Бронфина (1971), Д.И. Дробота и др. (1973), Т.Г. Черновой (1975), Т.А. Филимоновой (1976), Х.К. Кастекса [Castex, 1977] и других исследователей.

Из-за наличия в молекуле асфальтенов и смол ароматических соединений с фенольными и карбонильными структурами содержание углерода в ароматических кольцах по интегральному поглощению в области $1568-1642\text{ см}^{-1}$ существенно завышается. Поэтому для определения степени ароматичности автор использовал скорректированный график зависимости $K_{1600\text{ б/л}}$ и содержания C_{ar} (Рисунок 2.6) [Липницкая, 1973].

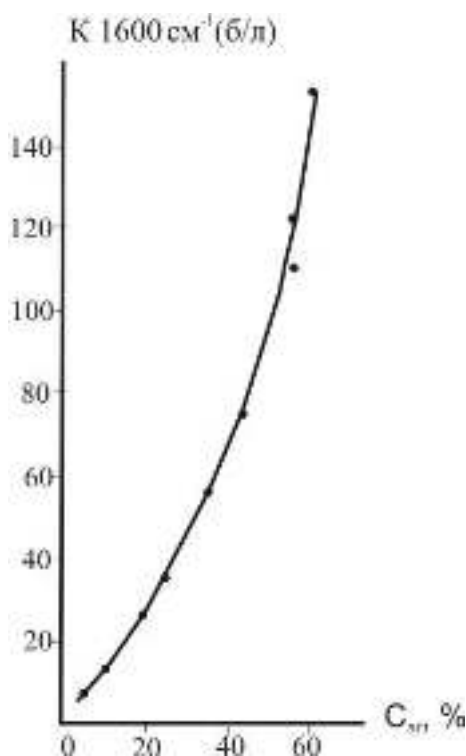


Рисунок 2.6 – Калибровочный график определения степени ароматичности высокомолекулярных компонентов.

В области $1690-1760\text{ см}^{-1}$ лежат наиболее информативные полосы, характеризующие поглощение кислородсодержащих структур, входящие в состав гетероциклических компонентов. Так максимум поглощения на полосе 1710 см^{-1} свидетельствует о преобладании в структуре ароматических эфиров и кислот, а 1740 см^{-1}

¹ – алифатических эфиров. Для количественной оценки роли кислородсодержащих структур в асфальтенах и смолах были рассчитаны спектральные коэффициенты, отражающие относительное содержание в гетероциклических компонентах алифатических сложных эфиров - $K_1 = (1740)/(1460)$, кислот вместе с ароматическими эфирами - $K_2 = (1700)/(1460)$, гидроксидов и карбоксидов органических кислот - $K_3 = (3300)/(2920)$ [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова и др., 2010а; Борисова, 2014]. В качестве реперных в работе выбраны традиционно используемые в ИК-спектроскопии полосы поглощения CH_2 -групп [Юркевич, Разумова, 1981; Борисова, 2012].

Метод ядерного магнитного резонанса на протонах (ПМР) высокого разрешения позволяет получить информацию о распределении водорода между различными структурными элементами в сложных органических молекулах. Спектры ПМР снимали на спектрометре Bruker с рабочей частотой 200 МГц. Асфальтены и смолы записывали в дейтерированном хлороформе (CDCl_3), время задержки – 20 с., длина 90° импульса – 10 мкс, числе накоплений – 3-10. Характерные ПМР-спектры смол и асфальтенов, представленные на рисунке 2.7, состоят из четырёх полос различной интенсивности [Борисова, 2012].

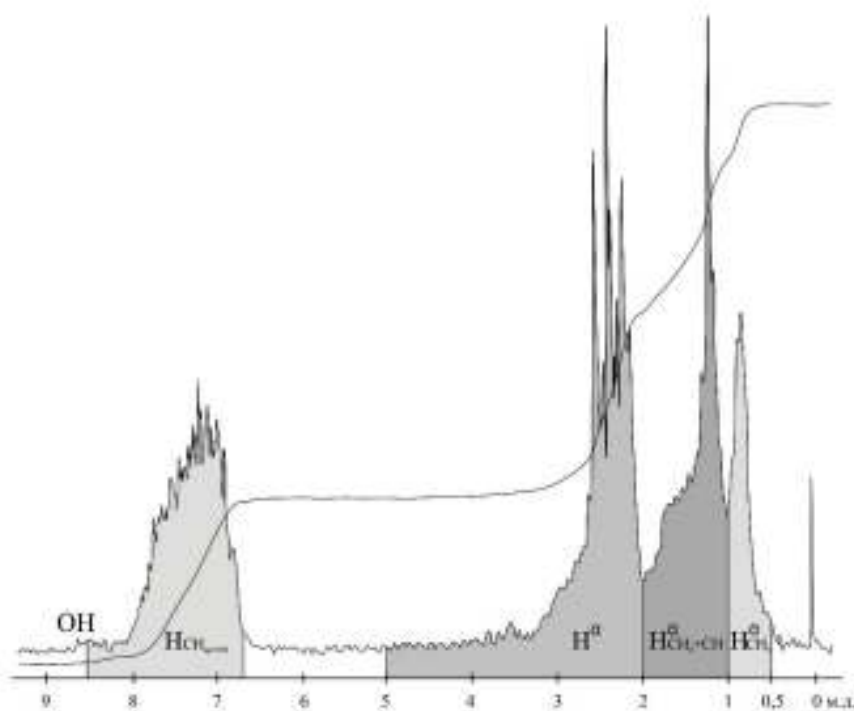


Рисунок 2.7 – Типичный ПМР-спектр смол.

В области сильных полей наблюдаются две наиболее интенсивные перекрывающиеся полосы поглощения с химическими сдвигами 0,5 – 1,0 и 1,0 – 2,0 м.д. Первая полоса относится к атомам водорода в метильных группах ($H_{CH_3}^{\alpha}$), вторая – к протонам метиленовых и метинных групп, исключая группы, находящиеся в α – положении к ароматическому кольцу ($H_{CH_2+CH}^{\alpha}$). Полоса поглощения в области 2,0 - 5,0 м.д. обусловлена резонансом атомов водорода насыщенных групп (H_{α}), находящихся не в α -положении к ароматическому ядру. В области слабого поля 6,8 - 8,5 м.д. наблюдается широкий малоинтенсивный сигнал поглощения протонами ароматических ядер ($H_{CH_{ar}}$). Область ароматических протонов некоторые авторы [Clutter et al., 1972 и др.] делят на водород в однокольчатых ароматических структурах типа толуола, ксилола, бензола и т.д. и водород полициклических ароматических фрагментов. Предполагаемая граница проходит через 7,05 м.д. Сигнал подвижных атомов водорода ОН проявляются в той же области, что и протоны ароматических ядер, но интенсивность их значительно ниже. Количественная оценка содержания водорода производится по соответствующим отрезкам интегральной кривой, записанной одновременно со спектром, причём суммарная интенсивность сигналов принимается за 100% [Современные методы..., 1973].

Спектроскопия ЯМР на изотопах ^{13}C позволяет получить информацию о распределении атомов углерода по структурным группам. Однако вследствие малого естественного содержания таких ядер в исследуемых образцах и из-за существенно уширенных линий асфальтенов и смол в спектрах (вследствие высокого парамагнетизма) широкого применения магнитный резонанс на ядрах ^{13}C не получил. В настоящей работе спектры ЯМР ^{13}C небольшой коллекции асфальтенов и смол снимали на импульсном спектрометре НХ-90 (фирмы Bruker) на чистоте 22, 63 МГц. Для стабилизации резонансных условий использовали сигнал хлороформа $CDCl_3$, который служил растворителем; число накоплений выбиралось от 500 до 5000. Для точного измерения интенсивности сигнала в спектре применяли выравнивающий парамагнитный реагент – ацетил-ацетанат хрома. Образец поме-

щали в ампулу с внешним диаметром 10 мм. Химические сдвиги измеряли относительно ГМДС [Борисова, 2012]. На рисунке 2.8 приведены типичные ЯМР ^{13}C -спектры асфальтенов и смол. Идентификация спектров проводилась по литературным источникам [Яшина и др., 1979; Шебор и др., 1981; Смирнов, Крапивин, 1985а; Смирнов М., Смирнов Б., 1985б; Посадов и др., 1985; и др.]. Область 130-150 м.д. характеризует атомы углерода в ароматическом кольце, атомы углерода в замещённом ядре и часть атомов углерода в незамещённых ядрах. Область 100-130 м.д. характеризует другую часть атомов углерода в незамещённых ядрах. Атомы углерода карбонильных групп характеризуются химическими сдвигами в диапазоне 100-220 м.д. относительно ГМДС. В области сильных полей (10-70 м.д.) дают резонансы атомы углерода в насыщенных группах, включая соседние с атомом кислорода.

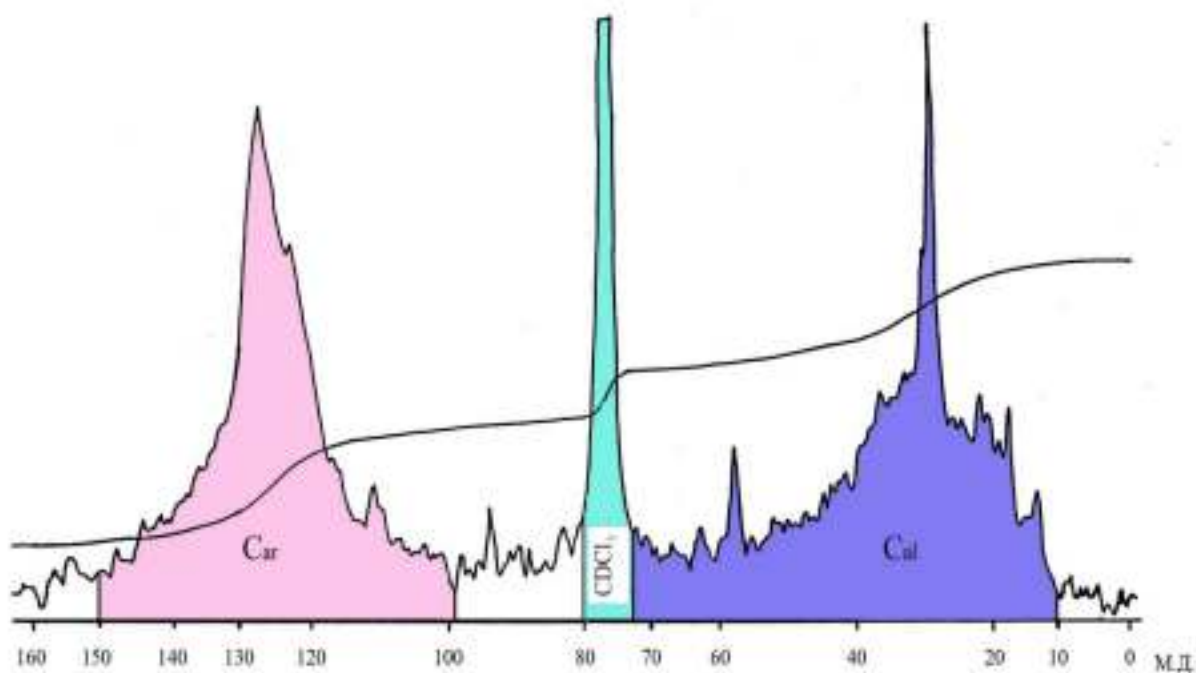


Рисунок 2.8 – Типичный ЯМР ^{13}C -спектр смол и асфальтенов.

Из-за сложности интерпретации спектров ЯМР ^{13}C (особенно алифатической части), а также из-за отсутствия в арсенале геохимических лабораторий дорогостоящего оборудования, большинство исследователей получают данные о распределения углерода из данных ПМР-, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Это так называемый интегральный структурный анализ (ИСА). Впервые этот

термин ввели в своих работах Е.Хирша и К. Альгельт [Hirsch, Altgelt, 1970], позднее появилась схемы Дж. Броуна, В. Ладнера [Brown et al., 1970] модификации которых наиболее часто используются исследователями. В работе [Бейко и др., 1988] В.Ф. Камьяновым выполнен анализ серьёзных ошибок при расчётах структурных параметров асфальтенов из-за ряда допущений, наиболее часто используемых аналитиками.

В СНИИГГиМСе был накоплен значительный опыт структурно-группового анализа фракций нефтей и битумоидов, в том числе асфальтенов и смол на основании результатов определения молекулярной массы, элементного состава, данных ИК-, УФ-, ЯМР- спектроскопии [Липницкая и др., 1976]. В настоящей работе применены схемы, предложенные Л.Ф. Липницкой совместно с автором [Липницкая, 1976 и др.], а также учтены близкие схемы, опубликованные позднее в работах [Попов, 1982; Надиров и др., 1984; Бейко и др., 1988; Головки и др., 2010]. Используемый в работе подход к структурно-групповому анализу ранее детально описан автором в кандидатской диссертации [Борисова, 1989] и здесь не приводится.

Метод ЭПР позволяет получить важную информацию об особенностях молекулярной структуры асфальтенов и смол. Спектры ЭПР снимались на радиоспектрометре Radiopan ($\Delta=3\text{ см}$, $f_{\text{мод}}=100\text{ кГц}$). Использован двойной резонатор, в один из которых стационарно помещён эталон MgO с Mn^{2+} , используемый при проведении количественных измерений для контроля уровня мощности. Аналитические работы по изучению смол и асфальтенов методом ЭПР проводила Л.Г. Гилинская (2008). Образцы помещались в тонкостенные ампулы из молибденового стекла диаметром около 3 мм. Измерения проводились при комнатной температуре. Для асфальтенов и смол характерен спектр ЭПР с g-фактором, равным 2,0023 (Рисунок 2.9). Свободные электроны или радикалы, вызывающие это поглощение связаны с нелокализованными системами π -электронов или с дефектами (пустотами) в многослойных карбоциклических конденсированных системах.

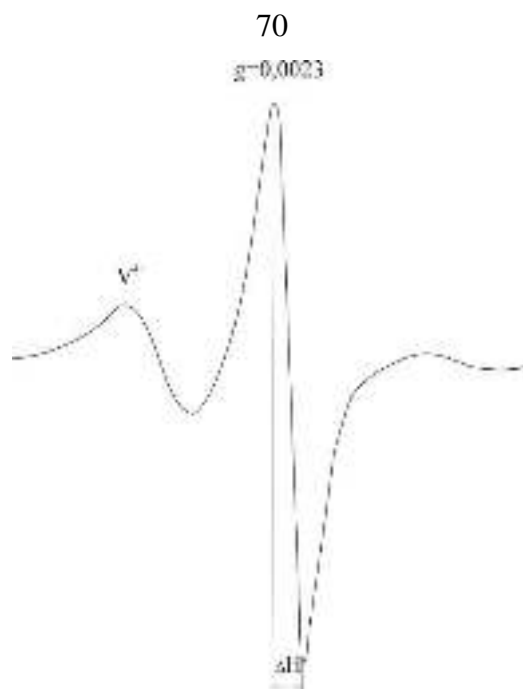


Рисунок 2.9 – Типичный ЭПР-спектр асфальтенов и смол, содержащих сигнал свободных радикалов и парамагнитных ионов V^{4+}

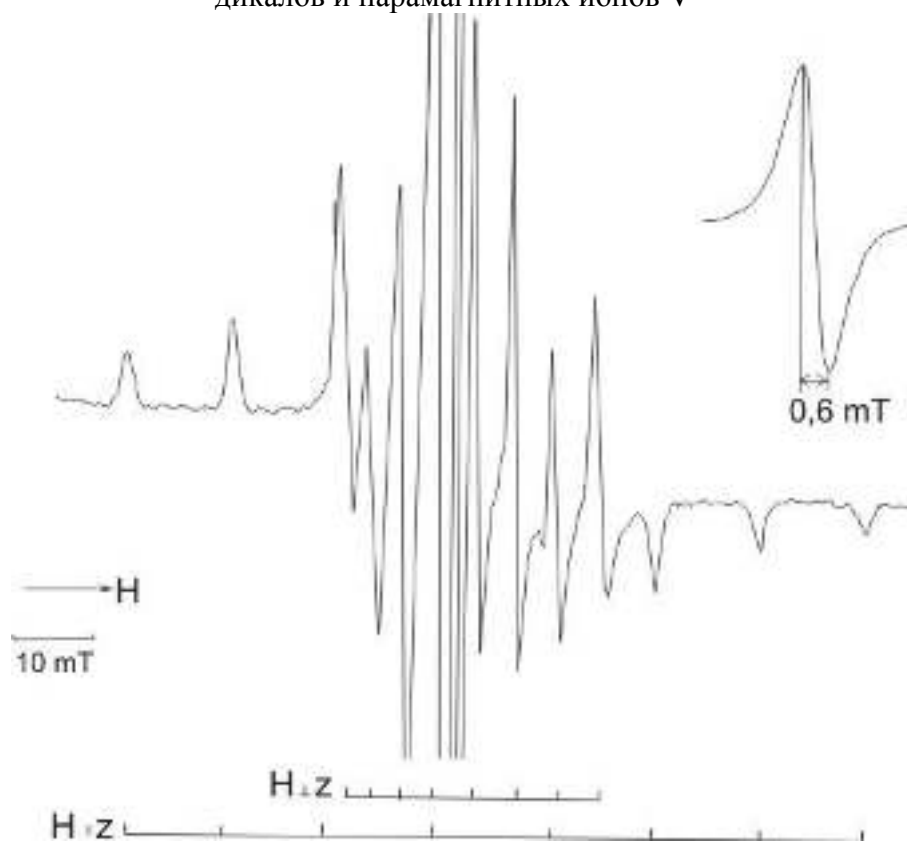


Рисунок 2.10 – 16-ти компонентная сверхтонкая структура V^{4+} .

Подсчёт концентрации парамагнитных центров по данным ЭПР-спектроскопии производился методом численного двойного интегрирования [Современные методы..., 1973; Гилянская, 2008].

Кроме свободнорадикального сигнала с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона, в асфальтенах и смолах некоторых нефтей и РОВ методом

ЭПР была зарегистрирована сложная сверхтонкая структура резонансного поглощения (СТС), обусловленная присутствием в них парамагнитного иона четырёхвалентного ванадия (V^{4+})

[Посадов и др., 1976; Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Белоногов и др., 1987; Борисова и др., 1991; Борисова и др., 1999; Борисова, Конторович, 2008а, 2010в; Борисова, 2010а, 2014 и др.]. Концентрация ванадия в исследованных пробах в относительных единицах определялась из аксиально-симметричных спектров комплексов четырёхвалентного ванадия – ванадила (VO^{2+}), который имеет СТС – 16 линий ($8_{\perp}$ и $8_{\parallel}$) в соответствии с $J_v=7/2$ (Рисунок 2.10).

При этом проводилось сравнение интегральной площади образца и эталона $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. В нефтяных асфальтенах и смолах V^{4+} химически может быть связан либо с порфиринами, либо с другими металлоорганическими соединениями, входящими в состав этих сложных гетероциклических веществ [Борисова, 2012]. Кроме того, из литературы известно, что ион V^{4+} в асфальтенах может в виде «свободного» иона входить во внутренние дефекты молекулярных слоёв или в межслоевые пустоты [Сергиенко и др., 1979; Конторович и др., 1987 и др.]. Сверхтонкая структура сигналов ЭПР в этом случае отлична [Современные методы..., 1973; Гишинская, 2008; Борисова, 2012; Гишинская, Борисова, Костырева, 2015].

Для детального изучения химической структуры гетероциклических компонентов в последние годы широко используются методы их термолиза, а также прогрев в гидротермальных условиях [Rubinstein et al., 1979; Тиссо, Вельте, 1981 и др.]. В настоящей работе для исследования асфальтенов был также выбран гидротермальный режим, так как образующиеся при этом продукты по составу ближе к природным: в них отсутствуют олефины. Опыты проводились в автоклавах из сплава ЭП437Б объемом 10 см^3 . Опыты велись в дистиллированной воде при температуре 330°C на протяжении 3-х суток. Гидротермальный опыт был проведен В.Н. Меленевским [Конторович, Меленевский, Борисова, 1988а]. Методом жидкостной хроматографии по стандартной схеме [Современные методы..., 1973] из продуктов термолиза выделяли фракции насыщенных и нафтоароматических

УВ. Далее полученные фракции исследовались методом газо-жидкостной хроматографии и комплексом спектральных методов (см. рисунок 2.4). В аналитических исследованиях продуктов термоллиза принимали участие: Н.М.Бабина, В.П. Данилова, Л.Ф. Липницкая, В.Н. Меленевский, Н.Т. Юдина и автор.

Применение рентгеноструктурного анализа при изучении строения асфальтенов позволяет получить ценную информацию о макромолекулярной организации асфальтенов. Дифрактограммы снимались на приборе Дрон-1,5 в интервале углов 2θ от 3° до 86° ($K\alpha$ C_0 , фильтр Fe) [Борисова, 1981, 2012].

На рисунке 2.11 приведена типичная экспериментальная кривая дифракции асфальтенов. Интерпретация дифрактограмм проводилась путем выделения суммарного полезного рефлекса после вычитания фона.

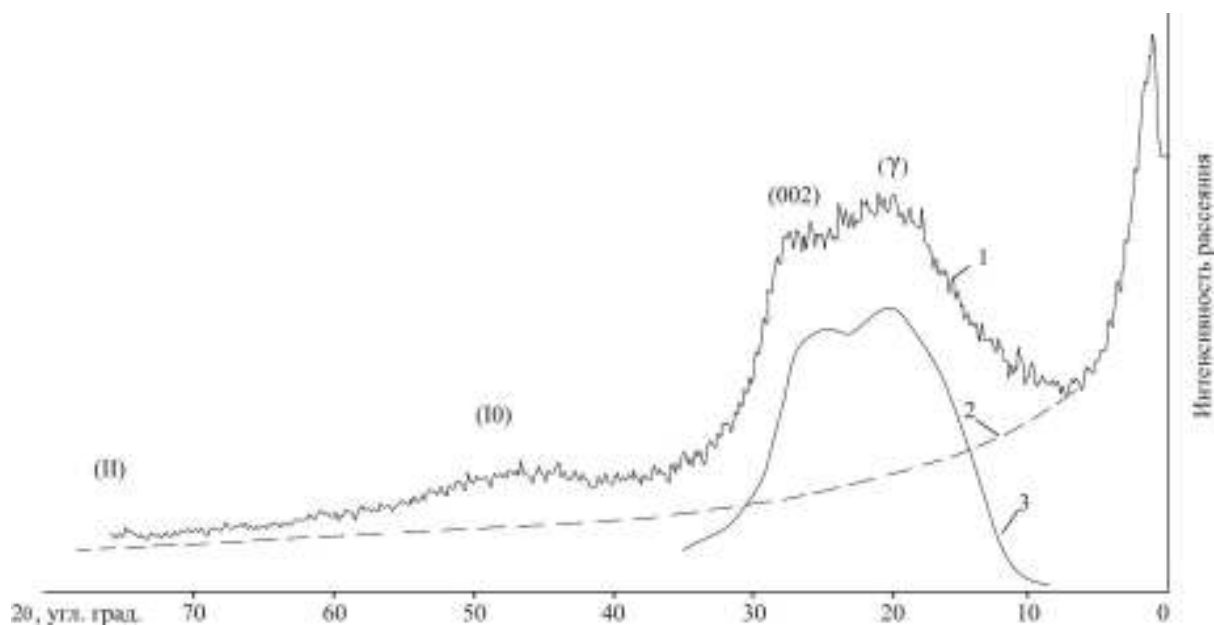


Рисунок 2.11 – Типичная дифрактограмма нефтяных асфальтенов:

1 – экспериментальная кривая; 2 – фоновая линия; 3 – кривая рассеяния после снятия фона.

На дифрактограммах всех изученных асфальтенов проявляется несколько отражений. При угле дифракции $2\theta = 26^\circ$ наблюдается пик, характерный для углеродистых веществ (002-полоса) и соответствующий отражению от ароматических слоёв. На этот пик налагается полоса, обусловленная диффузным рассеянием, возникновение которого, по мнению Т. Йена и др. (1961), связано с присутствием насыщенных структур в алифатических и алициклических группировках.

Это так называемая γ -полоса с максимумом при $2\theta=19^\circ$. Наблюдаемая на дифрактограммах асфальтенов асимметрия и уширение пика 002 при наличии значительной по интенсивности γ -полосы позволяет говорить о том, что асфальтены обладают «весьма несовершенной кристаллоподобной организацией» [Посадов и др., 1974а и др.]. Об этом же свидетельствует и отсутствие на дифрактограммах некоторых изученных асфальтенов пиков отражения (I 0) и (I I) с максимумами $2\theta = 43^\circ$ и $2\theta = 78^\circ$, которые соответствуют отражению от конденсированных ароматических углеводородов [Борисова, 1981, 2012]. Интерпретация различных структурных особенностей асфальтенов исходит из кривой приведенной интенсивности, нормализованной к электронным единицам, из которой исключено некогерентное рассеяние углерода [Махонин, Петров, 1975]. Для разделения полос автор воспользовался исследованием В. И. Дубовика и О. П. Четвериковой (1976), в котором экспериментально установа, что γ -полоса является симметричной, а 002-полоса – асимметричной, причём отношение ширины правого крыла к левому на половине высоты пика равно 1,3. Интегральные площади под кривыми γ - и 002-полос могут быть связаны с числом насыщенных ($C_{\text{нас}}$) и ароматических ($C_{\text{ар}}$) атомов углерода, соответственно.

По данным рентгеновской дифракции Т. Йен и др. [Yen et al., 1961] предложили модель асфальтенов, которую удобно экстраполировать для объяснения коллоидной природы асфальтеновых компонентов в нефти. По методике, описанной в работе [Yen et al., 1961], автор определил структурные параметры кристаллоподобных организаций, параметры так называемых пачек. Расстояние между листами конденсированных ароматических углеводородов $L_{\text{ар}}$ (Рисунок 2.12) определялось из положения максимума 002-полосы по уравнению: $L_{\text{ар}} = \lambda / 2 \sin \theta_{002}$, где λ – длина волны рентгеновского излучения. Из положения максимума γ -полосы по тому же уравнению определялось расстояние между алифатическими цепями – $L_{\text{ал}}$. Средняя толщина пачек (L), средний диаметр ароматических листов (D), среднее число ароматических листов, ассоциированных в пачке (n) вычислялись по методике, ранее детально описанной автором в работе [Борисова, 1981].

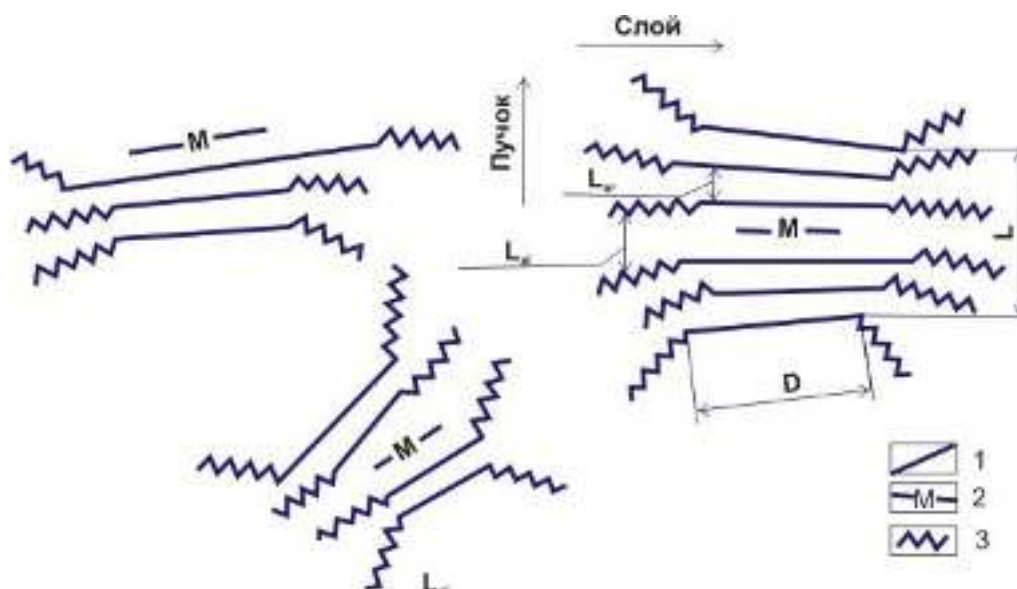


Рисунок 2.12 – Гипотетическая модель асфальтенов по [Yen, Erdman, Pollack, 1961]:
 1 – конденсированные нафтоароматические ядра; 2 – металлопорфириновые комплексы; 3 – алифатические цепи; L_{ar} – расстояние между ароматическими слоями; L_{al} – расстояние между алифатическими ответвлениями; D – диаметр конденсированных ароматических ядер; L – толщина частицы асфальтенов.

Для получения дополнительной информации о макромолекулярной организации было проведено электронно-микроскопическое изучение асфальтенов. Работа проводилась на электронном микроскопе БС-613. Анализ асфальтенов выполнялся двумя методами: 1) метод реплик, 2) метод суспензий. Метод реплик дает, собственно, микрофотографию скола асфальтенов, позволяющую судить о надмолекулярной структуре. Для изучения структуры асфальтенов микрофотографии снимались по методике «на просвет». Поскольку прозрачными для электронного пучка являются частицы толщиной до 100 нм, то пробы приготавливались двумя способами. 1) Асфальтены сильно измельчались с помощью ультразвука и в виде мелкодисперсного порошка помещали на аморфную подложку на медной сетке. С целью определения «фоновых» микропримесей проводились контрольные съёмки пустой подложки. Съёмка асфальтенов производилась при увеличении от 10000 до 100000. Второй способ приготовления образцов для электронной микроскопии – получение тонких плёнок из 0,01%-ных растворов асфальтенов в CCl_4 при комнатной температуре.

Считается, что асфальтены даже в значительно разбавленных растворах находятся в ассоциированном состоянии, причём размеры основной части диспергированных асфальтенов (70%) колеблются в интервалах 10-100 нм [Посадов и др., 1974б; Данильян и др., 1986]. Размеры ассоциатов с сольватными оболочками нельзя определить ни дифракционными, ни визуальными способами, поэтому для получения более полной информации о макромолекулярной организации асфальтенов автор использовал метод Коултера, который впервые был предложен для изучения компонентов нефти Н.К.Надиловым с соавторами [Надилов и др., 1984 и др.]. Распределение частиц по размерам в 2,5% растворов асфальтенов в смеси бензол+изобутанол (1:1) с добавкой 2% хлористого лития определялось с помощью счётчика ТА-11 (фирмы «Коултер»), позволяющего отдельно подсчитать количество частиц 16 различных размеров от 1,2 до 38,1 мкм. По результатам измерений рассчитывались средний диаметр и средний объем частиц, что позволило построить кривые распределения частиц по суммарным долям объёма, занимаемым частицами данного диаметра [Борисова, 2009б].

Представления о составе, структуре и возможных путях образования асфальтенов были бы неполными без сведений об их физических свойствах, стойкости к температуре, термопревращениях и остаточном нефтегенерационном потенциале. С этой целью были проведены дифференциально-термический (ДТА), термогравиметрический (ДТГ) анализы разложения асфальтенов и пиролиз Rock-Eval. В ДТА регистрируемым параметром является возникающая в процессе нагревания разность температур изучаемого вещества и термopассивного эталона. Термогравиметрия по производной представляет собой метод, позволяющий измерить скорость изменения массы вещества в зависимости от температуры. Термический анализ основан на сравнении термических свойств изучаемого и термоинертного вещества в ходе изменения температуры. Как известно изменение температуры вещества связано с изменением энтальпии, вызванным химическими реакциями: реакциями дегидратации, полимеризации, термоокисления, деструкции, горения и т.д. или фазовыми переходами (плавлением, перестройкой и разруше-

нием кристаллической решетки и т. д.) [Глущенко, 1968]. Такие превращения вещества обязательно сопровождаются выделением (экзотермический эффект) или поглощением (эндотермический эффект) тепла. Для получения наиболее достоверных сведений о термических свойствах асфальтенов автором проводилось изучение их методами ДТА и ДТГ в окислительной атмосфере воздуха и в инертном газе (аргоне). Дифференциально-термический анализ проводился на дериватографе типа СД-102 фирмы МОМ в атмосфере воздуха в СНИИГГиМСе Г.Е. Поляковой при участии автора (при разработке методики исследования). Скорость нагревания печи – 10 град./мин., термопара – платино-платинородиевая, параметры гальванометров ДТА – 1/5, ДТГ – 1/10, ТГ – 500мг, измерение температуры – в образце. При записи термограмм использовали керамические тигли без крышек и платиновые тигли с крышками. Концентрация исследуемого вещества 2%. В качестве эталона и инертного наполнителя использовался Al_2O_3 , прокаленный до 1000°C, который по данным ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа [Глущенко, 1968; Иванова и др., 1974; Немировская и др., 1985] не вступает во взаимодействие с углеродистым веществом. Асфальтены «разбавляли» инертным наполнителем Al_2O_3 в соотношении 1:1. В токе аргона ДТА и ДТГ-анализы проводились в ИХН СО РАН.

В практике зарубежных геохимических лабораторий пиролитический анализ по методике Rock-Eval получил широкое распространение и успешно используется для определения одновременно типа ОБ, зрелости, а также остаточного нефтегенерационного потенциала [Тиссо, Вельте, 1981; Tissot, 1981; Behar, Pelet, 1984; Методические..., 1985; Philp, Gilbert, 1987; Конторович и др., 1988а; Лопатин и др., 1998 и др.]. Исследования асфальтенов проводились в ИНГГ СО РАН В.Н.Меленевским на SRA Analyzer пиролизаторе. С повышением температуры до 300°C первыми в процессе термодесорбции улетучиваются углеводороды, уже имеющиеся в асфальтенах в свободном и адсорбированном состоянии. Количество этих УВ пропорционально площади пика, замеряемого пламенно-ионизационным детектором (ПВД) – S_1 (Рисунок 2.13).

При дальнейшем повышении температуры начинается пиролиз асфальтенов – ПИД фиксирует второй пик, площадь которого пропорциональна количеству УВ и подобных им соединений, образующихся при деструкции асфальтенов (S_2).

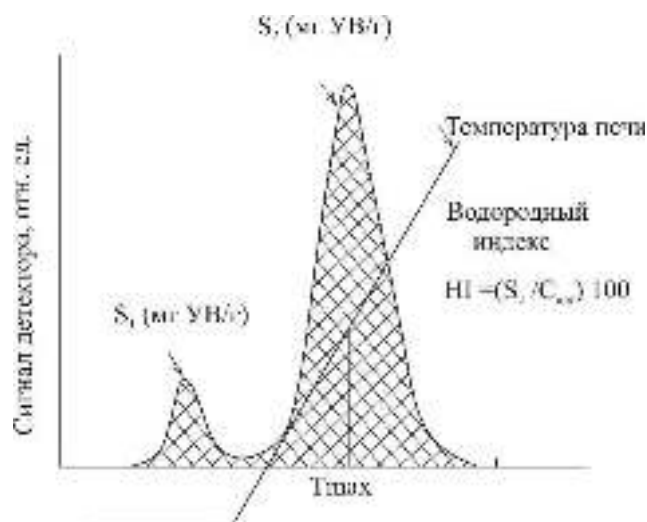


Рисунок 2.13 – Схематическая пирограмма, показывающая преобразование ОВ (увеличение температуры – слева направо). Показаны главные измеряемые величины: S_1 , S_2 и T_{max} , а также расчёт водородного индекса.

Результаты опыта выражаются массовой долей в процентах УВ, выделяющихся до 350°C – S_1 , при температуре $>350^{\circ}\text{C}$ – S_2 , либо в процентах на органический углерод в исследуемой пробе – $S_2/C_{\text{орг}}$, называемым в литературе [Методические ..., 1985] водородным индексом и характеризующим генерационный потенциал, трансформированный в УВ в природных условиях и реализованный в пиролитическом опыте.

При изучении соотношений стабильных изотопов основных элементов, входящих в состав нефтей и рассеянного органического вещества, с точки зрения геохимии нельзя ограничиваться изучением изотопного состава нефтей в целом, необходимо определять изотопный состав всех компонентов нефти, и негледоводородных в том числе [Вышемирский и др., 1973; Запивалов и др., 1980; Галимов, Кодина, 1982 и др.]. Определение изотопного состава углерода асфальтенов и смол проводилось в ТО СНИИГГиМС методом масс-спектрометрии по стандартной методике [Конторович и др., 1985а, 1986]. На масс-спектрометре МХ-1309 фактически определяется не отношение изотопных концентраций (C^{13}/C^{12}), а различие между изотопным составом элементов в исследуемом образце и изотопным

составом некоторого эталона. В качестве общепринятого стандарта используется эталон РДВ, абсолютное значение отношения C^{13}/C^{12} которого считается условным нулём. В качестве местного стандарта для удобства в работе использовалась нефть Федоровской площади, $129, \delta C^{13}$ которой равно 30,8‰.

Комплекс химических, физико-химических и физических методов изучения смолисто-асфальтовых компонентов нефтей и РОВ разработан автором в двух модификациях [Борисова, Конторович, 1991]: 1) достаточно широкий, позволяющий получать наиболее полную информацию об их составе, структуре и природе (см. рисунок 2.4); 2) узкий, включающий оптимальное количество доступных для биотуминологических лабораторий методов и наиболее информативные параметры для геохимических построений (диагностики нефтематеринских толщ, эволюционных преобразований ОВ в процессе созревания или миграции). Для установления основных направлений миграции УВ необходимо выявить генетические связи «нефтематеринская порода – нефть», а также реконструировать при длительном воздействии вторичных факторов на состав первичной нефти.

Исходя из поставленных задач, схема изучения асфальтенов и смол с целью определения типа РОВ включает сочетание экспрессных, высокоэффективных и недорогих методов: элементный анализ, спектроскопия в видимой и инфракрасной областях, пиролиз Rock-Eval. Для определения стадии катагенетической преобразованности ОВ используется элементный анализ, ИК- и ЯМР- спектроскопия [Борисова, Конторович, 1991].

При реконструкции условий седименто- и диагенеза осадков по количеству порфиринов в асфальтенах методом спектроскопии в видимой области и наличию $STC V^{4+}$ в спектрах ЭПР можно, например, судить о величине окислительно-восстановительного потенциала в осадках. Получить дополнительную информацию о принадлежности осадков к определенной геохимической фации можно и по содержанию серы в асфальтенах, и по изотопному составу углерода в них. При изучении состава и структуры нефтяных асфальтенов рекомендуется использовать

максимально возможную схему (см. рисунки 2.4, 2.14), позволяющую дать наиболее полную информацию о составе, структуре и природе асфальтенов и смол [Борисова, 2012].

При решении корреляционных задач типа «нефтематеринская порода – нефть», «нефть – нефть» в рациональную схему исследований должны быть включены методы, дающие детальную информацию о характере распределения специфических молекул УВ-биомаркеров в продуктах акватермолиза асфальтенов (см. рисунок 2.4, рисунок 2.14).

При этом весьма информативны параметры, полученные с помощью хромато-масспектрометрии: распределение индивидуальных УВ и особенно данные о стероидных и тритерпеноидных УВ, *n*-алканов и изопреноидов.

При исследовании асфальтенов биodeградированной и небиodeградированной нефтей методы ГЖХ и ХМ-МС спектрометрии позволяют обнаружить подобие в молекулярном распределении биохемофоссилий: *n*-алканов, ациклических изопреноидов, стеранов и тритерпанов, в содержании моноароматических тетрациклических соединений, а также в распределении полициклических ароматических УВ (ПАУ) [Борисова, Конторович, 1991].

Как будет конкретизировано ниже, изучение геохимии смолисто-асфальтовы компонентов (и в первую очередь асфальтенов) является эффективным, экспрессным и недорогим средством для решения многих из этих задач. На рисунке 2.14 кроме аналитических методов показаны используемые параметры асфальтенов и смол при решении геолого-геохимических задач [Борисова, 2012]

Метод анализа	Компонент		Определяемые параметры, соединения
элементный анализ	асфальтены смолы		C H (H/C) _{at} S N
изотопный анализ	асфальтены смолы		$\delta^{13}\text{C}$, ‰
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 ΔH
пиролиз Rock-Eval	асфальтены		УВ-потенциал
рентгеноструктурный анализ	асфальтены		I_{002}/I_g
газожидкостная хроматография	продукты аквапиролиза асфальтенов	метано-нафтеновая фракция	нормальные алканы ациклические изопреноиды стераны гопаны
хроматомасс-спектроскопия		нафтено-ароматическая фракция	трициклические терпаны стераны гопаны ароматические стероиды
УФ-спектроскопия			полициклические ароматические УВ (ПАУ)
низкотемпературная люминесценция			индивидуальные ПАУ

Рисунок 2.14 – Основные методы и параметры асфальтенов и смол, используемые при исследовании.

Глава 3

ОСНОВНЫЕ НЕФТЕМАТЕРИНСКИЕ ФОРМАЦИИ, ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НЕФТЕЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

3.1. Основные нефтематеринские формации

Западно-Сибирская нефтегазоносная провинция (ЗСНП) – регион, на мере которого многие годы совершенствуются важнейшие положения осадочно-миграционной теории нафтидогенеза.

Согласно теории органического происхождения нефти, все осадочные толщи делятся на: 1) нефтепроизводящие, то есть такие, в которых происходили в прошлом (или происходят в настоящем) процессы отделения от минеральных и органических частиц углеводородов, образовавшихся в материнской породе, и эмиграции их из точек генерации, и 2) нефтенепроизводящие, в которых эти процессы не происходили (и не происходят) [Конторович и др., 1967; Конторович, 2004]. По мнению Т.К. Баженовой [Баженова, 2017] термин «нефтегазопроизводящая свита» справедлив только в случае современных процессов нефтегазообразования, а таких мест в пределах континентов осталось мало, поэтому правильнее применять термин «нефтегазопроизводившая свита». Но ещё надёжнее, по её мнению, употреблять термин «нефтегазоматеринская свита». Вопрос о диагностике нефтегазоматеринских свит, выработке чётких критериев их диагностики, принадлежит к числу наиважнейших в теории органического происхождения нефти. Принципиальная схема диагностики нефтепроизводящих пород сформировалась в СССР в конце 50 – 60-х годов работами учёных ВНИГРИ, ВНИГНИ, МГУ, СНИИГГиМСА, ИГиГ СО РАН СССР, ИГИРГИ, ИГИРНИГМ, и других организаций. За рубежом наибольший вклад в разработку этой проблемы внесли Дж. Демейсон, Дж. Филиппи в США, Дж. Брукс в Великобритании, Б.Тиссо во Франции, Д. Вельте в Германии, Лоу Биджи, Ван Пу в КНР и другие учёные.

Для выделения нефтепроизводящих толщ, особенно на первых этапах разработки этой проблемы, исследователями использовался различный набор диагностических признаков. С.Г. Неручев [Неручев, 1969, 2017] впервые выделил в качестве главного диагностического параметра нефтепроизводящих свит наличие в

них следов первичной миграции. Однако, как считает А.Э. Конторович [Конторович, 1976, 2004], обнаружение в той или иной толще аллохтонных битумоидов указывает лишь на то, что в ней протекали процессы миграции УВ, но ничего не говорит об их источнике, которым может быть и данная толща, и подстилающая её, и перекрывающая её.

Ещё в 1965 году А.А. Трофимук и А.Э. Конторович [Трофимук, Конторович, 1965] построили геохимико-математическую модель эмиграции битумоидов из глинистых пластов. К близким выводам по выявлению нефтепроизводящих отложений пришли в этом же году С.Г. Неручев и И.С. Ковачева [Неручев, Ковачева, 1965]. Результаты этих исследований позволили разработать схему диагностики нефтепроизводящих отложений и выработать метод оценки сверху начальных потенциальных ресурсов нефти. А.Э. Конторовичем и А.А.Трофимуком и [Трофимук, Конторович, 1965] при построении схемы диагностики нефтепроизводящих отложений были выбраны следующие свойства: условия накопления осадков, содержание органического углерода в породах, мощность перекрывающих отложений, температура пород, стадия катагенеза органического вещества и другие. Первоначально было выяснено: делятся ли нефтепроизводящие и нефтенепроизводящие толщи по каждому признаку в отдельности. Оказалось, что нефтепроизводящими могут быть как морские, так и континентальные отложения с содержанием органического углерода от долей процента до 5-7%. По трем остальным свойствам достигается лучшее разделение, хотя для каждого из них существует интервал значений, в котором встречаются как нефтепроизводящие, так и нефтенепроизводящие толщи. Для мощности перекрывающих отложений – это глубины от 1300 до 2000 м, для температур – от 60 до 90 °С, для катагенеза органического вещества – переход к грациям $МК_1^1$ и $МК_1^2$. Основываясь на количестве, составе ОВ и степени его катагенетической преобразованности, можно лишь разделять породы на нефтепроизводящие и нефтенепроизводящие. Для более точного прогноза необходимо создать модель процессов эмиграции, так как эмиграция различных компонентов битумоидов будет неодинаковой в зависимости от того, происходит она

в растворенном состоянии вместе с отжимаемыми и пластовыми водами, в однофазном состоянии с газом или при сочетании обоих этих процессов [Конторович, 2004]. Окончательная диагностика может быть выполнена на основе тонких геохимических исследований и подтверждена прямыми доказательствами эмиграции битумоидов из нефтепроизводящих пород.

В Западной Сибири впервые в России (СССР) и в мире были разработаны принципы и начата систематическая работа по геохимической картографии нефтегазоматеринских формаций [Гурари, Запивалов, Нестеров, 1964б; Конторович, 1964а; Конторович и др., 1967, 1967а, 1967б, 1974а; Геохимия юрских..., 1971; Конторович и др., 1975; Конторович, 1976 и др.].

На основании новейших исследований по диагностике нефтепроизводящих пород в 1967–1970 гг. была разработана методика картирования нефтепроизводящих пород [Гурари, Конторович, 1967; Конторович, 1970; Неручев, 1969; Конторович и др., 1967а]. Методика позволяет показать на картах распространение нефтепроизводящих пород, а последние дифференцировать по масштабам эмиграции жидких УВ в тыс. т/км² или в тыс. т/км³. Эта методика нашла применение при изучении условий формирования залежей нефти и районировании территории нефтегазоносных провинций по степени перспективности во многих регионах СССР.

Сложившаяся в СНИИГГиМСе и в ИНГГ СО РАН система геохимического картирования предусматривает для каждой формации построение следующих карт: условий накопления и типов органического вещества, концентраций органического углерода в породах (отдельно для песчано-алевритовых и глинистых пород), удельных абсолютных масс концентрированного органического вещества (углей), содержаний автохтонных битумоидов в породах, катагенеза органического вещества (для мощных толщ отдельно для подошвы и кровли формации), удельных масс эмигрировавших из материнских пород жидких и газообразных углеводородов. Эти исследования позволяют рассмотреть в историко-геологическом аспекте отдельные формации как нефтегазогенерирующие системы на мак-

роуровне. В ИНГГ СО РАН проводилось и проводится детальное изучение нефтегазоматеринских формаций Западной Сибири на микроуровне, точнее на молекулярном и атомном уровне, что позволяет выявить генетические связи нефтематеринские породы – нефти (н. алканы, ациклические изопреноиды, полиядерные арены, порфирины, гетероциклические соединения, керогены, изотопия углерода, трицикланы, стераны, гопапы, ароматические стероиды и т.п.).

Первоначально в течение нескольких десятилетий эти работы наиболее интенсивно проводились во ВНИГРИ под руководством С.Г.Неручева и в СНИИГ-ГИМСе под руководством А.Э.Конторовича. В те годы ряд интересных исследований был выполнен в ЗапСибНИГНИ под руководством И.И.Нестерова и А.В.Рылькова, в ИГГ СО АН СССР под руководством А.А.Трофимука и В.С. Вышемирского, во ВНИИГАЗе В.И.Ермаковым и В.А. Скоробогатовым. Наибольший вклад в изучение нефтегазоматеринских формаций Западной Сибири внесен следующими сотрудниками этих научных институтов страны: Л.И. Богородской, Н.М. Бабиной, Н.А. Верховской, В.С. Вышемирским, С.И. Голышевым, Г. Ф. Григорьевой, Ф. Г. Гурари, В. П. Даниловой, М. М. Колгановой, Е. А. Костыревой, Л. Ф. Липницкой, В. Н. Меленевским, В. М. Мельниковой, В. И. Москвиным, С.Г. Неручевым, И. И. Нестеровым, В. В. Иванцовой, И. А. Олли, Г. М. Парпаровой, Е. А. Рогозиной, Г. П. Сверчковым, О. Ф. Стасовой, В. И.Сухоручко, И. Д. Поляковой, Н.Н. Ростовцевым, А.В. Рыльковым, А.А. Трофимуком, П.А. Трушковым, А.Н. Фоминым, А.С. Фомичевым, К.А. Черниковым и др. [Разработка..., 1995].

Генерация нефти и газа в Западно-Сибирской провинции, по современным представлениям, протекала в отложениях докембрия, палеозоя и мезозоя.

Рассмотрим проблемы нефтегазоносности палеозоя. Ещё в 70-80- х годах прошлого столетия И.А. Олли [Олли, 1975, 1981; Олли и др., 1986], изучая палеозойские отложения ряда площадей на юге Западно-Сибирской провинции методом люминисцентной микроскопии, сделала вывод о том, что битумообразование в палеозойских отложениях было интенсивным, широко развитым процессом, и остаточный облик синбитумоидов свидетельствовал об интенсивной нефтеотдаче этих пород.

Долгое время нефтегазоносность доюрских отложений связывали лишь с отложениями среднего палеозоя. Геохимическое изучение палеозойских отложений центральных и юго-восточных районов, а также севера Западной Сибири, в последние годы показало [Конторович и др., 1998в, 2000, 2009а; Костырева и др., 1999; Костырева, 2003а, 2003, 2004, 2005, 2014; Каширцев, Данилова, Костырева и др., 2009; Комплексный анализ..., 2010; Конторович, Костырева, 2011], что нефтегазопроизводящие породы имели место в девоне и кембрии, и ОВ накапливалось в бассейнах с морскими условиями осадконакопления. Что касается нефтегенерационного потенциала, то к настоящему времени отложения девона и кембрия значительно его исчерпали. Детальные исследования органического вещества палеозойских отложений (преимущественно девонского, кембрийского и раннесреднеюрского возраста), проведённые Е. А. Костыревой [Костырева, 2005], показали, что на юго-востоке Западной Сибири в отдельных зонах деструкция УВ не была полной.

В 1980-1990-х годах прошлого столетия и в начале XXI века в результате проведения региональных и геофизических работ и бурения скважин Тыйская-1, Вездеходная-4, Лемок-1 и Аверинская-150 и Восток-1, 3, 4 был получен большой объём новой информации [Костырева, 2005; Конторович и др., 2008а, 2008б; Конторович, Костырева, Меленевский, 2009а; Конторович, Костырева, 2011]. Анализ результатов позволил реконструировать палеогеографические обстановки осадконакопления домезозойских отложений Западно-Сибирского мегабассейна и обосновать выделение в левобережной части р. Енисей нового позднепротерозойско-кембрийского осадочного бассейна [Конторович и др., 1999, 2003, 2008а, 2008б, 2009а; Конторович А. Э., Конторович В.А., 2006].

Притоки нефти и газа получены как из глубокозалегающих горизонтов палеозойского возраста (Малоичское, Еллей-Игайское), так и из нефтегазоносного горизонта зоны контакта (НГГЗК) (Арчинское, Герасимовское, Калиновое, Лугинецкое, Нижнетабаганское, Останинское, Северо-Калиновое, Северо-Лугинецкое, Урманское, Южно-Тамбаевское, Чкаловское и др.) [Трофимук, 1964; Иванов и др., 1975; Вышемирский, Запывалов, 1981; Биджаков и др., 1981; Конторович и др.,

1991а; Айсберг, Запивалов и др., 2003 и др.], но пока крупных месторождений в палеозойских отложениях Западной Сибири не выявлено.

Относительно генезиса залежей нефти и нефтепроявлений в карстовых и каверново-трещинных коллекторах в кровле палеозойского разреза имеются разные точки зрения [Ступакова и др., 2015 и др.].

В течение длительного времени нефтегазогенерационный потенциал нижне- и среднеюрских отложений рассматривался совместно при характеристике тюменской свиты и её возрастных аналогов [Конторович и др., 1967а, Конторович и др., 1974а, 1975; Геохимия юрских..., 1971]. В последующие годы в связи с прогрессом стратиграфии появилась возможность детализировать эти построения. Существенно расширила наши представления о палеогеографических обстановках осадконакопления в юрское время обобщающее исследование А.Э. Конторовича с сотрудниками [Конторович и др., 2013].

В северных районах Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции в ранней юре накапливались преимущественно морские песчано-алеврито-глинистые осадки [Шемин и др., 2000, 2001; Шурыгин и др., 1996, 2000 и др.]. В районах, расположенных субширотной полосой севернее среднего течения реки Оби (Среднее Приобье), формировались прибрежно-морские и дельтовые осадки [Гурари, Девятов, Казаков, 1990; Егорова, Тищенко, 1990; Сурков и др., 1995]. В центральных и южных районах Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции первоначально осадки накапливались в депрессионных зонах [Егорова, Тищенко, 1990; Егорова, 1991; Конторович и др., 1994, 1995, 1995г; Конторович В. А., 1992; Белов, 1995]. Здесь главным образом формировались пролювиальные, аллювиально-пролювиальные и озёрно-аллювиальные отложения. При этом области, охваченные осадконакоплением, расширяясь, захватывали склоны, а в наиболее интенсивно погружавшихся участках и своды крупных поднятий. С формированием раннетогурских алеврито-глинистых озерно-болотных и озёрных образований (тогурская свита в Нюрольской и Усть-Тымской впадинах) на западном склоне Красноленинского свода (талинская пачка) завершился раннеюрский цикл осадконакопления.

Толщина этих отложений от 10 до 40 м [Разработка..., 1995]. Эпоха озерно-болотного и озерного осадконакопления по времени, скорее всего, совпадает с общим эвстатическим подъемом уровня вод Мирового океана и связанным с ним подъемом уровня грунтовых вод в центральных и южных районах Западной Сибири [Конторович и др., 1994; Конторович и др., 1995г, 1998б]. В отдельные периоды ингрессий озёрные водоёмы могли иметь связь с открытым морем и солённость вод в них повышалась.

Климат раннего тоара был теплым и влажным, что способствовало развитию растительности на суше и значительной биологической продуктивности озёрных водоемов [Конторович и др., 1995а, 1995; Конторович, 2004]. В условиях выравненного рельефа в областях денудации и низкого темпа терригенного осадконакопления формировались осадки, обогащенные органическим веществом (ОВ). В глинистых озёрных отложениях раннего тоара современные концентрации органического вещества составляют 1,5-3,0% [Разработка..., 1995]. Основная масса ОВ, судя по изотопному и химическому составу керогена, также по петрографическим данным, представлена фоссилизированными продуктами высшей наземной растительности. В некоторых разрезах, например, в Нюрольском бассейне на Пономаревской площади, в Усть-Тымском бассейне в районе г. Колпашево, были выделены отдельные слои с ОВ сапропелевого генезиса (образованного планктоно- и бактериогенным органическим веществом) [Конторович и др., 1995а]. Изотопный состав углерода керогена в этих отложениях равен ((-34) – (-29) ‰) указывает на полимерлипидную природу органического вещества [Разработка..., 1995]. Аналитических материалов для картирования закономерностей изменения концентраций $C_{орг}$ в отдельных палеоозерах недостаточно. По имеющимся данным и по аналогии с другими бассейнами и современными озёрами можно предполагать, что концентрации ОВ в отложениях таких озёрных водоемов возрастают к наиболее глубоководным центральным частям палеобассейнов.

Остаточный потенциал ОВ тогурской свиты, несмотря на значительный катагенез (MK_1^2), отвечающий середине главной зоны нефтеобразования, достаточно велик и составляет от 200 до 600 мг УВ/г $C_{орг}$ (чаще более 400 мг УВ/г $C_{орг}$)

[Разработка..., 1995]. Особенно богаты ОВ породы средней части разреза: содержат от 0,20 до 0,70% битумоидов на породу. Более 50% от массы битумоида составляют углеводороды (УВ), в которых преобладают насыщенные соединения, причём отношение концентраций насыщенных и ароматических углеводородов меняется от 2 до 5. В составе н-алканов в максимальных концентрациях присутствуют соединения состава C_{19} - C_{22} , в насыщенной фракции в значительных концентрациях встречаются ациклические изопренаны; среди изопренанов в наибольшей концентрации присутствует пристан, отношение пристан/фитан меняется от 1,2 до 4,0 [Конторович и др., 1994; Конторович и др., 1995а].

Принципиально иной состав имеет ОВ талинской пачки (тогурской свиты) в Талинской зоне нефтегазонакопления. Оно имеет изотопный состав углерода (-28) – (-25) ‰ и сложено главным образом витринитом, что свидетельствует о значительной роли лигнина в формировании его состава [Разработка..., 1995]. В озерном водоеме в раннетюрское время захоронялись преимущественно сносимые с суши остатки высшей наземной растительности, а также водорослей и травянистых растений. Озеро периодически зарастало и превращалось в болото. Остаточный генерационный потенциал этого ОВ невысокий – от 50 до 200 мг УВ/ г $C_{орг}$, битумоиды составляют по массе до 0,15% на породу, концентрация УВ в них изменяется от 10 до 20 %. В составе углеводородов преобладают насыщенные, отношение насыщенных углеводородов к ароматическим УВ – от 2 до 3. Во фракции н-алканов преобладают углеводороды C_{20} - C_{25} , в изопреноидных ациклических углеводородах отношение пристан/фитан равно 2-5 [Конторович и др., 1994; Конторович и др., 1995].

В северных районах прибрежно-морского и морского осадконакопления концентрации органического углерода изменяются в тех же пределах, но встречаются и территории с отложениями более высокой концентрацией $C_{орг}$ (до 2% и более). Они приурочены главным образом к зонам прогибов, где накапливались наиболее глубоководные осадки. Однако, даже в таких районах Севера, как Уренгойский и Усть-Енисейский, в составе органического вещества чисто альгинито-

вого материала практически нет, а преобладающий компонент – витринит [Фомин, 2005 и др.]. На значительную роль в исходном составе органического вещества продуктов деструкции и фоссилизации остатков высшей наземной растительности указывает также и повышенное содержание в ОВ изотопа ^{13}C : $\delta^{13}\text{C}$ изменяется от (–28 ‰) до (–26 ‰). Не исключено, что часть липидных компонентов планктоно- или бактериогенного ОВ подверглась окислению и полимеризации в осадках ещё в диагенезе, так как анаэробная обстановка в наддонных водах и верхнем слое осадков отсутствовала [Конторович, Богородская, Мельникова, 1974б].

Катагенетическая преобразованность ОВ, как известно, является важнейшим фактором нефте- и газообразования. В отложениях нижней юры севера Западной Сибири катагенез ОВ возрастает от МК_3^1 в верхней части разреза до МК_3^2 в нижней части [Фомин, 2005]. Это зона интенсивного газообразования. Остаточный генерационный потенциал уменьшается от 125-100 мг УВ/ г $\text{C}_{\text{орг}}$ в верхней части до 50 мг УВ/ г $\text{C}_{\text{орг}}$ в нижней части разреза. Скорее всего начальный генерационный потенциал этого ОВ был не меньше 250-300 мг УВ/ г $\text{C}_{\text{орг}}$. Содержание битумоидов в нижнеюрских отложениях варьирует от 0,03 до 0,10% на породу, УВ составляют 20-30%, отношение насыщенные УВ/ароматические УВ изменяется от 1,5 до 3,0. В н-алканах в наибольшей концентрации присутствуют соединения C_{18} - C_{20} , соотношение пристана и фитана изменяется от 1,0 до 2,00 [Конторович и др., 1994]. В пачках типа тогурской начальный генерационный потенциал, а также содержание битумоидов значительно выше. Что касается катагенетической преобразованности ОВ, то на большей части территории западных, центральных, южных и восточных районов Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна катагенез ОВ соответствует главной зоне нефтеобразования (МК_1^2 – МК_2 ; $0,65 > R_{\text{vt}}^0 > 1,15$), причём по периферии зрелость органического вещества достигла только начала главной зоны нефтеобразования ($R_{\text{vt}}^0 < 0,65$) [Фомин, 2005].

По уровню катагенеза в северных частях бассейна, в наиболее прогнутаго его части, отложения нижней юры вышли из главной зоны нефтеобразования и находятся в главной зоне глубинного газообразования (градации МК_3^1 - АК_1 , R_{vt}^0 -1,55-

2,50). В низах нижнеюрских отложений и в триасе зрелость ОВ достигает градаций AK_{2-3} ($R^o_{vt} > 2,50$) [Фомин, 2005]. По материалам сверхглубоких скважин генерация жидких углеводородов полностью прекращается на глубинах свыше 4700 м, генерация углеводородных газов – на глубинах свыше 5000 м [Конторович и др., 1995в, 2002]. Такой прогноз нефтегазоносности нижнеюрского комплекса северных территорий Западной Сибири ещё в 1967 г. был предсказан А.Э. Конторовичем, Г. М. Парпаровой и П. А. Трушковым [Конторович и др., 1967].

В разрезах средней юры центральных и южных районов Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна преобладают озерно-болотные и озерно-аллювиальные отложения [Колганова, Фомичев, Юдина, 1989]. По сравнению с нижней юрой в них меньшую роль играют грубозернистые пролювиальные отложения и выдержанные на значительных территориях осадки крупных озёрных водоемов. В северных районах Западной Сибири возрастает роль морских фаций [Гурари и др., 1963, 1971]. Геохимические исследования А.Э. Конторовича с сотрудниками показали, что в течение средней юры морской бассейн с севера неоднократно ингрессировал на юг, главным образом вдоль Уренгойско-Колтогорского желоба [Конторович и др., 1967а; Геохимия юрских..., 1971; Конторович, 2004 и др.].

В среднеюрской части разреза меньшую роль играют озёрные образования и большую – аллювиальные и болотные отложения. В депрессионных зонах южной части бассейна и по его периферии накапливались мощные пачки торфов. По этой причине в среднеюрских отложениях сконцентрированы большие массы ОВ в виде выдержанных на значительных территориях угольных пластов и отдельных линз углей (наряду с дисперсным рассеянным органическим веществом) [Разработка..., 1995].

Глины и аргиллиты в отложениях средней юры центральных районов бассейна богаче органическим веществом, чем нижнеюрские за счёт детритного углистого вещества. На севере же бассейна в области прибрежно-морской и морской седиментации концентрации органического углерода редко составляют свыше 3,0 %. Катагенетическая преобразованность ОВ в верхней части разреза средней юры

возрастает от периферии бассейна к центру и в северном направлении. По периферии бассейна, вдоль границ современного распространения среднеюрских отложений катагенез ОВ отвечает стадии протокатагенеза ($R^{\circ}_{vt} < 0,5$). В центре бассейна катагенез ОВ соответствует главной зоне нефтеобразования. В наиболее погруженной части Ханты-Мансийской мегавпадины на западе, а также на севере бассейна в осевой его части катагенез ОВ выше ($0,80 < R^{\circ}_{vt} < 1,20$), но ОВ этих отложений не вышло из главной зоны нефтеобразования. В нижней части разреза катагенез достигает стадии апокатагенеза ($R^{\circ}_{vt} > 2,0$). В северных районах бассейна среднеюрские отложения ввиду высокого катагенеза и специфичности состава ОВ могли ещё генерировать метановые нефти с высоким содержанием твердых парафинов и углеводородные газы, а отложения нижней части юрского разреза — только сухие газы [Конторович и др., 1994].

Итак, в большинстве озёрных, озёрно-болотных водоёмов и прибрежно-морском бассейне нижней юры и в озёрно-болотных и озёрно-аллювиальных отложениях средней юры накапливались осадки, в которых главным образом присутствовало террагенное, связанное с высшей наземной растительностью, органическое вещество. Бассейны типа Усть-Тымского и Нюрольского, в которых в тогурской свите содержится аквагенное (планктоно-, бентосо- и бактериогенное) ОВ с высоким начальным генерационным потенциалом являются исключением. Однако в основной своей массе нижнесреднеюрские отложения Западно-Сибирского бассейна по начальному генерационному потенциалу ОВ существенно превосходят типичные угленосные толщи, но уступают озёрным образованиям восточных кайнозойских бассейнов Китая [Конторович и др., 1967а, 1974а, 1975 и др.].

Следует отметить, что по сравнению с формациями сланцев Грин Ривера [Катц, 1995], где осадконакопления происходило в солёных озёрах, в нижнесреднеюрских отложениях Западной Сибири осадки накапливались в пресных озёрных водоемах в условиях тёплого гумидного климата. Более высокий начальный генерационный потенциал нижнесреднеюрских отложений Западной Сибири объясняется большей ролью полимерлипидного материала в составе керогена по сравнению с типичными угленосными (например, перскими толщами Лено-Вилуйского

бассейна) с преимущественно аллювиально-болотными отложениями [Разработка..., 1995].

Конец бата и начало келловеев знаменуются первой крупной трансгрессией моря во внутренние районы Западно-Сибирского бассейна: морской бассейн был относительно глубоководным и занимал территорию свыше 1000 тыс. км². В нем накапливались глинистые илы (нижневасюганская подсвита). Биологическая продуктивность в келловеев была довольно высокой: средние значения $C_{орг}$ варьируют от 3 до 5 %, содержание битумоидов – от 0,1 до 0,5 %. В нижних слоях наддонных вод в морском бассейне существовал дефицит кислорода, и, возможно, сероводородное заражение, что благоприятствовало формированию в фоссилизированном ОВ полимерлипидного комплекса, внедрению в состав ОВ серы, повышенной концентрации в составе битумоидов ванадиловых порфиринов. В рассеянном органическом веществе отмечена весьма значительная концентрация коллоальгинита. Изотопный состав углерода керогена отложений этого возраста варьирует от (–29) до (–25) ‰, что свидетельствует о его смешанном составе. Остаточный генерационный потенциал ОВ в отложениях келловеев-оксфорда варьирует от 50 до 350, и крайне редко составляет 450-500 мг УВ/ г $C_{орг}$. Генерация углеводородов была весьма существенна в Ханты-Мансийской мегавпадине и в прилегающих территориях [Конторович и др., 1994].

Горизонт Ю₁ представляет собой регрессивно-трансгрессивную пачку алевритово-песчаных пород. Максимуму регрессивной фазы соответствует время накопления угольного пласта, выявленного на многих площадях в средней части разреза горизонта Ю₁. В западной части оксфордского моря отложения горизонта Ю₁ не накапливались и весь разрез верхнего келловеев, оксфорда и кимериджа сложен глинами абалакской свиты. На восточной части в это время накапливались озёрно-аллювиальные отложения наунакской свиты [Шемин и др., 2000 и др.].

В кимериджском веке область морского осадконакопления резко увеличилась и в начале волжского века она охватывала значительную часть территории Западно-Сибирского бассейна. И в волжско-раннеберриасское время морской бас-

сейн занимал уже территорию в 1785 тыс. км². Он обладал очень высокой биологической продуктивностью и характеризовался сероводородным заражением вод [Конторович и др., 1974а, 1994; Конторович, 2004 и др.].

Уникально обогащенные ОВ карбонатно-глинисто-кремнистые отложения этого возраста образуют баженовскую свиту.

Высокоуглеродистые карбонатно-глинисто-кремнистые морские толщи являются продуцентами основной массы нефти в осадочной оболочке Земли. Бажендовская свита верхней юры – нижнего мела Западно-Сибирского бассейна как самостоятельное литостратиграфическое подразделение была выделена в 1959 г. Ф.Г. Гурари [Гурари, 1959]. Её мощность невелика и не превышает 60-80 м (в среднем 28 м) [Конторович и др., 1998а], а накопление совпало с максимумом глобальной киммеридж-волжской трансгрессии.

Практически все специалисты, изучавшие баженовскую свиту, выделяли в её составе породы, преобладающим компонентом которых являются глинисто-карбонатно-кремнистые, карбонатно-кремнистые и кремнистые породы с невысоким содержанием глинистых минералов [Конторович и др., 1998а]. При этом высокоглинистые породы (аргиллиты) характеризуются относительно низким содержанием ОВ ($C_{орг}$ – 3-7%), а баженовиты (глинисто-карбонатно-кремнистые породы) аномально обогащены органическим веществом (25-50%) [Вассоевич, 1967; Вассоевич и др., 1982; Конторович и др., 1998а]. Чаше всего баженовиты и аргиллиты переслаиваются, причём встречаются разрезы, которые полностью сложены высокоуглеродистыми баженовитами, а аргиллиты полностью отсутствуют, и, наоборот, в пачке аргиллитов присутствуют прослои баженовитов. Закономерности в их распространении по площади Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна таковы: к бортам бассейна вклад баженовитов падает.

Сформировались баженовиты в морском бассейне с высокой биопродуктивностью и сероводородным заражением придонных вод [Гурари и др., 1988; Конторович и др., 1998а; Занин и др., 1999 и др.]. А.Э. Конторовичем [Конторович и

др., 1998a] установлено, что для баженовитов характерно преимущественно аквагенное органическое вещество, а для аргиллитов - примесь в ОВ компонентов высшей наземной растительности.

Характерная особенность баженовской свиты – листоватое строение. Для линзовидных гидродинамически несвязанных ловушек баженовской свиты свойственны аномально высокие пластовые давления [Ростовцев, 1958; Конторович и др., 1967a, 1984, 2004; Конторович и др., 1967; Конторович и др., 1998a и др.]. Кероген баженовитов характеризуется высоким содержанием водорода (до 8,5%) [Конторович и др., 1967a, 1974, 1975; Парпарова, 1977; Богородская, Конторович, Ларичев, 2005]. Полимерлипидный состав керогена ОВ подтверждается изотопно лёгким составом углерода ((–28) – (–33) ‰) [Конторович, Богородская и др., 1985a; Конторович, Верховская и др., 1986]. Органическое вещество баженовской свиты вошло в главную зону нефтегазообразования.

По данным пиролиза Rock-Eval нефтегенерационный потенциал на грациях ПК-МК₁¹ составляет 400-500 мг УВ/г С_{орг}, а с ростом катагенетической преобразованности ОВ к началу градации МК₃ падает до значений 100-200 мг УВ/г С_{орг} [Конторович, Меленевский, 1986a].

В породах с высоким содержанием органического вещества (более 5 %) концентрация битумоидов составляет более 0,5%. Причём, с увеличением глубины залегания пород и степени катагенетической преобразованности ОВ битумоидный коэффициент возрастает и на глубинах 2700-3000 м составляет 20-25%. На больших глубинах (3500-3700 м) битумоидный коэффициент снижается до 10-15%. Это определяется двумя факторами. При невысокой степени катагенетической преобразованности ОВ скорость эмиграции битумоидов становится выше скорости их новообразования [Конторович, 1976, 1984, 2004]. В случае высокого катагенеза (апакатагенеза) немаловажную роль играет деструкция битумоидов (и в частности асфальтенов) с новообразованием углеводородов с низкой молекулярной массой и полимеризацией остаточных асфальтенов и переходом их в кероген [Конторович др., 2002; Борисова, 2008].

Состав битумоидов баженовской свиты весьма специфичен, поскольку решающее влияние на него оказали не только исходный липидный материал живого вещества, но и анаэробная обстановка в наддонных водах и в осадках. Битумоиды ОВ главной зоны нефтеобразования состоят из 45-65 % углеводов, 20-40 % смол и 10-15 % асфальтенов. Соотношение насыщенных и ароматических соединений углеводов варьирует от 0,5-0,7 до 1,5-2,0. Битумоиды (и в частности смолы и асфальтены) характеризуются повышенными концентрациями серы и ванадиловых порфиринов. Во фракции насыщенных углеводов в максимальных концентрациях присутствуют углеводороды C_{15} - C_{17} , соотношение ациклических изопреноидных углеводов пристана и фитана, как правило, меньше 0,7-1,0, при высокой стадии катагенетической преобразованности ОВ соотношение увеличивается до 1,5-2,0 [Разработка..., 1995; Дахнова и др., 2007 и др.].

Меловые отложения не играли значительной роли в нефтеобразовании в Западно-Сибирском бассейне. Тем не менее, генерация жидких углеводородов, хотя и в сравнительно небольших масштабах, в них имела место [Конторович и др., 1967а, 1970, 1974а, 1975, 1976; Геохимия юрских..., 1971 и др.]. Иное положение с генерацией газа. Имеются серьёзные основания считать, что значительная часть газа в гигантских сеноманских залежах севера Западной Сибири образовалась в угленосных и субугленосных отложениях апта, альба и сеномана на севере бассейна.

С началом раннемеловой эпохи в Западной Сибири начался длительный и циклически развивавшийся период регрессии морского бассейна [Казаринов, 1958; Гурари и др., 1963; Конторович и др., 1967б, 1974а и др.]. Анализ геологических, сейсмостратиграфических и палеонтологических материалов последнего времени позволил существенно уточнить геологическую историю и палеогеографию бассейна в эту эпоху [Конторович и др., 1994; Гурари, 1994; Карогодин, Ершов, 1996; Конторович и др., 2013].

В нижнемеловой истории Западно-Сибирского бассейна на фоне регрессии морского бассейна выделяется ряд трансгрессивно-регрессивных циклов мень-

шего (субрегионального) ранга. Устойчивый морской режим седиментации сохранялся в течение всего этого времени в западной части бассейна, на территории Мансийской синеклизы. В трансгрессивные фазы циклов площадь морского бассейна резко расширялась на восток и формировались выдержанные глинистые пачки, которые в региональных стратиграфических схемах выделены как пачки с собственными именами (пимская, быстринская, сармановская, чеускинская и др.) или свиты (алымская). В регрессивные фазы цикла осадконакопление происходило главным образом на шельфах отступавших морских бассейнов. В каждую регрессивную фазу на шельфе формировались мощные и сложно построенные песчаные тела в условиях широкого спектра ландшафтно-геоморфологических обстановок - от аллювиально-дельтовых равнин и аванделът, пляжей на мелководном шельфе до шлейфов на склонах и конусов выноса в глубоководных зонах бассейна седиментации. Такие трансгрессивно - регрессивные геологические тела образуют клиноформы, чётко фиксируемые на временных разрезах МОГТ [Разработка..., 1995].

Темп терригенного осадконакопления в неокме был существенно выше, чем в волжском веке поздней юры. В условиях меньшей биологической продуктивности бассейна это привело к значительному снижению концентраций органического вещества в породах. Что касается распределения органического углерода в глинистых породах берриаса и валанжина, то только в отложениях глубоководной части берриас-валанжинского моря концентрации органического углерода в породах превышают 1 %, а в наиболее глубоководной котловине даже 2%. В трансгрессивных пачках пород на востоке бассейна концентрации органического углерода уменьшаются до 0,7-1,0 % и даже до 0,3-0,5 %. Органическое вещество представлено аморфным материалом, подвергшимся серьёзной окислительной переработке в осадках. Концентрации битумоидов в глинах меняются по той же схеме, что и органического вещества. В отложениях глубоководной части моря современные концентрации битумоидов составляют 0,03-0,07 %, а на востоке бассейна они меняются в пределах 0,01-0,03 %. Катагенез органического вещества в этих комплексах соответствует самому началу главной зоны нефтеобразования.

Остаточный генерационный потенциал органического вещества в отложениях валанжина меняется от 200 до 10 мг УВ/ г Сорг, причём чаще всего встречаются значения 25-30 мг УВ/ г Сорг. Этот остаточный генерационный потенциал ввиду невысокого катагенеза органического вещества мало отличается от начального. Таким образом, низкий начальный генерационный потенциал, низкие концентрации самого органического вещества и самые начальные фазы первичной миграции нефти явились комплексом факторов, которые в совокупности стали причиной незначительной роли отложений валанжина и более молодых морских отложений нижнего мела в нефтеобразовании [Разработка..., 1995].

В отложениях апта и альба северных районов Западно-Сибирского бассейна, накопившихся в условиях речных долин, зарастающих озёр и болот, в достаточно высоких концентрациях (1-2%) содержится террагенное органическое вещество, как в рассеянной, так и в концентрированной форме (пласты углей). Катагенез его отвечает субградациям ПК₃- МК₁¹, то есть верхней зоне интенсивного газообразования. Эти отложения могли генерировать в больших объёмах незрелые углеводородные газы [Конторович, Рогозина, 1967а; Конторович и др., 1967б, 1974, 1975; Немченко, Ровенская, 1968; Ермаков и др., 1972; Ермаков, Скоробогатов, 1986; Ермилов и др., 2004 и др.]. Более молодые отложения не играли сколько-нибудь значительной роли в нефтеобразовании в Западно-Сибирском седиментационном бассейне.

Таким образом, уже к середине пятидесятих годов прошлого столетия в общих чертах сложились представления о нефтегазоносности этого бассейна. Основные перспективы обнаружения нефтегазовых месторождений связывались с отложениями мезозоя. При этом значительная часть исследователей нефтематеринскими отложениями в первую очередь считали морские и континентальные отложения юры. В меньших масштабах предполагалась генерация нефти в глинах нижнего мела, а в генерации газа значительную роль должны были сыграть среднеюрские и апт-альб-сеноманские угольные пласты.

Ряд специалистов (В. С. Вышемирский, Н. П. Запивалов, А. А. Трофимук и др.) допускали весьма большие масштабы генерации нефти в палеозойских отложениях Западной Сибири и её аккумуляцию не только в палеозойских ловушках, но и миграцию в мезозойский комплекс. Другие специалисты (О. Г. Жеро, А. Э. Конторович, И. А. Олли, В. С. Сурков, А. С. Фомичев и др.) считают эту точку зрения ошибочной.

С генерацией нефтей в нижнесреднеюрских отложениях, где генерационный потенциал весьма высок [Конторович и др. 1967, 1974, 1975, 1994, 1995; Геохимия юрских..., 1971; Баженова, 1991 и др.], А. Э. Конторович и О. Ф. Стасова связывают образование метановых нефтей с высоким и повышенным содержанием твёрдых парафинов. Вместе с тем исследователи, считающие метановые нефти палеозойскими, допускают широкую миграцию нефти из палеозоя в юрские отложения. Однако, в Среднеобской нефтегазоносной области в среднеюрских отложениях на ряде площадей (горизонты Ю₂-Ю₄) открыты месторождения с тяжёлыми сернистыми, смолистыми ароматическо-нафтенно-метановыми нефтями. Все исследователи признают большие масштабы миграции нефти в нижнесреднеюрских отложениях северных нефтегазоносных областей. Учитывая высокую зрелость органического вещества, принимается, что в этих отложениях могли сохраниться в основном залежи конденсатного газа и лёгких метановых со средним и высоким содержанием твёрдых парафинов нефтей [Конторович и др., 1967, 1967а, 1980; Наливкин и др., 1965]. В конце шестидесятых – начале семидесятых годов многие исследователи считали эти отложения преимущественно нефтеносными [Гурари, Зимин, Трофимук, 1971; Нестеров и др., 1969; Ростовцев и др., 1968; Рудкевич и др., 1971].

Что касается нефтегазоносности верхнеюрских отложений, с первой половины шестидесятых годов нефти, обнаруженные в Шаимском районе в вогулкинской толще верхней юры, а позднее на склонах Шаимского мегавала и в среднеюрских отложениях обычно относили к лёгким, парафинистым и считали, что они мигрировали из среднеюрских материнских пород [Конторович и др., 1964а, 1964б].

В юго-восточных районах бассейна, где развита васюганская свита и основным нефтегазоносным резервуаром является пласт Ю₁, нефти в этом резервуаре (типично морские нефти) обычно связывали с генерацией в материнских породах нижневасюганской подсвиты и баженовской свиты. Восточнее, где морские глины нижневасюганской подсвиты замещаются континентальными отложениями наунакской свиты, в этом резервуаре присутствуют метановые нефти с высоким содержанием твёрдых парафинов, которые на большинстве месторождений образуют оторочки залежей конденсатного газа. Генерацию этих нефтей и газа обычно связывают с континентальными нижнесреднеюрскими отложениями [Разработка..., 1995].

Обычно считается, что на севере провинции источником нефти в нижне-среднеюрских и верхнеюрских отложениях были однотипные материнские породы с существенным преобладанием террагенного органического вещества (тип III).

Что касается генерации нижнемеловых нефтей Западной Сибири, то она обычно рассматривалась отдельно для Среднего Приобья и северных и арктических нефтегазоносных областей – Пур-Тазовской, Надым-Пурской, Ямальской и Гыданской. Для Среднеобской НГО большинством исследователей сразу было признано, что источником нефти в них являлась баженовская свита. Это подтверждалось повышенной сернистостью, распределением ванадиловых порфиринов, нормальных алканов, ациклических изопреноидов, полициклических ароматических углеводородов, изотопным составом углерода в битумоидах нефтематеринских пород и нефтях [Конторович и др., 1967, 1971, 1974, 1975; Наливкин, ред., 1965; Гончаров, 1987 и др.]. При этом допускалась латеральная миграция нефти из ближайших впадин и вертикальная миграция в берриас-аптском региональном резервуаре. На отдельных площадях были зафиксированы вертикальные перетоки нефти и газа до верхнемеловых (Тайлаковское месторождение) и даже кайнозойских (Северное месторождение) отложений. Одновременно из общетеоретических соображений допускалось, что частично в формировании этих залежей могли

участвовать углеводороды, образовавшиеся в нефтематеринских породах бер-риас-валанжинского возраста. Однако прямых достоверных геохимических доказательств этого не приводилось.

В северных и арктических нефтегазоносных областях нефти по составу существенно отличаются от нефтей Среднего Приобья. Это – метановые нефти с повышенным и высоким содержанием твёрдых парафинов. А.Э.Конторович и др. (1974, 1975, 1978) считали, что они генетически связаны с неморскими нефтематеринскими породами средней юры и мигрировали в нижнемеловые отложения из юрских отложений. Эти исследователи отмечали, что на севере Западной Сибири, по крайней мере, до Уренгоя распространена баженовская свита, но типичных для генерации морскими нефтематеринскими породами, обогащенными планктоногенным и бактериогенным ОВ нефтей с повышенным содержанием серы, ванадиловых порфиринов, с низким содержанием твёрдых парафинов, на севере нет [Разработка..., 1995]. В последние годы с этой точки зрения уделяется большое внимание нефтегазоносности аналогам баженовской свиты на севере и северо-востоке провинции – гольчихинской и яновстанской свитам.

3.2. Типы нефтей Западной Сибири

Исследования по геохимии нефтей Западной Сибири имеют полувековую историю. В 1956–1959 г.г. А.И.Богомолым и В.А.Успенским были проведены аналитические исследования первых проб западносибирских нефтей. А.И.Богомол с сотрудниками [Богомол и др., 1956] исследовал состав конденсатов Березовского газоносного района и выявил преимущественно нафтенный состав дистиллята и отсутствие фракции, выкипающей до 200°C. В.А.Успенский изучил нефть, полученную из низов осадочного чехла в Колпашевской опорной скважине. Согласно современным стратиграфическим схемам эта нефть была получена из нижнеюрских отложений урманской свиты. Колпашевская нефть имела метановый состав и содержала много твёрдых парафинов. В.А.Успенский и позднее Ф.Г.Гурари [Гурари, 1959], Н.П.Запивалов и К.А.Шпильман [Запивалов,

Шпильман, 1963] предположили, что она мигрировала из палеозойских отложений. В дальнейшем эту точку зрения разделяли В.С.Вышемирский и др. [Вышемирский и др., 1973], А.А.Трофимук и В.С.Вышемирский [Трофимук, Вышемирский, 1975] и многие другие исследователи.

В 1958 г. вышла работа Д.В.Дробышева и В.П. Казаринова по сопоставлению составов березовской и колпашевской нефтей. А.И.Богомолов [Богомолов и др., 1956], проанализировав «назинскую» нефть, охарактеризовал её как нафтенно-метановую нефть со средней степенью превращения и сделал предположение, что в Западной Сибири тип нефти с подобными характеристиками будет более распространен.

Начало систематических исследований геохимии нефтей Западной Сибири относится к 1963–1964 гг. В 1963 г. была опубликована крупная монография "Геология и нефтегазоносность Западно-Сибирской низменности – новой нефтяной базы СССР" [Гурари др., 1963], где достаточно полно для того времени описана геохимия нефтей Западной Сибири. В том же году вышла работа Н.П.Запивалова и К.А.Шпильмана, посвящённая изучению свойств мезозойских нефтей Западной Сибири [Запивалов, Шпильман, 1963]. В 1964 году вышли три обобщающие всю информацию по геохимии нефтей Западной Сибири работы, выполненные А.Э. Конторовичем и О.Ф. Стасовой (1964) и Ф.Г. Гурари, Н.П. Запиваловым и А.Э. Конторовичем (1964а).

Крупные монографические работы по геохимии и по геологии западносибирских нефтей были опубликованы А.Э. Конторовичем с сотрудниками и в последующие годы [Конторович и др., 1967, 1974 и др.; Геология юрских..., 1971 и др.]. Наиболее полная информация содержится в обобщающей монографии [Конторович и др., 1975], вышедшей в 1975 г. В этих работах впервые была проведена типизация нефтей Западной Сибири, закартированы закономерности изменения их плотности, содержания серы, гетероциклических соединений и пр. В 1977-78 гг. авторы довели эту типизацию до уровня глобальных обобщений [Конторович, Стасова, 1977, 1978] и в дальнейшем лишь развивали её, не меняя принципиально.

Вообще задача классификации и типизации нефтей в осадочной оболочке Земли, и нефтей Западной Сибири, в частности, в течение нескольких десятилетий являлась одной из центральных в геохимии нефти и газа. Она привлекала внимание многих исследователей: Н.Б. Вассоевича, А.Ф. Добрянского, Ал. А. Петрова, О.А. Радченко, В.А. Успенского, А.Э. Конторовича, О.Ф. Стасову, Т.А. Ботневу, А.Н. Гусеву, И.В. Гончарова, А.А. Карцева, А.Я. Куклинского, И.С. Старобинца, Г.Т. Филиппи [Успенский, Радченко, 1947; Добрянский, 1948; Вассоевич, 1958; Конторович, Стасова, 1964, 1978; Карцев, 1969; Старобинец, 1974; Куклинский и др., 1974; Гончаров, 1987; Ботнева, 1987; Гусева и др., 1979; Петров, 1984, 1994; Philippi, 1977 и др.]. И это закономерно, поскольку выявление наиболее распространенных типов нефтей является ключевым вопросом при решении проблемы образования и эволюции нефтей.

Однако ввиду сложного состава нефтей классификация их может осуществляться по многим параметрам: плотности, выходу светлых фракций, содержанию асфальтенов, смол, УВ составу в целом или отдельных её фракций. И потому существуют определенные трудности в отсутствии чётких критериев определений таких понятий как класс нефтей, тип нефтей, генетический тип нефтей.

Следует сделать небольшое отступление, касающееся терминологии. А.Э.Конторович наиболее полно раскрыл своё видение этого вопроса в работе [Конторович, 2004]. Диссертант здесь и в дальнейшем будет следовать этим представлениям. Действительно, «...формальная классификация нефтей...допускает исключительное разнообразие их состава. Однако реально в природе... в виде значительных скоплений встречаются нефти, принадлежащие по составу, особенно УВ, к сравнительно небольшому числу классов. Такие наиболее часто встречающиеся классы или группы смежных классов нефтей по углеводородному составу предлагается называть типами нефтей. Для нефтей каждого типа характерна ...четкая взаимосвязь и взаимообусловленность состава всех фракций, включая гетероциклические и циклические соединения...» [Конторович, 2004, стр. 267-268]. Причём, как состав углеводородных (УВ), так и не углеводородных компонентов нефти, отражает её генетическую природу. Нефти определенного типа

встречаются в разных регионах. Но это, собственно, не генотипы, так как генотипов может быть только два: аквагенный (нефти, образовавшиеся из сапропелевого ОВ) и террагенный (нефти – из гумусового ОВ). В этой связи уместно выделить так называемые фенотипы нефтей [Конторович, 2004]. Этим понятием определяются нефти одного генотипа, которые в зависимости от геологической истории бассейна и от истории самой нефти имеют несколько разный состав и могут относиться не только к разным классам, а даже к разным типам [Конторович, 2004].

Кратко опишем типы нефтей в осадочном чехле Западно-Сибирской плиты. А.Э.Конторович и О.Ф.Стасова выделили три типа нефтей, которые, как показал впоследствии анализ материалов по геохимии нефтей нефтегазоносных бассейнов (НГБ) СССР и систематизированные данные по НГБ зарубежных стран, являются основными типами в осадочной оболочке Земли [Конторович, 2004].

Тип А – алкановый, с высоким содержанием твёрдых парафинов. Нефти этого типа характеризуются высокими концентрациями метановых углеводородов (выше 50%), твёрдых парафинов выше 5 % (часто 10-20 %), максимальными концентрациями нормальных алканов состава $C_{20} - C_{24}$, высоким соотношением концентраций фитана и пристана (2,0-7,0), практически полным отсутствием ванадиловых порфиринов, низким содержанием серы, смол и асфальтенов [Конторович, Стасова 1964, 1964а; Конторович и др., 1994]. Наиболее характерные нефти этого типа А.Э. Конторович О. Ф. Стасова выделяют в подтип A_1 . На севере бассейна, а также в переходных от нефтей типа С к типу А областях, содержание твердых парафинов заметно меньше в нефтях типа А, они богаче и нефтеновыми УВ. Этот подтип нефтей А.Э. Конторович и О.Ф. Стасова выделили в подтип A_2 . Для нефтей этого подтипа характерны сравнительно высокие значения $\delta^{13}C$ в насыщенной и ароматической фракциях C_{15+} , соотношения нечётных и чётных n-алканов, трициклических терпанов C_{19} и C_{23} , повышенные концентрации стерана C_{29} [Конторович, Стасова 1964, 1964а; Конторович и др., 1994].

В подтипе A_1 объединены нефти неморского происхождения. Они выявлены в Западной Сибири в значительно меньших количествах, чем морские [Конторович, Стасова 1964, 1964а; Конторович и др., 1994].

С точки зрения стратиграфической приуроченности такие нефти чаще всего встречаются в нижне- и среднеюрских отложениях, а также в выступах карбонатных пород палеозоя, перекрытых мезозойскими отложениями. С точки зрения пространственной локализации они распространены в восточной половине Западной Сибири, к востоку от Колтогорско-Уренгойского мегопрогиба (Рисунок 3.1). Источником нефтей континентального происхождения в Западной Сибири являются озёрные, местами болотно-озёрные отложения раннего тоара (тогурская пачка и её аналоги) и озёрно-болотные отложения средней юры [Конторович, Стасова 1964, 1964а; Конторович и др., 1994].

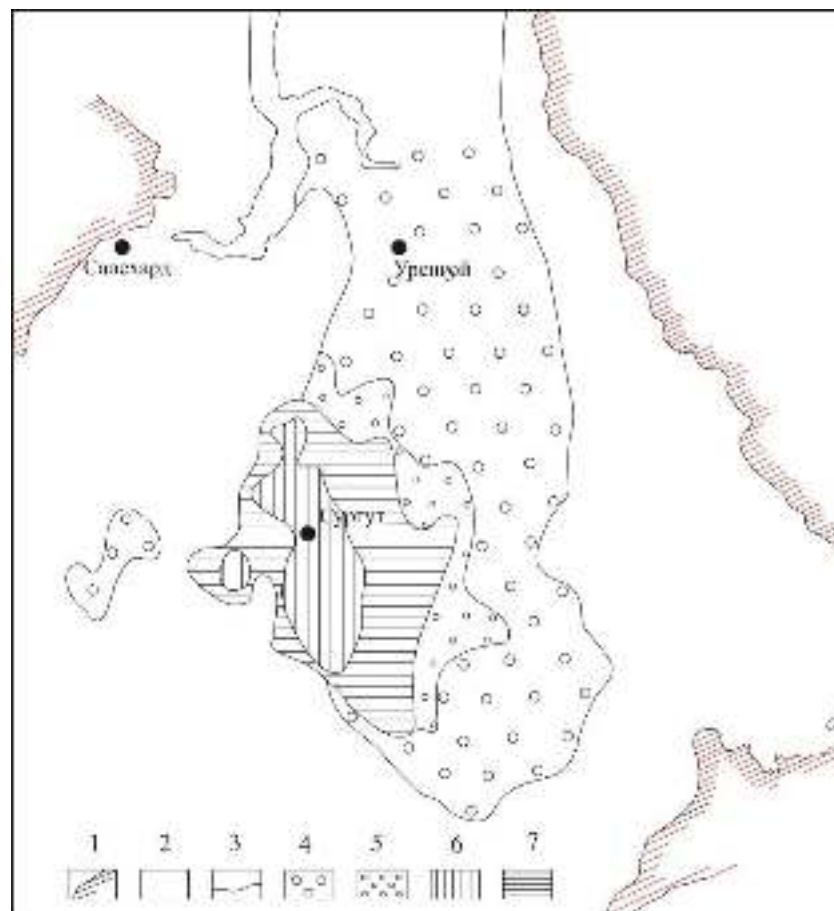


Рисунок 3.1 – Распространенность типов нефтей в верхнеюрских отложениях Западно-Сибирской плиты [Конторович, Стасова, 1978].

Границы: 1 - Западно-Сибирского седиментационного бассейна; 2 - распространения комплекса; 3 - зон распространения нефтей разных типов и подтипов; 4 - подтип А1 - с высоким содержанием твердых парафинов; 5 - подтип А2 - с низким содержанием твердых парафинов; 6 - подтип С1 - с высоким содержанием смол и серы; 7 - подтип С2 - со средним содержанием смол и серы.

Нефти подтипа А₂ являются, скорее всего, смешанными. Их источником были морские горизонты в отложениях нижней и средней юры, а также отложения

верхней юры в зонах перехода глубоководных отложений баженовской и тутлеймской свит в относительно мелководные яновстанской свиты и её аналогов, наплававшиеся на шельфе и континентальном склоне. Здесь наряду с аквагенным ОВ в нефтематеринских породах в значительных концентрациях осаждался органический материал, выносившийся с суши из областей развития высшей наземной растительности [Конторович, Стасова 1964, 1964а; Конторович и др., 1994; Разработка..., 1995]. Нефти этого подтипа широко распространены в осадочном бассейне. В частности, к нему относится и колпашевская нефть (которая считается первым проявлением нефти в Западной Сибири) [Конторович, Стасова 1964, 1964а; Конторович и др., 1994].

Тип С – циклано-алкановый и ароматико-циклано-алкановый. Для нефтей этого типа характерна примерно равная концентрация метановых, нафтенных и ароматических УВ с убыванием концентрации в ряду метановые-нафтенные-ароматические УВ. В нефтях, как правило, содержится мало твёрдых парафинов (обычно меньше 3 %). Содержание смол, асфальтенов и серы в них высокое и составляет 30-32 %, 5-7 %, 0,5-3,0 %, соответственно. Нефти этого типа содержат высокие концентрации порфиринов, главным образом ванадиловых – до 0,3-0,4 %. В составе нормальных алканов максимум концентрации приходится обычно на C_{17} - C_{18} , соотношение пристана и фитана варьирует от 0,7 до 2,0 (чаще меньше единицы) [Конторович, Стасова 1964, 1964а; Конторович и др., 1994].

А.Э. Конторович и О.Ф. Стасова в составе нефтей типа С выделяют два подтипа. Для подтипа C_1 характерны высокие содержания смол (>12 %) и серы (>1,5 %). Высокосернистые нефти подтипа C_1 характеризуются низкими концентрациями этилхолестана C_{29} и высокими бисноргопана C_{28} , гопана C_{30} и гомогопана C_{35} . В нефтях подтипа C_2 содержание смол, как правило, ниже, чем в C_1 и варьирует от 7 до 12 %, серы – от 0,7 до 1,5 %. Нефти подтипа C_2 отличаются от нефтей подтипа C_1 и более высокой концентрацией изотопа ^{13}C в насыщенной и ароматической фракциях C_{15+} , а также повышенными значениями соотношения пристана и фитана, но также, как и нефти подтипа C_1 , содержат относительно низкие концентрации стеранов C_{29} и высокие C_{30} . Они локализируются в отложениях средней и

верхней юры и нижнего мела. Область их распространения нефтей подтипа C_2 полукольцом с севера, востока и юго-востока окаймляет на территории Обской региональной ступени область распространения нефтей подтипа C_1 [Конторович, Стасова 1964, 1964а, 1977; Конторович и др., 1994].

Тип С самый распространенный по запасам в Западной Сибири тип нефтей. Нефти именно этого типа образуют залежи в верхнеюрских и неокомских отложениях Среднего Приобья. По распределению биомаркёров (н-алканы, ациклические изопреноиды, стераны, гопаны, ванадиевые порфирины), изотопному составу углерода, содержанию серы в нефтях типа С наблюдается корреляционная связь с составом битумоидов и закономерностями пространственного изменения их состава в баженовской свите [Конторович, Стасова 1964, 1964а; Конторович и др., 1994]. Это позволяет утверждать, что главными нефтематеринскими породами для нефтей типа С в Западно-Сибирском нефтегазоносном бассейне являлись морские отложения баженовской свиты и её аналогов [Конторович, 1967; Конторович, Нестеров, Салманов и др., 1975; Конторович, 2004].

Тип D – циклановый, не содержащий твёрдых парафинов. По плотности это - тяжёлые нефти, обогащенные полициклическими нафтеновыми углеводородами и, как правило, не содержащие нормальные алканы и алифатические изопреноиды. Они характеризуются незначительной концентрацией низкотемпературных фракций и высоким концентрацией смолисто-асфальтеновых компонентов. В Западной Сибири нефти типа D образуют оторочки сеноманских залежей, небольшие залежи в отложениях апт-альба Надым-Пурской и Пур-Тазовской нефтегазоносных областей, а также частично оторочки некоторых залежей неокома [Конторович, Стасова 1964, 1964а; Конторович и др., 1994]. В Ямальской НГО биodeградированные нефти обнаружены в танопчинской свите (готерив-баррем-апт – пласты ТП₁-ТП₁₈). В отложениях этого же возраста отдельные залежи биodeградированных нефтей выявлены в пластах А₄₋₅, А₇, А₈, А₉ вартовской свиты в Среднеобской нефтегазоносной области [Конторович, Стасова, 1977].

Относительно генерации нефтей D типа долгое время имело место две точки зрения [Конторович, Стасова 1964, 1964а; Конторович и др., 1994]:

1) это «незрелые» нефти, образовавшиеся из ОВ, не пережившего ГФН; особенности состава обуславливаются, во-первых, содержанием производных от природных соединений политерпеноидного, стероидного и полиизопреноидного ряда; во-вторых, условиями первичной миграции, характеризующимися низкими значениями температуры и давления;

2) нефти типа D формируются в ГЗН; особенности их состава обуславливаются дифференциацией УВ при вертикальной миграции, и селективным уничтожением н-алканов бактериями в верхних горизонтах осадочных бассейнов.

Скорее всего, оба эти механизма формирования нефтей типа D имеют место в природе [Конторович, 2004]. В последние годы большинство исследователей склоняется, тем не менее, ко второй точке зрения (биodeградация или криптогипергенез по В.А. Успенскому, но протекающий по принципиально иной схеме) [Конторович и др., 1975; Петров, 1984; Гончаров, 1987 и др.].

В отложениях сеномана, а также альба и апта (пласты ПК₁, ХМ₁, ПК₁₄₋₂₂) процессам биodeградации подверглись нефти во всех открытых к настоящему времени залежах [Конторович, Стасова 1964, 1964а; Конторович и др., 1994].

Закономерности распределения и изменения состава нефтей в мезозойских отложениях Западной Сибири описаны неоднократно [Конторович и др. 1967, 1975 и др.]. В частности, авторы давно отметили, что в верхней юре и неокме Широтного Приобья встречены нефти типа С, а в северных частях Надым-Пурской и Пур-Тазовской областей нефти типа А [Конторович, Стасова, 1978; Конторович и др., 1980]. Позднее была обстоятельно изучена зона смены одного типа нефтей другим. Она была названа "переходной". Было установлено, что свойства нефтей в ней меняются постепенно [Андрусевич, Стасова, 1992].

Рассмотренный материал позволил А.Э.Конторовичу с соавторами [Конторович и др., 1994; Конторович, 2004; Разработка..., 1995 и др.] сделать ряд важных выводов:

1. Состав западносибирских нефтей весьма разнообразен. В целом по латерали от Сургутского свода наблюдается их облегчение, снижение концентрации серы, асфальтово-смолистых компонентов, увеличение парафинистости в юрско-

барремских отложениях. Как правило, в любом нефтегазоносном комплексе юрско-неокомского возраста с теми или иными вариациями наблюдается следующая схема смены типов нефтей: от высокосмолистого и высокосернистого подтипа к среднесмолистому и среднесернистому подтипу циклоалкановых нефтей и далее к малопарафинистому подтипу, а затем к высокопарафинистому подтипу алкановых нефтей.

2. Характерна общая унаследованность состава нефтей изученных комплексов в пределах отдельных территорий, связанных, как правило, с положительными структурами первого порядка.

3. От нижележащих отложений к вышележащим происходит выравнивание состава нефтей. Сближенные по территории в нижнесреднеюрском комплексе, зоны полярных по свойствам нефтей вверх по разрезу постепенно сокращаются по площади и все больше пространственно разобщаются, т.е. нефти верхнеюрско-неокомских отложений в основной своей массе более однообразные и в то же время более качественные по своим товарным характеристикам, чем нижележащие.

В 70–80 гг. сведения о распределении стеранов, гопанов, других три- и тетрациклических углеводородов были крайне скудны и обобщения по геохимии УВ-биомаркеров опирались главным образом на закономерности распределения н-алканов и изопреноидных углеводородов [Конторович и др., 1975, Гончаров, 1987, Петров и др., 1973, 1989 и др.].

Долгое время все достижения российской органической геохимии в области изучения углеводородов-биомаркёров в нефтях были связаны с работами геохимической научной школы ИГИРГИ во главе с профессором Ал.А. Петровым [Петров и др., 1985, 1990, 1993, 1994 и др.]. В этих работах рассмотрено химическое строение и стереохимия этих соединений, обсуждены и в ряде случаев подтверждены лабораторным моделированием возможные механизмы образования стеранов и гопанов в нефтях, их ароматических гомологов, трициклических и тетрациклических цикланов. Большой цикл работ Ал.А. Петрова и его коллег, а также ряд

работ В.А. Чахмахчева [Чахмахчев, 1989 и др.], посвящены обсуждению схем геохимической интерпретации информации о распределении биомаркёров в нефтях. В ряде работ Ал.А. Петрова и его коллег приводятся данные о распределении этих гомологических рядов углеводородов в самотлорской (нижний мел) и русской (сеноман) нефтях. В работе [Каюкова и др., 1981] авторы рассматривают нефть сеноманской залежи Русского месторождения как подвергшуюся воздействию процессов биodeградации, в ней впервые для российских нефтей описаны 4-норметилгопаны. В работах [Петров и др., 1985; Остроухов и др., 1983] указано, что в нефтях Западной Сибири идентифицированы три гомологических ряда изопреноидных алкилбензолов. Ни в одной из этих работ нет сколько-нибудь систематического рассмотрения геохимических аспектов проблемы.

Первой работой, специально посвящённой геохимии стеранов и гопанов в рассеянном органическом веществе и нефтях Западной Сибири и реконструкции на этой основе некоторых сторон их генерации является статья А.Э.Конторовича, К.Е.Петерса, Дж.М.Молдована и др. [Конторович, Петерс, Молдован и др. 1991]. Авторы рассмотрели основные черты геохимии н. алканов, ациклических изопреанов, стеранов, гопанов, моно- и триароматических стеранов в нефтях Среднего Приобья. Они пришли к выводу, что основная масса верхнеюрских и нижнемеловых нефтей генетически связаны с уникально обогащенной органическим веществом баженовской свитой. Второй по значимости нефтематеринской формацией они признали тогурскую свиту, обогащенную планктоногенным органическим веществом. С этой нефтематеринской формацией связаны нижнесреднеюрские и, частично, палеозойские нефти. Авторы по значениям биомаркерных показателей выделили нефти разной степени зрелости. Наиболее катагенетически преобразованной из изученных нефтей они считают нефть, полученную из глин баженовской свиты на Салымском месторождении. Нефть Ван-Еганского месторождения (сеноман) А.Э.Конторович, К.Е.Петерс и Дж. М.Молдован отнесли к биологически биodeградируемым. Продуктом своеобразного процесса биodeградации нефти они считают идентифицированные в ней 25-норгопаны. Ранее такое же явление наблюдал Ал. А.Петров [Петров, 1984].

Годом позже после первой публикации А.Э.Конторовича, К.Е.Петерса, Дж.М.Молдована и др. вышла из печати статья группы специалистов ИГИРГИ во главе с А.А.Петровым [Воробьева и др., 1992]. Авторы этой работы обобщили результаты своих многолетних исследований циклических биомаркёров – стеранов, три-, тетра- и пентациклических терпанов Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. Изученная коллекция нефтей характеризует весь нефтегазоносный разрез бассейна от палеозоя (девон) до верхнего мела (сеноман) включительно. Авторы, как и А.Э.Конторович с соавторами [Конторович и др., 1991] пришли к выводу, что нефти верхнеюрских и меловых отложений имеют своим источником морское планктоногенное органическое вещество. Нефти тюменской свиты, по их мнению, образовались из типично континентального органического вещества высших растений или озерного планктона. Такой же генезис имеют многие палеозойские нефти. Некоторые палеозойские нефти, как считают эти исследователи, образовались в морских карбонатных нефтематеринских породах. Позднее А.А.Петров [Петров, 1994] подтвердил этот вывод. Основная масса нефтей отнесена специалистами ИГИРГИ по биомаркёрным показателям к катагенетически зрелым. Нафтеновые нефти сеноманского комплекса Н.С.Воробьева и др. считают биodeградированными. В цитированной выше работе Ал. А. Петрова [Петров, 1994] он отметил специфический характер распространения нефтей с определенным набором биомаркёров. К их числу относятся 25,28,30 трисноргопан, который обнаружен в нефтях центральных районов Среднего Приобья и отсутствует в нефтях на востоке области.

И.М.Соболева, Н.Н.Абрютина, Г.В.Русинова и др. [Соболева и др., 1994] изучили распределение углеводородов-биомаркёров в нефтях многопластового Верхнеколикъеганского месторождения. На этом месторождении продуктивны отложения тюменской свиты (горизонты Ю₂, Ю₄), васюганской свиты (горизонт Ю₁), мегионской (ачимовская пачка, горизонты БВ₁₃, БВ₉), вартовской (АВ₁) и покурской свит (ПК₂₀, ПК₁₉, ПК₁₇, ПК₁₂) свит. Авторы пришли к выводу, что все нефти имеют в качестве нефтепроизводящей формации единый прибрежно-дельтового типа источник. О привнесении в исходный материал нефти вещества

наземного типа свидетельствует наличие необычных терпеноидных структур, таких как мостиковые бициклические углеводороды, кадинан, эйдесман и др. Биомаркерные показатели дают основание считать, что нефтеносные нефти покурской свиты имеют единый источник с неокотскими и юрскими нефтями, но они являются продуктами микробного преобразования "нормальных" верхнеюрских нефтей.

А. Чахмахчев, И. Сампей и Н. Сузуки [Chakhmakhchev, Sampei and Suzuki, 1994], А.В. Чахмахчев, Н. Сузуки и В.А. Чахмахчев [Чахмахчев, Сузуки и Чахмахчев, 1995] изучили распределение углеводородов-биомаркёров в нефтях Ямальной нефтегазоносной области. Они также пришли к выводу, что главными нефтематеринскими породами в разрезе являются отложения средней юры (тюменская свита) и верхней юры (баженоская свита). Эти исследователи допускают также генерацию нефти в отложениях нижнего мела.

А.Э. Конторович и В.Е. Андруевич [Конторович, Андруевич, 1995а] на основании изучения геохимии углеводородов-биомаркёров в нефтях Западной Сибири выделили четыре семейства нефтей: нефти глубоководных морских бассейнов с сероводородным заражением наддонных и иловых вод (I), нефти глубоководных, нормально аэрируемых морских бассейнов (II), нефти прибрежно-морских и мелководно-морских фаций эпиконтинентальных морских бассейнов (III) и нефти неморского (озёрные и озёрно-болотные фации) происхождения (IV). Каждый из этих типов нефтей характеризуется специфическим набором биомаркерных показателей. В этой же работе рассмотрены биомаркерные показатели биодegradированных и катагенетически измененных нефтей. Эти же вопросы были рассмотрены и в монографии под редакцией А. Э. Конторовича [Конторович и др., 1994].

В работах [Peters, Kontorovitch, Moldovan и др., 1993, 1994] авторы аргументировали свои выводы на более представительной выборке, охватывающей территорию всей Западной Сибири. Были опубликованы результаты наиболее полного, обобщающего огромный материал монографического исследования по составу и структуре углеводородов-биомаркёров в битумоидах нефтематеринских пород и в

нефтях Западно-Сибирского бассейна [Kontorovich, Zumberger, Borisova et al., 1993]. Для рассмотрения главных особенностей геохимии нефтей, разделения их на семейства и типы с помощью математического аппарата кластер-анализа, выяснения генезиса нефтей отдельных месторождений и семейств нефтей был использован набор из двадцати параметров и корреляционные связи между некоторыми физико-химическими, биомаркерными и изотопными показателями состава нефтей. Совокупность этих параметров нефтей и битумоидов органического вещества позволяет не только диагностировать морской или неморской источник нефти, но и выделить в морских и континентальных обстановках биогеохимические фации. Корреляционный анализ подтвердил, что нефть представляет собой генетически единую систему, а не случайную смесь углеводородов, кислород-, азот- и серусодержащих соединений. При этом параметры, на первый взгляд, не связанные генетически, например, изотопный состав углерода и содержание отдельных биомаркёров или суммы углеводородов отдельных гомологических рядов биомаркеров оказываются связаны между собой очень сильными зависимостями. Характер этих связей создает определенные биогеохимические фации, которые являются естественным продуктом биологически обособленных специфических экологических ниш древних бассейнов седиментации. Под биохимическими фациями авторы работы [Kontorovich, Zumberger, Borisova et al., 1993] понимают геологические тела, накапливавшиеся в определенных экологических нишах морских бассейнов со специфическими, свойственными этим фациям, особенностями химии живого вещества и его превращений в раннем диагенезе.

Проведённый авторами работ [Kontorovich, Zumberger, Borisova et al., 1993] анализ позволил им сделать ряд важных для нефтяной геохимии Западной Сибири выводов:

1. Месторождения газа и нефти в Западной Сибири открыты в отложениях палеозоя (силур, девон, карбон), юры и мела.
2. В палеозойских отложениях основное число открытых месторождений нефти и газа связано с залегающими под отложениями мезозоя выступами кавер-

ново-трещинных и выветрелых карбонатных и кремнисто-карбонатных пород девона и, реже, карбона и силура. Это, главным образом, сложно построенные стратиграфически, литологически и тектонически ограниченные залежи. На нескольких площадях (Малоичская, Еллей-Игайская, Тамбаевская и др.) получены небольшие притоки нефти из резервуаров внутри комплекса палеозойских пород, залегающих на 700-800 м ниже поверхности пород палеозоя.

3. В мезозойских отложениях залежи нефти и газа открыты в региональных нижнеюрском, среднеюрском, верхнеюрском, берриас-валанжинском, баррем-аптском и апт-альб-сеноманском резервуарах. Главными флюидоупорами этих резервуаров являются глины тогурской (резервуары в I_1), абалакской и васюганской (резервуары в I_2), баженовской и на западе бассейна абалакской (резервуары в I_3), мегионской и алымской (резервуары в $K_1b-v-h-a$) и кузнецовской (резервуары в K_2c) свит [Kontorovich, Zumberger, Borisova et al., 1993].

4. Большая часть изученных нефтей Западной Сибири связана по генезису с морскими нефтематеринскими породами. Залежи морских нефтей открыты в отложениях всех отделов юры и мела. Единственная нефть из внутripалеозойского резервуара (Еллей-Игайская площадь) также является морской. Залежи неморских по генезису (континентальных) нефтей открыты главным образом в нижне-среднеюрских отложениях и в зонах дезинтеграции палеозойских отложений. Единичные залежи континентальных нефтей встречаются и в других резервуарах [Kontorovich, Zumberger, Borisova et al., 1993].

5. Морские нефти Западной Сибири по значениям общих, биомаркерных и изотопных характеристик их состава методом кластерного анализа разделены на восемь семейств. Независимо от возраста нефтегазоносных резервуаров морские нефти во всем разрезе, как правило, принадлежат к одному и тому же семейству или группе близких семейств [Kontorovich, Zumberger, Borisova et al., 1993].

6. Запасы месторождений с нефтями семейств I, II и III составляют свыше 75% разведанных запасов нефти в Западно-Сибирском бассейне, в добыче они составляют свыше 90%.

Морские нефти семейств I и II характеризуются высокими концентрациями серы, низкими значениями отношений пристана и фитана, нечётных и чётных нормальных алканов, низкой концентрацией этилхолестана, высокими концентрациями бисноргопана (C_{28}) и гомогопана C_{35} , низкими значениями $\delta^{13}C$. Они распространены в верхнеюрских и нижнемеловых резервуарах в центральной части Обской региональной ступени, к западу от Колтогорско-Уренгойского мегапрогиба, на северо-восточном склоне Сургутского, Нижневартовского и Каймысовского сводов [Kontorovich, Zumberger, Borisova et al., 1993].

Морские нефти семейства III очень похожи на нефти семейств I и II. Они содержат самые высокие концентрации серы, для них характерны большие значения отношения концентраций ванадия и никеля, низкие отношения концентраций пристана и фитана, высокие относительные концентрации гопана C_{30} , низкие значения $\delta^{13}C$. Они установлены в среднеюрских, верхнеюрских и нижнемеловых отложениях. Область распространения нефтей семейства III располагается к западу от области распространения нефтей семейств I и II в центральной части Обской региональной ступени и занимает территорию Сургутского свода, его южного и западного склонов, часть территории Ханты-Мансийской и Юганской мегаблоков [Kontorovich, Zumberger, Borisova et al., 1993].

7. По многим характеристикам нефти семейств IV, VI и особенно нефти семейства VIII подобны неморским нефтям и являются, скорее всего, смешанными [Kontorovich, Zumberger, Borisova et al., 1993]. Так нефти семейства IV отличаются от нефтей семейств I-III низким содержанием серы, более высокой концентрацией изотопа ^{13}C в насыщенной и ароматической фракциях, относительно высокими концентрациями норгопанов, повышенными значениями соотношений пристана и фитана. Они обнаружены в отложениях средней и верхней юры и нижнего мела. Нефти семейств VI и VIII также содержат низкие концентрации серы, в них сравнительно высокие значения величины $\delta^{13}C$, отношения концентраций пристана и фитана, нечетных и четных н. алканов, трициклических терпанов C_{19} и C_{23} . Область распространения нефтей семейства IV полукольцом с запада, севера и юга

окаймляет на территории Обской региональной ступени область распространения нефтей семейств I, II и III и в виде широкой полосы занимает всю западную половину Ямало-Тазовской региональной депрессии [Kontorovich, Zumberger, Borisova et al., 1993]. Главная область локализации нефтей VI семейства - отложения меганской, а для семейства VIII также вартовской свиты в пределах Ямальской и Надым-Пурской НГО.

Морские нефти семейства V образуют специфическую группу. По содержанию серы они близки к нефтям семейства IV, а по изотопному составу углерода насыщенных углеводородов, отношению концентраций пристана и фитана, распределению стеранов C_{27} - C_{30} , соотношению концентраций стеранов и терпанов, распределению норгопанов и гомогопанов они ближе к нефтям семейств I-III. Нефти семейства VII очень похожи на нефти семейства V. Их исключительность проявляется в аномально высокой относительной концентрации трициклического терпана C_{23} и преобладании стеранов над терпанами.

8. В Западно-Сибирском бассейне наблюдается чёткая корреляционная связь состава морских нефтей по распределению биомаркёров (н. алканы, ациклические изопреноиды, стераны, гопаны, порфирины ванадия), изотопному составу углерода, содержанию серы и закономерностям пространственной локализации нефтей отдельных семейств с составом битумоидов и закономерностями пространственного изменения их состава в баженовской свите. Эта корреляционная связь, впервые отмеченная по распределению серы и порфиринов [Гурари, Запивалов, Конторович и др. 1964а; Конторович и др., 1955] подтверждена более поздними исследованиями распределения углеводородов - биомаркёров в Западно-Сибирских нефтях [Конторович, Петерс и др. 1991; Peters, Kontorovich, et al. 1993]. Это позволяет утверждать, что главными нефтематеринскими породами в Западно-Сибирском нефтегазоносном бассейне являлась баженовская свита и её возрастные аналоги [Kontorovich, Zumberger, Borisova et al., 1993].

9. Органическое вещество (ОВ) баженовской свиты накапливалось в глубоководном морском бассейне, занимавшем территорию Западной Сибири в волжском веке поздней юры. Они являются продуктом глобальной эпохи накопления

морских черных сланцев, однако в бассейнах Америки, Западной Европы, Северного, Баренцева морей и др. главный этап накопления чёрных сланцев был несколько раньше, в кимеридже. Области, поставлявшие терригенный материал в Западно-Сибирское море, в волжском веке представляли собой обширные денудационные равнины. На них интенсивно протекали процессы химического выветривания. Климат этого времени был теплым, на севере бассейна влажным, на юге семиаридным [Казаринов, 1958; Конторович и др., 1967а, 1971; Геохимия юрских..., 1971 и др.]. В центральных глубоководных частях морского бассейна начальные концентрации ОВ на сухой осадок превышали 20%. Оно представлено в основном продуктами фоссилизации планктона и бактериального живого вещества (аквагенное, тип II). Органическое вещество наземного происхождения в центральные глубоководные части бассейна практически не заносилось. В осадках и наддонных водах центральной части бассейна имели место безкислородная обстановка и сероводородное заражение.

По периферии бассейна, в зонах относительного мелководья, которые были очень узкими в западной, приуральской части бассейна и широкими, большими по площади в восточной, северо-восточной и северной его частях накапливалось как автохтонное, планктоно-, водорослево- и бактериогенное органическое вещество, так и ОВ неморского происхождения. Оно заносилось в бассейн ветрами в виде спор и пыльцы и речными системами в виде липидных компонентов наземного живого вещества, сорбированных на тонкопелитовом материале и гуминовых кислотах.

Биологическое разнообразие продуцентов ОВ в разных частях волжского моря и специфичность биохимии их липидных комплексов, различия в количестве и составе органического вещества, поступавшего с суши, а также физико-химическая среда в осадках и наддонных водах создали многообразие биогеохимических фаций в баженовской свите и её возрастных аналогах. Отложения каждой биогеохимической фации при погружении в главную зону нефтеобразования являлись источником различных по составу нефтей, образовавших отдельные семейства.

10. Нефти семейств I, II, III образовались из материнских пород, отлагавшихся в глубоководной части морского бассейна, с дефицитом кислорода и сероводородным заражением в наддонных водах. Материнские породы, которые генерировали нефти семейств V и VII, также накапливались в глубоководных зонах морского бассейна, где был дефицит кислорода в наддонных водах, но сероводородного заражения не было, или оно возникало лишь в отдельные небольшие отрезки времени [Kontorovich, Zumberger, Borisova et al., 1993].

Материнские породы, которые генерировали нефти семейств IV, VI, VIII, накапливались в мелководных частях западносибирского волжского моря и содержат смешанное органическое вещество. Липидные компоненты неморского животного вещества поступали в них в разных количествах, что привело к некоторому различию в составе нефтей этих семейств. На юге бассейна, где на континенте климат был семиаридным, биологическая продуктивность ландшафтов невысокой, масса поступавшего в бассейн органического вещества была небольшой, нефтей этих семейств мало. В северных районах Палеосибирской суши и Палеоурала, где климат был влажным и тёплым, а биологическая продуктивность наземных ландшафтов высокой, с континента в морской бассейн поступала более значительная масса органического материала. Это создало благоприятные условия для генерации в образовавшихся материнских породах нефтей семейств IV, VI, VIII. Этим объясняется преобладание нефтей этих семейств на севере бассейна [Kontorovich, Zumberger, Borisova et al., 1993].

11. В формировании месторождений нефти и газа в Западной Сибири процессы вертикальной миграции играли очень значительную роль, что подтверждается широким распространением в разрезе, до сеномана включительно, нефтей морского генезиса, генетически связанных с ОВ баженовской свиты.

12. Нефти неморского происхождения выявлены в Западной Сибири в значительно меньших количествах, чем морские. По стратиграфической приуроченности они чаще всего встречаются в нижне- и среднеюрских отложениях, а также в выступах карбонатных пород палеозоя, перекрытых мезозойскими отложени-

ями. По пространственной локализации они более всего распространены в восточной половине бассейна, к востоку от Колтогорско-Уренгойского мегапрогиба. Для них характерны низкие содержания серы, высокие - твердых парафинов и отношений пристана к фитану, высокие концентрации стеранов C_{29} и низкие C_{30} [Kontorovich, Zumberger, Borisova et al., 1993].

Главным источником неморских нефтей в Западной Сибири являлись озёрные, местами болотно-озёрные отложения раннего тоара (тогурская свита и её аналоги) и озёрно-болотные отложения средней юры [Kontorovich, Zumberger, Borisova et al., 1993].

Имеет место сильная корреляционная связь "нефтематеринские породы - нефти" между материнскими породами тогурской свиты и нефтями в резервуарах нижней юры и, в большинстве случаев, в карбонатных выступах палеозоя, что указывает на их озёрную природу [Kontorovich, Zumberger, Borisova et al., 1993].

13. В неглубоко залегающих резервуарах западносибирские нефти подверглись процессам биodeградации. Уровень превращенности нефтей под действием факторов биodeградации увеличивается с глубиной. На глубинах до 1 км биodeградации подверглись как алифатические, так и, частично, циклоалифатические углеводороды. В этих нефтях процессами биodeградации полностью уничтожены н. алканы и ациклические изопреноиды. Кроме того, процессам деградации подверглись гопаны с новообразованием деметилированных гопанов. В некоторых случаях этот процесс привел к аномальному распределению гомогопанов – росту концентрации углеводородов от C_{31} к C_{35} [Конторович, Петерс, Молдован, 1991; Peters, Moldovan, 1991; Peters, Kontorovich et al., 1993]. На глубинах свыше 1 км биodeградации подверглись только алифатические углеводороды. Характерной особенностью Западной Сибири является опережающая биodeградация углеводородов гомологического ряда гопана по сравнению со стеранами. Видимо, это объясняется своеобразием бактериальной флоры.

14. В Западной Сибири на большей части центральных и южных районов бассейна располагается область умеренного катагенеза нефтей. На большей части

Ямало-Тазовской региональной депрессии показатель зрелости нефтей значительно выше. В глубокозалегающих горизонтах осадочного чехла состав нефтей свидетельствует об их сверхвысокой зрелости. Чёткая корреляция между зрелостью нефтей и современным катагенезом органического вещества баженовской формации показывает, что аккумуляция нефтей, заполняющих ловушки в настоящую геологическую эпоху, началась недавно, в эпоху максимального погружения или сразу после неё и проходила практически одновременно в Ямало-Тазовской региональной депрессии и на территории Обской региональной ступени. Масса углеводородов, аккумуляровавшихся в ловушки на севере бассейна в более ранние геологические эпохи, видимо, рассеялась.

15. Нельзя исключать, что наряду с баженовской свитой и её возрастными аналогами в генерации нефти морского происхождения играли определенную роль и другие нефтематеринские свиты – абалакская, васюганская и др. Однако вклад их в нефтенакопление вряд ли был значителен. В северных районах бассейна это могли быть также морские толщи нижней и средней юры. Учитывая высокую зрелость нефтей трудно допустить значительную роль в генерации нефти на севере бассейна органического вещества нижнемеловых и более молодых отложений.

16. При проектировании геологоразведочных работ в Западно-Сибирском бассейне необходимо учитывать, что на севере бассейна, где главным очагом генерации нефти была Ямало-Тазовская региональная депрессия, в ресурсах всех резервуаров будут преобладать газ, конденсат и перезрелые нефти. Наиболее благоприятные условия для генерации и аккумуляции нефти, как это предполагалось и обосновывалось многими российскими учёными и раньше, имели место на территории Обской региональной ступени. Между двумя этими крупными областями существует переходная по соотношению ресурсов нефти и газа и составу нефтей область. Она занимает территорию северной части Обской региональной ступени и южной части Ямало-Тазовской региональной депрессии.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АСФАЛЬТЕНОВ И СМОЛ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ИСКОПАЕМЫХ ОСАДКОВ

4.1. Геохимические особенности состава и строения асфальтенов РОВ ископаемых осадков

4.1.1. РОВ террагенной природы

В этом разделе будут освещены основные черты геохимии асфальтенов террагенного (гумусового) органического вещества (ОВ) угленосных и субугленосных осадочных формаций. В качестве объекта исследования были выбраны континентальные озёрно-болотные и озёрно-аллювиальные отложения нижней-средней юры (тюменская свита) и нижнего (апт-альб) – верхнего (сеноман) мела (покурская свита) Западно-Сибирской мегасинеклизы. Угленосные толщи Западной Сибири выделяются геохимическими особенностями состава ОВ, что привлекает внимание многих исследователей. Не случаен выбор в качестве объекта исследования тюменской свиты. Она была одним из первых крупных региональных объектов, на примере которой доказан высокий нефтегенерационный потенциал угленосных и субугленосных континентальных формаций [Конторович и др., 1967а; Конторович и др., 1975 и др.]. Этот комплекс отложений является важным объектом поисков скоплений нефти и газа в регионе [Сурков и др., 1982 и др.]. Покурская свита признаётся рядом исследователей главным источником лёгкого по изотопному составу углерода сухого газа в сеноманских залежах [Конторович и др., 1967а и др.]. Пробы керн отобраны из глубоких скважин, пробуренных в разных частях провинции (см. таблицу 2.8, рисунок 2.3 и 4.1).

При анализе из породы экстрагировался хлороформом битумоид, из которого по стандартной методике [Конторович, Винокур, 1967б; Современные методы..., 1973] выделялись мальтены и асфальтены. По результатам битуминологических исследований и данных о характере люминесценции образцов керн в ультрафиолетовом свете битумоиды разделялись на сингенетичные, преимущественно остаточные и аллохтонные [Борисова, 1989, 2004]. Состав асфальтенов

изучался в первой из совокупностей. Схема исследований асфальтенов предусматривает анализ выделенного продукта широким комплексом физических и физико-химических методов: элементный анализ, определение молекулярной массы, ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопия, рентгеноструктурный, электронно-микроскопический и термический анализы, масс-спектрометрическое определение изотопного состава углерода и др. (см. рисунок 2.4) [Борисова, Конторович, 1991].



Рисунок 4.1 – Схематическая карта точек отбора проб пород для изучения асфальтенов РОВ:
1 – террагенного типа; 2 – аквагенного типа.

По результатам анализов среднее содержание органического углерода изученной коллекции равно в отложениях юры 2,86, мела 1,76%, битумоидов – 0,17 и 0,036% на породу, асфальтенов – 39,4 и 32,7% от массы битумоида, соответственно. Катагенез ОВ изученных образцов тюменской свиты меняется от стадии МК₁¹ («Д» по шкале катагенеза углей) до МК₂ («Ж»), покурской свиты – от ПК («Б») до МК₁¹. Для ОВ тюменской свиты характерна в значительной степени варьирующая, но во многих случаях весьма значительная, примесь полимерлипидной, скорее всего планктоно- и бентосогенной составляющей, что выделяет её в ряду типичных угленосных и субугленосных формаций.

В работе использовались образцы, где роль полимерлипидных компонентов (коллоальгинит, сапромикстинит) была минимальной [Конторович, Борисова, 1989б; Борисова, 1989, 2004]. Всего изучено 16 образцов (см. таблицу 2.8).

Асфальтены террагенного ОВ имеют молекулярную массу 300-600 а.е.м., что значительно меньше, чем в нефтях [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Борисова, 1986, 2004 и др.]. Содержание углерода в асфальтенах изменяется от 76 до 86 % (в среднем 83,4 %) (Таблица 4.1), водорода – от 5,3 до 7,3 % (в среднем, 6,2 %), серы – от 0,10 до 2,00 % (в среднем 0,98 %), азота – от 0,47 до 1,80 % (в среднем 1,04 %) и кислорода – от 5,6 до 13,6 % (в среднем 8,3%). В таблице 4.1 и последующих таблицах нумерация образцов дана в соответствии с таблицей 2.8. Судя по немногочисленным образцам, в которых определена молекулярная масса, молекулы асфальтенов содержат 27-43 атома углерода, 20-38 – водорода, 1-3 – кислорода. Азот и сера входят в состав далеко не каждой молекулы. На одну молекулу в среднем приходится 0,1-0,6 атомов серы и 0,2-0,5 атомов азота. Отношение водорода и углерода относительно стабильно и меняется от 0,75 до 1,00, среднее – 0,89, что свидетельствует о достаточно высокой ароматичности молекул. Главным гетероэлементом асфальтенов террагенного ОВ является кислород. Азот и серусодержащие молекулы встречаются значительно реже [Конторович, Борисова, 1989б; Борисова, 1989, 2004].

Таблица 4.1 - Молекулярная масса и элементный состав асфальтенов битумоидов угленосных толщ

Номер образца	Молекулярная масса (в АЕМ)	Элементный состав, % мас.						Эмпирическая формула	(H/C) ат	Z*
		C	H	S	N	O	N+S+O	C _n H _m S _p N _q O _r		
1	**	78,1	6,4	0,1	1,8	13,6	15,5		0,96	
2	**	80,3	7,3	0,8	1,1	10,5	12,4		1,09	
3	**	81,8	6,8	1,5	1,0	8,8	11,3		1,00	
4	**	80,8	5,5	1,1	0,6	12,0	13,7		0,81	
5	312	83,3	6,3	1,2	0,9	8,3	10,4	C ₂₂ H ₂₀ S _{0,1} N _{0,2} O _{1,6}	0,91	13
6	**	84,3	7,0	1,1	1,2	6,4	8,7		0,99	
7	**	84,6	6,1	1,3	0,5	7,5	9,3		0,87	
8	**	85,2	6,0	0,7	1,1	7,1	8,8		0,85	
9	**	85,3	5,9	0,3	1,5	7,1	8,8		0,83	
10	**	82,3	6,1	2,0	0,7	8,9	11,6		0,89	
11	500	83,8	6,3	0,4	1,1	8,4	9,9	C ₃₅ H ₃₂ S _{0,6} N _{0,4} O _{2,6}	0,91	20
12	391	83,7	5,9	1,5	1,5	7,3	10,3	C ₂₇ H ₂₃ S _{0,2} N _{0,4} O _{1,8}	0,85	17
13	605	85,9	6,2	1,0	1,2	5,6	7,8	C ₄₃ H ₃₈ S _{0,2} N _{0,5} O _{2,1}	0,87	25
14	**	84,9	5,9	0,6	1,4	7,2	9,1		0,84	
15	408	86,0	5,8	1,6	0,5	6,1	8,2	C ₂₉ H ₂₄ S _{0,2} N _{0,1} O _{1,5}	0,81	18
16	**	84,8	5,3	0,7	0,5	8,7	9,9		0,75	

Примечание. Номера образцов в таблицах 4.1 - 4.6 соответствуют обозначениям таблицы 2.8.

*Z - показатель водородной недостаточности молекул.

** - нет данных.

В таблице 4.2 приведены данные о распределении в асфальтенах атомов водорода по различным углеводородным остаткам, установленных по данным спектроскопии ЯМР на протонах (ПМР). Как видно из таблицы 4.2, во всех изученных образцах преобладающая часть атомов водорода входит в состав алкильных и циклоалкильных углеводородных остатков. Среди них доминирует водород в метиленовых и метинных ($H^{\beta\gamma}_{CH_2+CH}$) группах. Водород в составе метильных групп, входящих в такие алкильные остатки, составляет 5-12 % от массы элемента в молекуле. Содержание водорода в ароматических структурах значительно меньше и меняется от 20 до 45 % от его массы в молекулах. Такое распределение водорода при высокой степени ароматичности, отмеченной элементным анализом

($H/C_{ar}=0,87$), свидетельствует о высокой степени замещённости водорода в ароматических кольцах алифатическими группировками [Конторович, Борисова, 1989б; Борисова, 1989, 2004].

Что касается содержания водорода в алифатических заместителях, то большую роль играют нафтеновые структуры: наблюдается высокое содержание водорода в структурных группах, непосредственно присоединенных к ароматическому кольцу – H^a (CH , CH_2), и низкое содержание концевых метильных групп (см. таблицу 4.2). Кроме того, о наличии в структуре асфальтенов РОВ угленосных толщ циклических не ароматических фрагментов свидетельствует и тот факт, что ПМР-спектры асфальтенов имеют пологий наклон в левой части сигнала метиленовых и метинных протонов, причём сигналы вышеупомянутых и метильных протонов сильно перекрываются [Конторович, Борисова, 1989б; Борисова, 1986, 1989, 2004].

Таблица 4.2 - Распределение водорода в асфальтенах битумоидов угленосных толщ (по данным ЯМР-спектроскопии и элементного анализа)

Площадь, скважина, глубина, м	H_{al} , % на H				H, в % на 100 % ($H_{ar}+OH$)
	H^a	$H^{\beta\gamma}_{CH_3}$	$H^{\beta\gamma}_{CH_2+CH}$	всего	
Самбурская, 152, 2260-2309	27,8	10,4	40,9	79,1	20,9
Крузенштерновская, 27, 1708-1718	28,2	7,4	33,9	69,5	30,5
Медвежья, 30, 3524-3593	29,6	8,0	31,6	69,2	30,8
Казанская, 3, 3766-2773	31,9	4,2	30,2	66,3	33,7
Нейтинская, 28, 2860-2890	29,0	11,5	33,2	73,7	26,3
Северо-Хохряковская, 99, 2997-3000	30,6	5,1	33,7	69,4	30,6
Усть-Котухтинская, 152, 2908-2949	28,7	5,5	28,2	62,4	37,6
Восточно-Таркосалинская, 71, 3488-3500	24,1	5,2	26,4	55,7	44,3
Мултановская, 1, 3000-3060	24,3	6,5	26,8	57,6	42,4

Примечание: H^a – алифатические группы, замещающие водород ароматического кольца; $H^{\beta\gamma}$ – алифатические заместители вдали от ароматического кольца.

В таблице 4.3 приведены сведения о структуре углеродного скелета, расчёт которой проведен на основании информации из ПМР-спектра и данных элементного анализа. Методики таких расчётов, в том числе и при участии автора, описаны в литературе [Бронфин, 1971; Камьянов, Аксенов, Титов, 1983; Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Липницкая, Конторович, Борисова, 1976; Посадов, Поконова, 1977; Сергиенко, Таимова, Талалаев, 1979 и др.]. На углерод ароматических структур террагенного ОВ приходится от 50 до 70 % массы асфальтенов, что составляет от 60 до 80 % атомов углерода [Конторович, Борисова, 1989б; Борисова, 1986, 2004 и др.].

Таблица 4.3 - Распределение углерода в асфальтенах битумоидов угленосных толщ (по данным ЯМР-спектроскопии и элементного анализа)

*№ образца	C _{al} , % мас.				C _{ar} , % мас						Степень арома- тичности (f _a)	Степень замеше- ния	Степень конденса- ции
	C ^α (CH ₂ +CH+CH ₃)	C ^{βγ} CH ₃	C ^{βγ} CH ₂ +CH**	всего	C _{ar(n)}			C _{ar(k)}	всего				
					C _{CHar}	C _{зам}	всего						
3	11,4	2,8	16,7	30,9	17,2	11,4	28,6	22,3	50,9	0,62	0,40	0,44	
5	10,7	1,9	12,9	25,5	23,1	10,7	33,8	24,0	57,8	0,69	0,32	0,42	
6	12,4	2,2	13,3	27,9	21,8	12,4	34,2	22,2	56,4	0,67	0,36	0,39	
7	11,7	1,9	11,1	24,7	22,1	11,7	33,8	26,1	59,9	0,71	0,35	0,43	
8	12,8	1,0	12,4	26,2	17,7	12,8	30,5	28,5	59,0	0,69	0,36	0,48	
9	10,8	1,3	11,7	23,8	21,7	10,8	32,5	28,8	61,3	0,72	0,33	0,45	
10	10,2	1,3	10,0	21,5	26,8	10,2	37,0	25,2	62,2	0,74	0,28	0,41	
15	9,0	3,0	10,9	22,9	20,6	9,0	29,6	33,5	63,1	0,73	0,30	0,53	
16	7,8	1,3	8,5	17,6	26,9	7,8	34,7	32,4	67,1	0,79	0,22	0,48	

*Номера образцов в таблице 4.3 соответствуют обозначениям таблицы 2.8.

** C^{βγ}_{CH₃}, C^{βγ}_{CH₂+CH} - алифатические заместители вдали от ароматического кольца.

Конденсированные атомы углерода, то есть входящие в два или несколько смежных бензольных кольца полициклических ароматических остатков, составляют от 22 до 35 % от массы молекул или от 40 до 53 % общей массы углерода в арилах. В периферийных (неконденсированных) атомах углерода в арильных остатках от 22 до 40 % атомов водорода замещены алкильными и циклоалкильными структурами (см. таблицу 4.3). Такое соотношение конденсированных и периферических атомов углерода свидетельствует о том, что полициклические

арильные остатки молекул асфальтенов содержат 4-6 конденсированных бензольных колец. Углерод в составе алкильных и циклоалкильных углеводородных заместителей составляет от 18 до 31 % массы молекул, в том числе в α -положении к ароматическим структурам – 8-13 %, из них в метильных группах только 1-3 %, остальные – в метиленовых и метинных группах [Конторович, Борисова, 1989б; Борисова, 1986, 1989, 2004].

Анализ корреляционных связей между отдельными характеристиками элементного состава асфальтенов и химической структурой их углеводородных остатков позволяет уточнить некоторые закономерности их образования и превращений [Конторович, Борисова, 1989б; Борисова, 2004 и др.]. Отметим некоторые из них:

- С ростом концентрации углерода в асфальтенах увеличивается одновременно его содержание в узлах конденсации ($R = 0,74$);
- С ростом концентрации водорода в асфальтенах, естественно, возрастает относительная доля углерода ($R = 0,87$) и водорода ($R = 0,68$) в алифатических структурах, одновременно уменьшается ароматичность молекул (f_a) ($R = -0,88$) и концентрация углерода в узлах конденсации ($R = -0,89$).
- В ходе прогрессивного катагенеза ОВ уменьшается доля водорода в алифатических цепях ($H^{\beta\gamma}_{(CH+CH_2+CH_3)}$). Соответствующий коэффициент корреляции равен минус 0,60.

Между содержанием в асфальтенах террагенного ОВ серы и кислорода и структурой их углеводородистых остатков значимых корреляционных связей не фиксируется. С ростом концентрации азота отмечается рост водорода алифатических остатков ($R = 0,66$) [Конторович, Борисова, 1989б; Борисова, 1989, 2004].

Использование данных ИК-спектроскопии дополняет полученные другими методами представления об ароматическом характере структуры изучаемых асфальтенов, и вместе с тем позволяет получить некоторые сведения о функциональном расположении и структурной перегруппировке связанных с углеродным скелетом гетероатомов. О содержании ароматических фрагментов в асфальтенах свидетельствует значительная интенсивность полос поглощения 750, 810, 870, 1560,

1600 и 3030 см^{-1} , причём полосы 810 и 870 см^{-1} указывают на преобладание сильнотзамещённых ароматических структур. На ИК-спектрах асфальтенов битумоидов в верхней части мезокатагенеза наблюдаются довольно интенсивные полосы поглощения метильных и метиленовых групп (1380, 1460, 2859, 2870, 2925, 2957 см^{-1}), величина которых существенно убывает с глубиной поглощения осадков. Химическое строение асфальтенов в известной мере определяется и структурным типом гетеросодержащих соединений [Борисова, 1986, 1989, 2004]. Применяемые в данной работе методы исследования не позволили получить количественные представления о распределении атомов азота и серы в молекуле асфальтенов. Согласно литературным данным [Камьянов, Аксенов, Титов, 1983; Посадов, Поконова, 1977а; Сергиенко, Таимова, Талалаев, 1979 и др.], атомы азота в основном располагаются во внутренних частях крупных полициклических структур, а атомы серы – по периферии молекул и в мостиках, соединяющих отдельные конденсированные фрагменты. Содержание кислорода в асфальтенах достигает 16 %. Он распределен между четырьмя основными группами: гидроксильными, карбонильными, карбоксильными и сложноэфирными [Борисова, 1986, 1989, 2004].

Известно, что асфальтены РОВ и нефтей содержат стабильные свободные радикалы и вследствие этого обладают парамагнетизмом. Метод спектроскопии ЭПР, используемый для изучения структуры асфальтенов, подтверждает полученную информацию о высокой ароматичности изучаемых веществ: зарегистрированный симметричный сигнал с g-фактором, близким к g-фактору свободного электрона обусловлен свободными связями углерода в конденсированных ароматических структурах. Для ЭПР-спектров асфальтенов характерен g-фактор 1,9982, размах значений 1,9979–1,9987, и ширина линии 0,52, разброс 0,46–0,55 мТл (Таблица 4.4) [Борисова, 1989, 2004]. При определении g-фактора асфальтенов в качестве эталона использовался поликристаллический образец парамагнитных ионов Mn^{2+} в кубической решетке MgO с g-фактором 2,0014+0,000 [Low, 1957 и др.]. Количество парамагнитных центров (ПМЦ) в асфальтенах битумоидов угленосных толщ варьирует в пределах $0,35\text{--}2,25 \cdot 10^{18}$, в среднем $1,20 \cdot 10^{18}$ парамагнитных на

1 г вещества (см. таблицу 4.4) [Конторович, Борисова, 1989б; Борисова, 2004 и др.].

Концентрация парамагнитных центров в асфальтенах террагенного ОВ и параметры их спектров достаточно чётко контролируются углеводородной структурой молекулы. Так концентрация парамагнитных центров связана положительно с ароматичностью молекул ($R = 0,74$) и отрицательно ($R = -0,72$) с концентрацией углерода в алифатических структурах.

Таблица 4.4 - Распределение парамагнитных центров в асфальтенах битумоидов угленосных толщ

Площадь, скважина, глубина, м	Количество ПМЦ, г ⁻¹	ΔH , мТл	q - фактор
Вэнгайхинская, 32, 2138-2285	$1,14 \cdot 10^{18}$	0,51	1,9979
Вартовская, 331, 2366-2616	$0,35 \cdot 10^{18}$	0,51	1,9984
Крузенштерновская, 27, 1708-1718	$0,57 \cdot 10^{18}$	0,54	1,9983
Казанская, 3, 3766-2773	$0,64 \cdot 10^{18}$	0,51	1,9981
Нейтинская, 28, 2860-2890	$2,22 \cdot 10^{18}$	0,55	1,9981
Северо-Хохряковская, 99, 2997-3000	$1,39 \cdot 10^{18}$	0,52	1,9981
Усть-Котухтинская, 152, 2908-2949	$1,49 \cdot 10^{18}$	0,51	1,9981
Усть-Котухтинская, 152, 2948-2979	$1,87 \cdot 10^{18}$	0,49	1,9983
Верхне-Толькинская, 3, 3000-3003	$1,13 \cdot 10^{18}$	0,51	1,9983
Нейтинская, 28, 2890-2960	$1,57 \cdot 10^{18}$	0,53	1,9981
Восточно-Таркосалинская, 71, 3488-3500	$0,88 \cdot 10^{18}$	0,54	1,9987

Ширина линий ЭПР убывает ($R = -0,83$) с ростом доли водорода в группах, находящихся в α -положении к ароматическим ядрам, и растёт с увеличением кон-

центрации углерода в метильных группах алифатических остатков ($K = 0,62$) и показателя конденсированности (Car_K/Car) арилов. Последний коэффициент корреляции равен 0,65. Имеют место положительные корреляционные связи g-фактора с содержанием в асфальтенах серы ($R = 0,65$), доли водорода в ароматических структурах ($R = -0,83$) и концентрацией углерода в метильных группах алифатических углеводородистых остатков ($R = 0,77$). При возрастании доли алифатических структур в асфальтенах величина g-фактора падает. Абсолютная величина коэффициента корреляции с долей водорода в алифатических углеводородистых остатках равна 0,88. Сверхтонкая структура ЭПР, приписываемая комплексам с ионом V^{4+} , в асфальтенах террагенного ОВ не фиксируется. Это хорошо согласуется с данными спектроскопии в видимой области, не фиксирующей в спектрах поглощения асфальтенов порфириновые комплексы с ванадием [Конторович, Борисова, 1989б; Борисова, 1989, 2004].

Соотношение стабильных изотопов углерода, входящих в состав асфальтенов, дает дополнительный, весьма важный для познания структуры и генезиса асфальтенов материал. Изотопный состав углерода для асфальтенов РОВ угленосных толщ варьирует от $(-28,0)$ до $(-26,2)$ ‰ (Таблица 4.5) [Борисова, 1989, 2004]. В этих же пределах варьирует и изотопный состав углерода керогена террагенного типа [Конторович и др., 1986].

Таблица 4.5 - Результаты изотопного анализа асфальтенов битумоидов угленосных толщ

Площадь, скважина, глубина отбора, м	Этап и подэтап катагенеза	$\delta^{13}C$, ‰
Казанская, 3, 2766-2773	МК ₁ ²	-28,0
Медвежья, 30, 3524-3593	МК ₁ ² -МК ₂	-28,2
Мултановская, 1, 3000-3060	МК ₂	-27,3
Восточно-Таркосалинская, 71, 3488-3500	МК ₂	-26,5

Сведения о структуре асфальтенов были бы неполными без знания их макромолекулярной организации. Результаты рентгеноструктурного анализа асфаль-

тенов РОВ приведены в таблице 4.6. Асфальтены (см. рисунок 2.12) обладают кристаллоподобной организацией, имеют слоистое строение, которое включает 2-3 компланарно расположенные пластины. Конденсированные ароматические ядра имеют диаметр 1,5-2,2 нм, расстояние между пластинами – 0,35-0,39 нм. Вследствие межмолекулярной ассоциации асфальтены существуют в форме мицеллярных образований: полициклические слои образуют «пачки» толщиной 0,65-1,25 нм (см. таблицу 4.6). Слоистое строение структуры асфальтенов, близкое графиту, демонстрируют и электронно-микроскопические снимки (Рисунок 4.2 а, б) [Борисова, 2004; Борисова, 2009б и др.].



Рисунок 4.2 – Электронно-микроскопическое изображение макромолекулярной структуры асфальтенов террагенного ОВ (а) и графита (б) (увеличение 20 000).

Структура макромолекулы асфальтенов террагенного ОВ жестко связана с особенностями их химической структуры. Так, диаметр ароматических ядер тем больше, чем выше ($R = 0,61$) концентрация углерода в длинных алифатических цепях ($H'_{(CH+CH_2)}$). Расстояние между отдельными ароматическими пластинами контролируется содержанием в асфальтенах серы ($R = 0,78$), а также концентрацией углерода в ароматических структурах ($R = 0,73$). Количество пластин в макромолекулах асфальтенов увеличивается с ростом доли ароматического углерода в узлах конденсации ($R = 0,57$) и, соответственно, уменьшается ($R = -0,63$) с ростом периферийных атомов углерода в арилах. Толщина многослойной макромолекулы асфальтенов тем выше ($R = 0,65$), чем больше диаметр ароматических ядер и убывает с ростом расстояния между алифатической периферией молекул ($R = -0,69$) [Конторович, Борисова, 1989б; Борисова, 1989, 2004].

Размеры асфальтенов в разбавленных растворах под электронным микроскопом колеблются от 5 до 30 нм. По-видимому, размеры макромолекулярных структур, определенные рентгенографически, имеют заниженные значения по сравнению с таковыми, найденными электронно-микроскопическими методами, поскольку там включается и алифатическая часть кристаллита. В рентгенографическом же методе определяется размер частиц, полученный при отражении от плоских сеток ароматических конденсированных структур [Борисова, 1989, 2004].

Таблица 4.6 - Результаты рентгеноструктурного анализа асфальтенов битумоидоуглеродных толщ

Площадь, скважина, глубина отбора, м	L _{ar} , нм	L _{al} , нм	D, нм	n	L, нм
Вартовская, 331, 2366-2616	0,378	0,444	1,52	2,2	0,84
Крузенштерновская, 27, 1708-1718	0,370	0,420	2,19	2,2	1,18
Нейтинская, 28, 2860-2890	0,374	0,479	1,17	1,7	0,68
Северо-Хохряковская, 99, 2997-3000	0,354	0,397	2,19	3,3	1,18
Усть-Котухтинская, 152, 2908-2949	0,387	0,473	1,60	1,7	0,67
Верхне-Толькинская, 3, 3000-3003	0,371	0,420	1,60	3,3	1,23
Нейтинская, 28, 2890-2960	0,356	0,404	1,75	2,2	0,79
Восточно-Таркосалинская, 71, 3488-3500	0,374	0,401	1,59	2,9	1,11
Мултановская, 1, 3000-3060	0,377	0,453	1,94	3,0	1,12

Таким образом, асфальтены ОВ террагенного типа по строению представляют собой сетчатые геосополимеры, в химической структуре которых наряду с конденсированными ароматическими блоками не менее значительна роль алкильных и циклоалкильных группировок [Конторович, Борисова, 1989б; Борисова, 1989].

Для понимания генезиса асфальтенов важно также, что такие гетероэлементы, как азот и сера, играют четкую роль в образовании их химической макромолекулярной организации. При этом азот, который, видимо, наследуется от аминокислот и белков исходного живого вещества, связан с алифатической структурой молекул, а сера, внедряющаяся в структуру ОВ главным образом в диагенезе, включается, видимо, в макроструктуру молекул. Важно также, что концентрация

парамагнитных центров и характер ЭПР-спектров контролируется особенностями химического строения молекул асфальтенов, а не структурой макромолекул.

Изучение асфальтенов при нагревании, их термодеструкция и характер образующихся при этом продуктов позволяют делать важные выводы о термостабильности и УВ-потенциале асфальтенов угленосных толщ [Конторович,

Борисова, 1994; Борисова, 2009б и др.]. Методы дериватографии и пиролиза асфальтенов позволили выявить некоторые особенности этих процессов.

Для всех изученных асфальтенов битумоидов термическое разложение начинается при температуре 300°C и заканчивается при $t=600^{\circ}\text{C}$. Отмечается две стадии термических превращений:

1. В интервале температур $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ происходит расслаивание структурных блоков и образование радикалов при разрыве наиболее слабых β - и γ -связей по отношению к ароматическому кольцу (потеря массы не превышает 10 вес %) [Борисова, 1989, 2009б и др.].

2. На второй стадия разложения при $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ протекает развернутый процесс деалкилирования, деструкция молекул, образовавшихся на первой стадии за счёт реакций рекомбинации, внутри и межмолекулярной конденсации и процесс образования кокса [Немировская, Бир, Смольянинов, 1985; Немировская, 1990 и др.].

3. По сравнению с асфальтенами из нефтей, асфальтены битумоидов в целом имеют более высокую термостойкость: начало интенсивного разложения у них начинается при $t = 350^{\circ}\text{C}$, а не при 250°C (Рисунок 4.3) [Борисова, 1989, 2009б

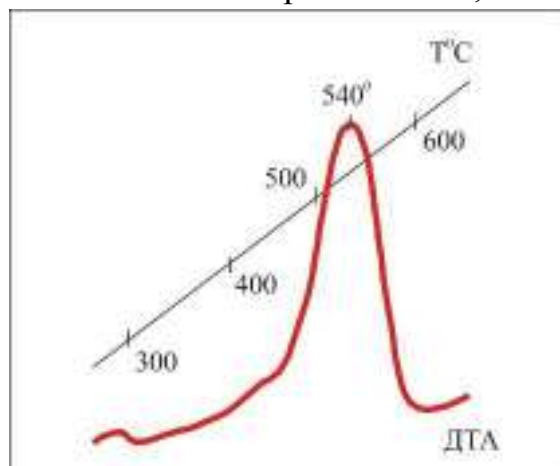


Рисунок 4.3 — Термограмма асфальтенов РОВ террагенного типа.

и др.]. Причём, термоокислительная деструкция в атмосфере воздуха протекает у них, как правило, в одну ступень с максимумом при 520°C . Различие в устойчивости к воздействию кислорода и температуры обусловлено, безусловно, особенностями их химического состава.

4. Несмотря на то, что термограммы, снятые в атмосфере воздуха, могут недостаточно чётко отражать картину окислительных процессов, на основании данных по термографии все же можно предположить, что более легкая окисляемость в случае нефтяных асфальтенов, по-видимому, указывает на преобладание алифатических структурных фрагментов в их структуре по сравнению с асфальтенами битумоидов. Это объясняется тем, что кислород в первую очередь вступает во взаимодействие с менее полимеризованной частью вещества.

При рассмотрении особенностей данных по терморазложению асфальтенов РОВ отмечается корреляция между степенью ароматичности, отношением С/Н и максимумами экзотермических эффектов (Таблица 4.7): чем выше степень ароматичности, тем выше термостабильность асфальтенов, при более высокой температуре происходит термодеструкция основных структурных блоков [Борисова, 1989, 2009б и др.]. Данные пиролиза показывают, что характерная особенность динамики процесса крекинга асфальтенов заключается в непрерывном увеличении скорости выделения УВ, начиная с 300-350⁰С, достигая максимальной скорости в интервале температур 410-430⁰С и прекращении выделения УВ при 550-600⁰С.

Таблица 4.7 - Связь основных структурных параметров асфальтенов РОВ и данных термического анализа

Площадь, скважина, глубина, м	Этап и подэтап катагенеза	Н/С _{ат}	Степень ароматичности	Содержание порфиринов, %	Максимум экзотермического эффекта, °С
Вартовская, 331, 2366-2613	МК ₁ ¹	1,00	0,62	нет	530
Медвежья, 30, 3524-3533	МК ₁ ² -МК ₂	0,99	0,67	нет	540
Восточно-Таркосалинская, 71, 3488-3500	МК ₂	0,81	0,73	нет	550

Кинетические кривые выделения УВ из асфальтенов, в общем, подобны таковым для исследованных керогенов [Борисова, 1989, 2009б и др.], что свидетельствует об одинаковом уровне их термостабильности в условиях опыта. На рисунке 4.4 приведены результаты пиролитического исследования асфальтенов и керогенов.

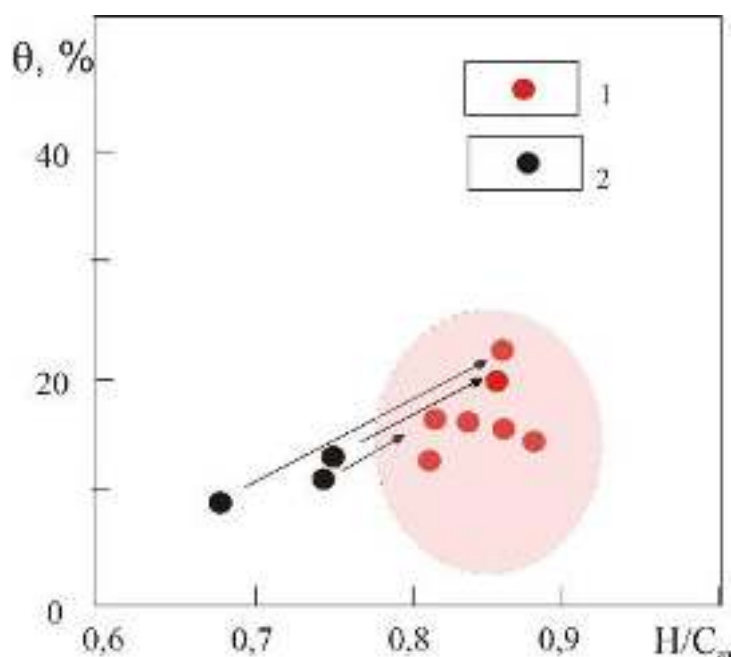


Рисунок 4.4 – Зависимость генерационного потенциала (θ) от $H/C_{\text{м}}$ для: 1 – асфальтенов из РОВ террагенного типа и 2 – керогена.

Как следует из приведенных данных, по значению УВ-потенциала асфальтены битумоидов угленосных толщ и керогены РОВ террагенных фаций обладают очень небольшим потенциалом (10-20%) (Таблица 4.8, см. рисунок 4.4).

Таблица 4.8 - Результаты пиролиза асфальтенов битумоидов угленосных толщ

Площадь, скважина, глубина отбора, м	Этап и подэтап катагенеза	Выход асфальтенов, %	УВ-потенциал (% на $C_{\text{орг}}$)
Вартовская, 331, 2366-2613	$МК_1^1$	43,9	12
Крузенштерновская, 27, 1708-1718	$МК_1^1$ - $МК_1^2$	23,0	8
Усть-Котухтинская, 152, 2908-2949	$МК_1^1$	52,3	14
Верхне-Толькинская, 3, 3000-3003	$МК_1^1$ - $МК_1^2$	41,5	12
Усть-Котухтинская, 152, 2978-2999	$МК_1^2$	40,0	15
Восточно-Таркосалинская, 71, 3488-3500	$МК_1^2$	32,3	16

Обнаруженное единство асфальтенов и сингенетичных керогенов позволяет судить о единстве их генетической природы [Конторович, Меленевский, Борисова, 1988а; Борисова, 1989, 2009б и др.].

В целом асфальтены битумоидов угленосных толщ имеют много специфических признаков, которые могут быть использованы при геохимической интерпретации: по результатам их изучения можно судить о природе исходного РОВ. Более подробно этот вопрос будет освещён в главе 5.1.

4.1.2. РОВ аквагенной природы

В теории образования нефти установлено, что главным источником нефти в стратисфере является аквагенное ОВ. В этой связи было целесообразно в рамках осуществляемого цикла исследований по геохимии асфальтенов уделить особое внимание именно этим разностям.

В качестве главного объекта исследований была выбрана баженовская свита (J_3v) Западной Сибири. Интервалы отбора проб породы 2500-3000 м. (см. таблицу 2.10). Степень катагенетической преобразованности органического вещества соответствует, в основном, начальному этапу мезокатагенеза и лишь на глубинах более 3000 м – среднему мезокатагенезу. Для сравнения результатов, полученных при изучении асфальтенов РОВ аквагенного типа из верхнеюрских отложений Западной Сибири, было выбрано несколько проб пород аналогов баженовской свиты – доманиковой свиты востока Русской платформы (D) и куонамской свиты (ϵ_{1-2}) востока Сибирской платформы. Причём, последние взяты практически с поверхности, а образцы с Русской платформы отобраны с глубин 4000-4400 м. Выбор этих объектов определяется рядом причин. Во-первых, это толщи, уникально обогащенные планктоногенным ОВ, с которыми связывается, по крайней мере, с двумя первыми, генерация основной массы нефти в регионе. Во-вторых, они великолепно и систематически изучены литологически и геохимически, что создает хорошую основу для однозначных решений. В-третьих, в силу высоких концентраций ОВ они – удобный для исследований объект в чисто аналитическом плане. Было изучено 25 образцов из баженовской свиты (см. таблицу 2.10) [Конторович, Борисова, 1989а; Борисова, 1989, 2004]. Распределение по площади образцов, отобранных в Западной Сибири, было показано на рисунке 2.3.

Для выделения асфальтенов из битумоидов была использована стандартная схема [Современные методы..., 1973]. Состав и структура асфальтенов РОВ далее изучены классическими (элементный состав и молекулярный вес), спектральными, рентгеноструктурными и пиролизическими методами. Подробная схема исследования асфальтенов была приведена в главе 2.

В изученной выборке из бажендовской свиты содержание асфальтенов варьирует от 7 до 21 % (см. таблицу 2.10). В битумоидах РОВ аквагенного типа образцов с Русской платформы содержание асфальтенов доходит до 40 % [Конторович, Борисова, 1989б; Борисова, 1989, 2004].

Судя по единичным определениям, асфальтены аквагенного ОВ имеют молекулярную массу от 660 до 1000 атомных единиц, что в 2,5-5,0 раз меньше, чем генетически родственные им нефти верхней юры и неокома Западной Сибири [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Конторович, Борисова, 1988в; Конторович, Борисова, 1989а; Борисова, 2009а и др.]. По элементному составу основным компонентом асфальтенов является углерод, его концентрация варьирует от 73,49 до 84,69, среднее 80,54 масс %, коэффициент вариации равен 3,4 % (Таблица 4.9). Содержание водорода меняется от 6,53 до 9,11, среднее 7,76 %, коэффициент вариации равен 7,6 %. Третьим по вкладу в массу асфальтенов элементом в их составе является кислород. Его концентрация меняется от 4,01 до 13,77, среднее 6,95 %. В отличие от углерода и водорода разброс концентраций кислорода весьма значителен и коэффициент вариации составляет 29,9 %. Сера также является весьма важным элементом в составе асфальтенов, её концентрация меняется в очень широких пределах: от 0,41 до 6,99, среднее 2,92 %. Коэффициент вариации содержания серы вдвое выше, чем у кислорода, и равен 59,2%. Из числа гетероэлементов азот чаще всего содержится в асфальтенах аквагенного ОВ в наименьшей концентрации – от 0,93 до 2,53, среднее 1,92 масс %. Коэффициент вариации содержания этого элемента чуть меньше, чем у кислорода – 23,1 % [Конторович, Борисова, 1989а; Борисова, 1989, 2004].

Таблица 4.9 - Молекулярный вес, элементный и изотопный составы асфальтенов битумоидов аквагенного РОВ (J3v, баженовская свита)

№ образца *	Этап и подэтап ка-тагенеза	бхл, % на породе	Молекулярная масса (в АЕМ)	Элементный состав, % мас.						Эмпирическая формула	(H/C) _{ат}	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
				C	H	S	N	O	N+S+O			
1	МК ¹ ₁	1,11	**	81,3	8,3	2,4	2,0	5,9	10,3		1,23	-31,5
2	МК ¹ ₁	1,19	662	78,5	8,0	2,4	2,4	8,7	13,5	C ₄₃ H ₅₃ S _{0,6} N _{1,1} O _{3,6}	1,22	-31,1
3	МК ¹ ₁	0,96	**	80,2	7,8	2,7	2,3	7,1	12,1		1,17	-31,5
4	МК ¹ ₁	1,04	**	78,1	8,0	2,8	2,3	8,8	13,9		1,23	-30,4
5	МК ¹ ₁	0,89	**	78,3	7,9	2,8	2,1	9,0	13,9		1,20	-30,0
6	МК ¹ ₁ -МК ² ₁	1,65	883	81,0	8,1	5,5	1,0	4,5	10,9	C ₆₀ H ₇₁ S _{1,5} N _{0,6} O _{2,5}	1,19	**
7	МК ¹ ₁ -МК ² ₁	1,89	**	78,7	7,5	3,8	2,4	7,6	13,8		1,14	-31,4
8	МК ¹ ₁ -МК ² ₁	2,25	**	78,8	7,5	3,3	2,4	8,1	13,8		1,14	-31,1
9	МК ¹ ₁ -МК ² ₁	1,62	**	78,1	7,8	4,4	2,1	7,7	14,1		1,19	-33,1
10	МК ¹ ₁ -МК ² ₁	1,32	**	78,5	7,7	4,4	2,2	7,3	13,9		1,17	-30,8
11	МК ¹ ₁ -МК ² ₁	1,75	**	79,7	7,7	4,0	2,2	6,5	12,7		1,15	-31,0
12	МК ¹ ₁ -МК ² ₁	1,21	**	79,0	7,5	2,6	2,5	8,3	13,4		1,15	-31,8
13	МК ¹ ₁ -МК ² ₁	1,48	**	80,2	8,0	3,6	1,9	6,2	11,7		1,20	-32,5
14	МК ² ₁	0,64	**	84,7	8,3	0,6	1,7	4,7	7,0		1,18	-32,7
15	МК ² ₁	0,30	**	84,5	8,7	0,7	1,6	4,6	6,8		1,23	-31,3
16	МК ² ₁	1,10	**	84,1	8,4	0,4	1,6	5,5	7,5		1,20	**
17	МК ² ₁	0,81	**	83,1	9,1	0,9	0,9	5,9	7,8		1,32	**
18	МК ² ₁	2,12	**	77,2	8,0	5,3	2,1	7,5	14,8		1,24	-31,0
19	МК ² ₁	1,12	**	82,8	7,9	3,5	1,6	4,2	9,3		1,14	**
20	МК ² ₁	1,31	**	81,5	7,3	3,8	2,3	5,1	11,2		1,06	**
21	МК ² ₁	1,55	**	80,5	8,4	2,2	2,2	6,7	11,1		1,25	**
22	МК ² ₁	1,84	**	83,2	8,6	2,6	1,6	4,0	8,2		1,25	-31,0
23	МК ² ₁ -МК ₂	0,58	**	81,2	7,1	1,6	1,6	8,5	11,7		1,05	-31,0
24	МК ² ₁ -МК ₂	2,22	**	82,8	7,1	6,1	3,9		10,1		1,03	-31,4
25	МК ² ₁ -МК ₂	0,87	950	83,6	7,5	1,1	1,5	6,2	8,9	C ₆₆ H ₇₁ S _{0,3} N _{0,7} O _{3,7}	1,08	**

* Нумерация образцов соответствует таблицы 2.10

** нет данных

Обычно по концентрациям в асфальтенах гетероэлементы образуют ряд $O > S > N$, однако в единичных образцах, в частности на Северо-Сикторской площади (см. таблицу 4.9), азота в асфальтенах по массе несколько больше, чем серы. С учетом ограниченных данных о величине молекулярной массы молекула асфальтенов содержит 43-66 атомов углерода и 55-70 атомов водорода. Из числа гетероэлементов больше всего в молекулах асфальтенов атомов кислорода: 2-4. Атомы серы и азота присутствуют далеко не в каждой молекуле, особенно в бедной серой образцах. Атомное соотношение водорода и углерода ($H/C_{ат}$) варьирует от 0,96 до 1,32 (среднее 1,16, коэффициент вариации равен 7,0 %). Для асфальтенов РОВ баженновской свиты $H/C_{ат}$ выше 1 и варьирует от 1,05 до 1,32, среднее 1,20, что свидетельствует о невысокой степени ароматичности, близкой к нефтяным асфальтенам, о значительном присутствии в структуре молекул асфальтенов битумоидов из ОВ аквагенного типа алифатических фрагментов [Конторович, Борисова, 1989а; Борисова, 1989, 2004].

Для выявления особенностей распределения водорода и углерода в молекуле, соотношения основных атомов в ароматических и алифатических группировках, было проведено исследование состава и структуры асфальтенов методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. В таблице 4.10 приведены данные распределения водорода в асфальтенах по различным типам связей и положений. По результатам ЯМР-спектроскопии значительная часть водорода находится в алифатических структурах (от 70,9 до 90,0 %) и лишь в среднем 17,5 % от общей массы водорода фиксируется в ароматической части молекулы (за вычетом незначительного содержания водорода гидроксильных групп, имеющих близкие с ароматическим водородом полосы поглощения в ЯМР-спектрах) [Конторович, Борисова, 1989а; Борисова, 1989, 2004]. Больше 50 % алифатического водорода расположено в метиленовых и метинных группах, стоящих не непосредственно у ароматического кольца, а в β - и γ -положениях к нему. Поскольку в асфальтеновых молекулах маловероятно присутствие длинных алкановых цепей, то незначительное содержание (10-15 %) водорода в концевых метильных группах может свидетельствовать

о значительной роли нафтеновых структур. Водород алкильных заместителей варьирует от 12 до 29 % [Конторович, Борисова, 1989а; Борисова, 1989].

Таблица 4.10 - Распределение водорода по данным ПМР-спектроскопии в асфальтенах битумоидов аквагенных ОБ

№ образца в соответствии с табл. 2.10	Площадь, скважина, глубина отбора, м	Этап и подэтап катагенеза	H _{al} , % на H				H в % на 100% (H _{ar} + OH)
			H ^α	H ^{βγ} CH ₃	H ^{βγ} CH ₂ +CH	всего	
1	Ваньеганская, 107, 2626-2640	МК ¹ ₁	22,9	13,9	52,4	89,2	10,8
6	Топатяхинская, 61, 2886-2892	МК ¹ ₁ -МК ² ₁	24,0	14,6	51,4	90,0	10,0
7	Еловая, 3, 2805-2820	МК ¹ ₁ -МК ² ₁	25,6	12,8	49,4	87,8	12,2
11	Егурьяхская, 1, 2733-2741	МК ¹ ₁ -МК ² ₁	22,8	10,1	52,7	85,9	14,4
14	Северо-Сикторская, 81, 2687-2696	МК ² ₁	24,9	11,0	50,3	86,2	13,8
17	Коликьеганская, 3, 2422-2426	МК ² ₁	11,8	12,7	53,6	78,0	22,0
19	Чупальская, 57, 2946-2950	МК ² ₁	29,1	10,5	47,1	86,7	13,3
20	Северо-Чупальская, 24, 3000-3002	МК ² ₁	25,8	10,9	46,6	83,3	16,7
23	Губкинская, 42, 2884-2888	МК ² ₁ -МК ₂	26,6	9,7	42,5	78,8	21,2
24	Комсомольская, 2, 2897-2902	МК ² ₁ -МК ₂	15,8	14,8	45,8	76,2	23,8
25	Губкинская, 45, 2861-2882	МК ² ₁ -МК ₂	27,3	6,6	37,0	70,9	29,1

Результаты изучения асфальтенов методами спектроскопии протонного магнитного резонанса (ПМР) и элементного анализа и соответствующие методы расчёта [Липницкая, Конторович, Борисова, 1976; Посадов, Поконова, 1977а; Камьянов, Аксенов, Титов, 1983; Конторович, Борисова, Меленевский, 1987 и др.] позволяют установить структуру их углеродного скелета (Таблица 4.11). Основу молекул углеродного скелета изученных асфальтенов образуют ароматические углеродные остатки – арилы, которые составляют от 35,8 до 52,6, среднее 44,8 % от

массы молекулы. Ароматические остатки представляют собой высококонденсированные структуры, в узлы конденсации в них входит от 27 до 48, в среднем 40 % атомов углерода в арилах. По периферии этих полициклических ароматических ядер располагаются, присоединяясь к ним, алкильные и циклоалкильные углеводородные остатки. От 25 до 55, в среднем 43 % атомов водорода возле периферийных по отношению к конденсированным арилам атомов углерода замещены насыщенными углеводородными остатками, либо функциональными группами [Конторович, Борисова, 1989а; Борисова, 1989, 2004].

Таблица 4.11 - Распределение углерода по данным ПМР-спектроскопии в асфальтенах битумоидов баженовской свиты

№ образца*	C _{al} , % мас.				C _{ar} , % мас.					Степень ароматично- сти (f _a)	Степень замещения	Степень конденсации
	C ^α	C ^{βγ} _{CH3}	C ^{βγ} _{CH2+CH}	всего	C _{ar(n)}			C _{ar(k)}	всего			
					C _{CHar}	C _{зам}	всего					
1	11,5	4,6	26,2	42,3	10,8	11,5	22,3	13,5	35,8	0,46	0,5	0,38
6	11,6	4,7	24,8	41,1	9,6	11,6	21,2	18,8	40,0	0,47	0,6	0,47
7	11,5	3,8	22,1	37,4	11,0	11,5	22,5	18,9	41,4	0,5	0,5	0,46
11	10,4	3,1	23,9	37,4	13,0	10,4	23,4	18,2	41,6	0,51	0,44	0,44
14	12,6	3,7	25,4	41,7	13,9	12,6	26,5	15,9	42,4	0,48	0,48	0,38
17	6,4	4,6	29,1	40,1	23,9	6,4	30,5	12,5	43,0	0,49	0,39	0,29
19	13,7	3,2	22,2	39,3	12,6	13,7	26,3	17,2	43,5	0,51	0,51	0,40
20	11,4	3,2	20,5	35,1	14,7	11,4	26,1	20,3	46,4	0,55	0,44	0,44
23	11,3	2,8	18,1	32,2	18,0	11,3	29,3	19,7	49,0	0,59	0,38	0,40
24	6,7	4,2	19,5	30,4	20,3	6,7	27,0	25,4	52,4	0,60	0,25	0,48
25	12,3	2,0	16,7	31,0	26,2	12,3	38,5	14,1	52,6	0,62	0,44	0,27

* Нумерация образцов соответствует таблице 4.9.

В алифатических углеродных остатках углерод составляет от 30,4 до 42,3, в среднем 36,7 % от массы молекул. Из них в α-положении по отношению к арилам находится 29,2 % от общего числа алифатических атомов углерода, остальные – в

собственно насыщенных углеродных остатках, причём в последних углерод метильных групп составляет 10,3 %, а в метиленовых и метинных – 60,5 % от общей массы алифатического углерода, что свидетельствует о сложной структуре и значительной молекулярной массе насыщенных углеводородных остатков молекул. Естественно, что доля водорода в алифатических структурах асфальтенов ещё больше, чем углерода. В среднем она равна 82,5 % от общей массы водорода. В среднем на долю ароматического водорода и водорода гидроксильных групп приходится только 17,5 % от его общей массы (см. таблицу 4.10) [Конторович, Борисова, 1989а; Борисова, 1989, 2004].

Метод ИК-спектроскопии позволяет получить количественные (для углеродных фрагментов и кислородсодержащих групп) и полуколичественные (для азота и серы) представления о составе и структуре асфальтеновых молекул. О содержании ароматического углерода и водорода, замещениях последнего в кольцах, свидетельствует значительная интенсивность полос поглощения: 750, 810, 870, 1560, 1600 3030 см^{-1} (см. рисунок 2.5). Алифатические структуры, представленные метиленовыми и метильными группами, характеризуются на ИК-спектрах поглощением в различных областях: 1380, 1460, 2859, 2870, 2950 2957 см^{-1} . Содержание кислорода в гидроксильных и карбонильных группах определяется по полосам поглощения 3400 и 1740 см^{-1} . Небольшое содержание кислорода в сложноэфирных группах определяется по полосе 1710 см^{-1} (см. рисунок 2.5) [Борисова, 1989].

Таким образом, асфальтены аквагенного ОВ, подобно асфальтенам нефтей, представляют собой сополимеры, мономерами которых являются поликарбоциклические, алифатические, циклоалифатические и гетероциклические структуры. Как установлено [Конторович и др., 1974; Конторович и др., 1975; Гусева, Лейфман, Вассоевич, 1976; Петров, 1984; Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Конторович, Борисова, 1988в; Борисова, 2009а и др.], в асфальтенах нефтей многие такие мономеры непосредственно наследуют углеродный скелет липидно-липидных компонентов живого вещества. Несомненно, это характерно и для ас-

фальтенов аквагенного ОВ. В рамках данного исследования наличие в асфальтенах мономеров с углеродным скелетом соединений-биохемофоссилий, то есть на молекулярном уровне, не доказано. Но для доказательства на атомном уровне такие данные есть, поскольку аквагенное ОВ – важнейший источник нефти, а асфальтены – его фракция. Мицеллы асфальтенов, представляя собой сложный полимерлипидный комплекс, наследует от липидов ЖВ не только некоторые элементы химической структуры и пространственного строения молекул, но и изотопный состав углерода [Конторович, Богородская, Голышев, 1985а; Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Конторович, Борисова, 1989а; Борисова, 1989, 2004]. Изучение изотопного состава углерода асфальтенов, выполненное в данной работе, показало, что в среднем он равен минус 31,4 ‰ (см. таблицу 4.9). При этом отмечается разброс значений от минус 33,1 до минус 30,0 ‰, а коэффициент вариации всего 2,5 %. Близкий по значениям изотопный состав имеют липиды и липоиды морского планктона в бактериях, дебитуминизированное ОВ, битумоиды баженновской свиты и дочерние по отношению к баженновской свите нефти верхней юры и неокома Западной Сибири [Конторович и др., 1967а, 1974; Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Конторович, Борисова, 1989а; Борисова, 2004, 2009а].

Между различными характеристиками асфальтенов имеются достаточно сильные корреляционные связи, показывающие, что они представляют собой генетически целостный единый ансамбль [Борисова, 1989]. Так, с достоверной вероятностью 0,95 имеют место положительные корреляционные связи между содержанием асфальтенов в битумоидах и их ароматичностью (f_a) ($R = 0,57$), концентрацией углерода в узлах конденсации арилов ($R = 0,62$). Отрицательные корреляционные связи фиксируются между этим параметром и содержанием в асфальтенах водорода ($R = -0,58$) и углерода в алифатических углеводородных остатках ($R = -0,68$). Имеет место положительная связь между содержанием в асфальтенах серы и конденсированностью арилов ($R = 0,78$). Фиксируются также очевидные связи между соотношением в асфальтенах насыщенных и ароматических структур [Конторович, Борисова, 1989а; Борисова, 1989, 2004].

Полученные с помощью спектральных методов представления о химической структуре асфальтеновых молекул позволили предположить наличие в местах сопряжений свободных радикалов, свидетельствующих о присутствии в структуре молекул конденсированных ароматических систем.

С помощью ЭПР-спектрометрии был зарегистрирован сигнал с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона. Характерной особенностью асфальтенов аквагенного ОВ изученных толщ является наличие в них свободных радикалов, концентрация которых меняется от $0,02 \cdot 10^{18}$ до $2,45 \cdot 10^{18}$, среднее, $0,50 \cdot 10^{18}$ ПМЦ/г (Таблица 4.12) [Борисова, 1989, 2004]. Причём, с ростом битумоидного коэффициента $\beta_{хл}$ (в % на породу) их количество убывает ($R = -0,84$) (Рисунок 4.5).

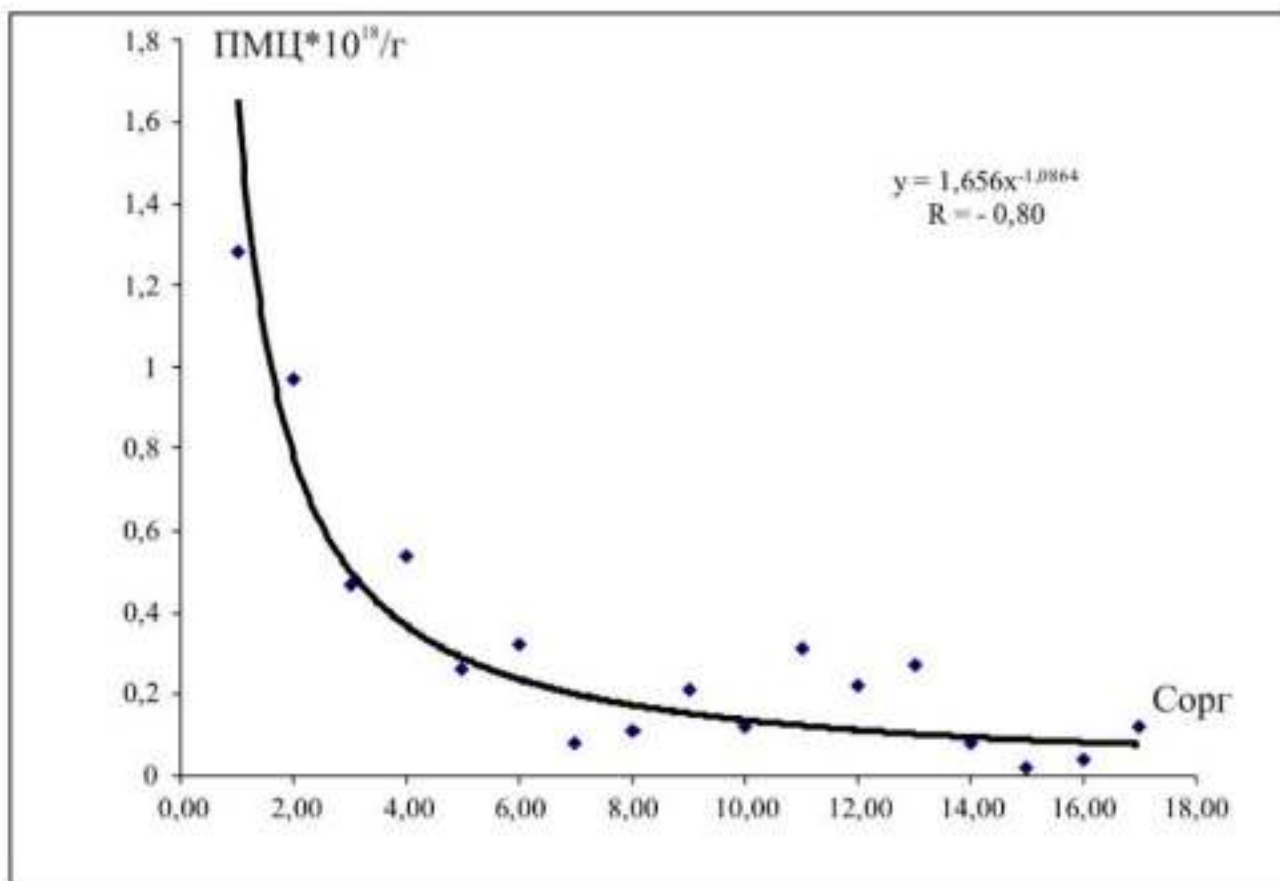


Рисунок 4.5 – Зависимость количества парамагнитных центров асфальтенов ОВ аквагенного типа от $C_{орг}$.

Имеет место положительная связь между количеством ПМЦ и общим содержанием углерода ($R = 0,58$) и содержанием углерода в ароматических структурах асфальтенов ($R = 0,68$).

Таблица 4.12 - Распределение углерода по данным ЭПР-спектроскопии в асфальтенах битумоидов баженовской свиты

Площадь	Сква- жина	Глубина, м	Этап и подэтап ката- генеза	Количество ПМЦ*10 ⁻¹⁸ , г ⁻¹	ΔН, мТл	q - фак- тор
Ванъеганская	107	2626-2640	МК ₁ ¹	0,3	0,60	1,9981
Ванъеганская	107	2643-2650	МК ₁ ¹	0,1	0,59	1,9975
Ванъеганская	107	2653-2680	МК ₁ ¹	0,5	0,56	1,9984
Ванъеганская	107	2680-2685	МК ₁ ¹	0,3	0,62	1,9978
Ванъеганская	107	2685-2693	МК ₁ ¹	0,5	0,63	1,9985
Еловая	3	2805-2820	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	0,1	0,56	1,9978
Еловая	3	2820-2822	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	0,0	0,58	1,9977
Еловая	3	2822-2829	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	0,3	0,62	1,9983
Еловая	3	2829-2836	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	0,2	0,59	1,9984
Егурьяхская	1	2733-2741	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	0,2	0,66	1,9982
Егурьяхская	1	2741-2746	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	0,1	0,61	1,998
Егурьяхская	1	2746-2776	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	0,1	0,62	1,9983
Северо-Сикторская	81	2687-2696	МК ₁ ²	1,0	0,47	1,9985
Северо-Сикторская	81	2686-2694	МК ₁ ²	1,3	0,49	1,9981
Угутская	2	2843-2847	МК ₁ ²	0,0	0,64	1,998
Северо-Чупальская	24	3000-3002	МК ₁ ²	1,6	не опр.	не опр.
Северо-Чупальская	24	3077-3085	МК ₁ ²	0,3	0,64	1,9983
Губкинская	42	2884-2888	МК ₁ ² -МК ₂	0,1	0,55	1,9984
Комсомольская	2	2897-2902	МК ₁ ² -МК ₂	1,2	0,55	1,9983

Спектроскопия ЭПР дает информацию о ширине спектральной линии и g-факторе – величине, характеризующей расщепление энергетического уровня парамагнитной частицы. Среднее значение ширины спектральной линии асфальтенов аквагенного ОВ равно 0,58 мТл, коэффициент вариации 9,5 %. Очень стабильной величиной является g-фактор, его среднее значение составляет 1,998, разброс

1,997–1,999, коэффициент 0,02 % [Конторович, Борисова, 1989а; Борисова, 1989, 2004]. Второй тип ЭПР-спектров в асфальтенах битумоидов аквагенного типа ОВ имеет сверхтонкую структуру и обусловлен комплексами, содержащими четырёхвалентный ион ванадия (V^{4+}). Количество V^{4+} (в отн. ед.) в исследованных пробах определялось из аксиально-симметричных спектров комплексов четырёхвалентного ванадия – ванадила (VO^{2+}), который имеет СТС – 16 линий (по 8 от двух ориентаций магнитного поля к оси z магнитного комплекса – параллельной и перпендикулярной) в соответствии с $J_v=7/2$ (см. рисунок 2.10). Содержание V^{4+} определялось сравнением интегральной площади образца и эталона $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ [Борисова, 1989, 2004; Борисова и др., 1999; Гишинская, 2008].

В пробах асфальтенов ОВ баженовской свиты наблюдается высокая концентрация V^{4+} (максимальное значение составило 35 отн.ед.), причём она зависит от типа вмещающих пород: в баженовитах содержание V^{4+} в 5-10 раз выше, чем в аргиллитах. Кроме фракции собственно асфальтенов методом ЭПР были изучены и асфальтогеновые кислоты. Причём, во всех изученных парах образцов асфальтены-асфальтогеновые кислоты концентрация V^{4+} выше в асфальтогеновых кислотах, тогда как концентрация органического радикала в последних в 3-4 раза меньше, чем в асфальтенах [Борисова, 1989, 2004; Борисова и др., 1999; Гишинская, 2008]. Сравнительное изучение асфальтенов РОВ баженовской и абалакской свит показало, что только в баженовской свите, сформировавшейся в морском бассейне с сероводородным заражением, накапливается в значительных количествах V^{4+} , связанный с порфирином (Рисунок 4.6). Осадки абалакской свиты накапливались в нейтральных условиях. Можно также предположить, что ОВ абалакской свиты имеет смешанную природу [Борисова, 1989, 2004; Борисова и др., 1999]. Обнаружение парамагнитного ванадия в асфальтенах РОВ морской природы хорошо согласуется с результатами спектроскопии в видимой области – оно связано, как правило, с наличием входящих в состав карбоциклических пластин ванадиловых порфириновых комплексов. Распределение ванадия и никеля в порфиринах асфальтенов приведено в таблице 4.13.

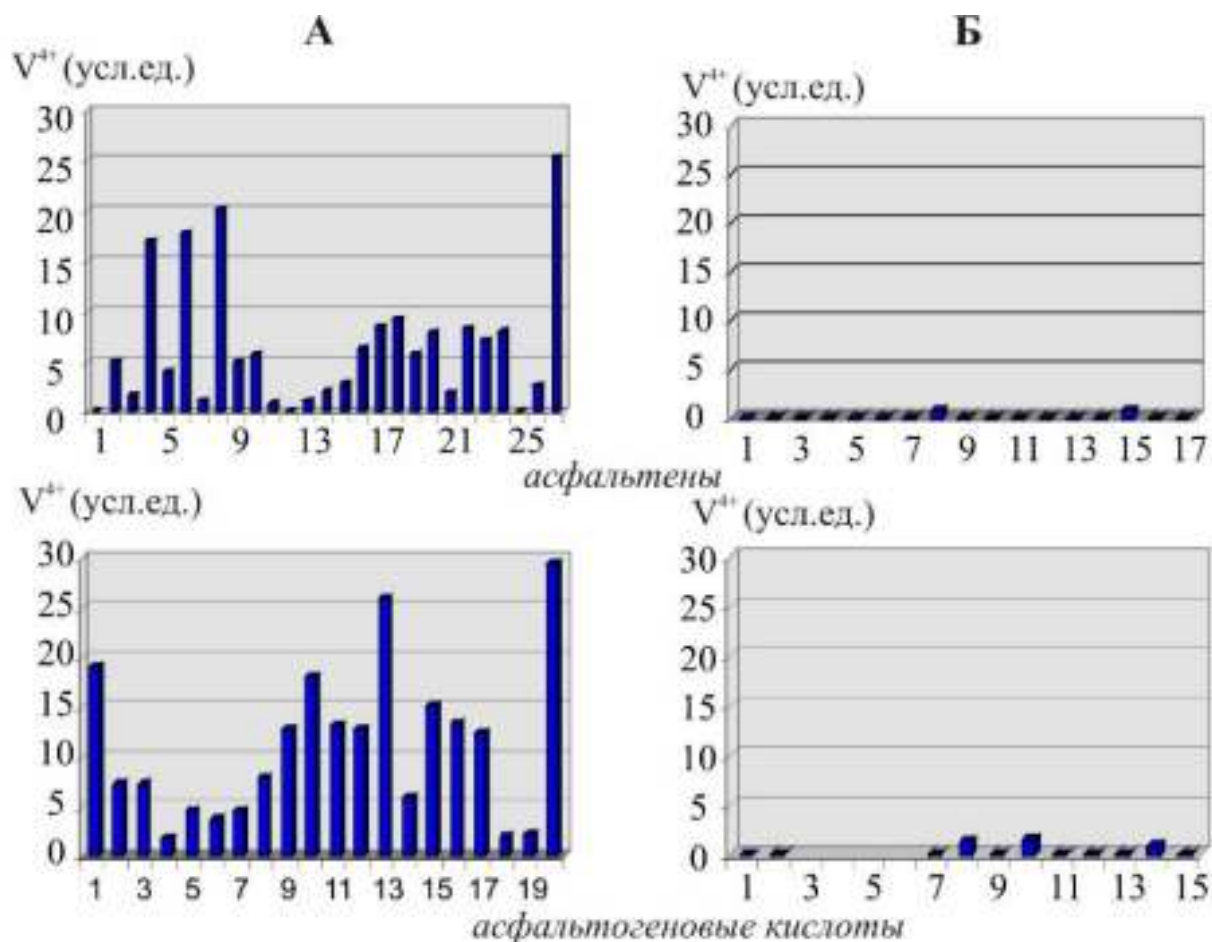


Рисунок 4.6 – Распределение V^{4+} в асфальтеновых компонентах РОВ баженовской (А) и абалакской (Б) свит.

В составе асфальтенов аквагенного ОВ изученных толщ в очень высоких концентрациях (до 1,7%) идентифицированы ванадиловые порфирины, средняя их концентрация 0,36%. Никелевых порфиринов значительно меньше, концентрации их ниже, часто они отсутствуют вовсе. В среднем их 0,0047 масс %. Установлены сильные положительные связи между содержанием в асфальтенах порфиринов ванадия, с одной стороны, серы ($R = 0,57$) и азота ($R = 0,59$) – с другой [Конторович, Борисова, 1989а; Борисова, 1989; Борисова и др., 1999].

Макромолекулярная структура асфальтенов аквагенного ОВ отличается от структуры нефтяных асфальтенов рядом особенностей, главная из которых – меньшее количество компланарно расположенных пластин (Таблица 4.14) [Борисова, 1981; Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Конторович, Борисова, 1989а; Борисова, 2004; Борисова, 2009б].

Таблица 4.13 - Содержание порфиринов в асфальтенах битумоидов баженовской свиты

Площадь	Сква- жина	Глубина, м	Этап и подэтап катагенеза	С _{орг} , % на породу	бхл, % на породу	Порфирины, (мг/100г)	
						VO	Ni
Ванъеганская	107	2626-2640	МК _I ¹	12,78	1,11	160	30
Ванъеганская	107	2643-2650	МК _I ¹	15,50	1,19	304	0
Ванъеганская	107	2653-2680	МК _I ¹	9,72	0,96	45	0
Ванъеганская	107	2680-2685	МК _I ¹	10,56	1,04	356	54
Ванъеганская	107	2685-2693	МК _I ¹	9,13	0,89	184	0
Топатяхинская	61	2886-2892	МК _I ¹ -МК _I ²	8,45	1,65	37	0
Еловая	3	2805-2820	МК _I ¹ -МК _I ²	16,69	1,89	891	0
Еловая	3	2820-2822	МК _I ¹ -МК _I ²	19,97	2,25	1695	0
Еловая	3	2822-2829	МК _I ¹ -МК _I ²	11,74	1,62	681	0
Еловая	3	2829-2836	МК _I ¹ -МК _I ²	10,57	1,32	564	62
Егурьяхская	1	2733-2741	МК _I ¹ -МК _I ²	16,35	1,75	638	0
Егурьяхская	1	2741-2746	МК _I ¹ -МК _I ²	11,35	1,21	476	0
Егурьяхская	1	2746-2776	МК _I ¹ -МК _I ²	7,81	1,48	447	0
Северо-Сикторская	81	2687-2696	МК _I ²	6,29	0,64	0	0
Северо-Сикторская	81	2686-2694	МК _I ²	3,03	0,30	0	0
Северо-Сикторская	81	2694-2704	МК _I ²	6,15	1,10	0	0
Колинъеганская	3	2422-2426	МК _I ²	3,92	0,81	0	0
Угутская	2	2843-2847	МК _I ²	18,48	2,12	1341	0
Чупальская	57	2946-2950	МК _I ²	8,78	1,12	199	0
Северо-Чупальская	24	3000-3002	МК _I ²	14,23	1,31	894	0
Северо-Чупальская	24	3006-3008	МК _I ²	12,59	1,55	362	0
Северо-Чупальская	24	3077-3085	МК _I ²	9,22	1,84	74	0
Губкинская	42	2884-2888	МК _I ² -МК ₂	6,38	0,58	0	0
Комсомольская	2	2897-2902	МК _I ² -МК ₂	14,96	2,22	1373	0
Губкинская	45	2861-2882	МК _I ² -МК ₂	5,98	0,87	0	0

Таблица 4.14 - Результаты рентгеноструктурного анализа и пиролиза асфальтенов битумоидов РОВ аквагенного типа

№ образца*	Этап и подэтап катагенеза	l_{ar} , нм	l_{al} , нм	D , нм	n	L , нм	УВ-потенциал (% на С орг)
1	МК ₁ ¹	0,363	0,443	1,58	2,8	1,02	30
9	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	0,356	0,443	1,75	3,7	1,30	30
11	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	0,371	0,467	1,58	4,2	1,55	35
17	МК ₁ ²	0,360	0,423	2,06	2,9	0,90	25
19	МК ₁ ²	0,356	0,404	не опр.	2,4	0,86	24
22	МК ₁ ²	0,356	0,467	2,18	2,6	0,92	29
25	МК ₁ ² -МК ₂	0,387	0,457	2,90	2,6	1,01	23

* Нумерация образцов соответствует таблицы 2.10.

Макромолекула асфальтенов этого типа образована 3-4, чаще всего 3 пластинами, химическая структура которых рассмотрена выше (см. рисунок 2.12). Диаметр таких пластин меняется от 1,58 до 2,90, в среднем 2,01 нм, средняя толщина макрослоя 1,08 нм. Расстояние между отдельными ароматическими ядрами пластин 0,36 нм, между слоями их алифатической периферии несколько больше – 0,44 нм. Обе эти величины достаточно стабильны. Коэффициенты вариации равны 3,1 и 5,3 %, соответственно. Обращает на себя внимание сильная корреляционная связь ($R = 0,87$) между толщиной и числом компланарных слоёв в макромолекуле и содержанием в ней ванадиловых порфиринов. Фиксируется, также, что диаметр отдельных пластин макромолекул растёт с увеличением концентрации углерода в арилах ($R = 0,94$) и убывает с ростом его концентрации в алифатических углеводородных остатках ($R = -0,98$). Этот параметр возрастает и с общим ростом концентрации углерода в молекулах асфальтенов ($R = 0,72$), при этом толщина макромолекул ($R = -0,81$) и количество слоёв ($R = -0,84$) убывают [Борисова, 1981, 1989, 2004, 2009б; Конторович, Борисова, 1989а].

Об особенностях кристаллической структуры и размерах асфальтеновых частиц были получены сведения из электронно-микроскопических исследований

(Рисунок 4.7). Размеры асфальтенов в разбавленных растворах (в CCl_4) под электронным микроскопом колеблются от 5 до 30 нм.

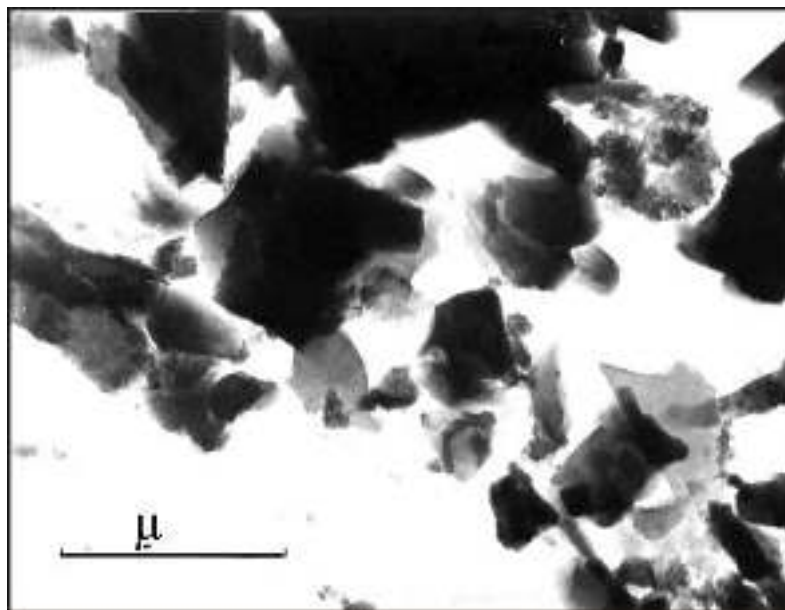


Рисунок 4.7 – Электронно-микроскопическое изображение структуры асфальтенов РОВ аквагенного типа (увеличение 20000).

По результатам электронной микроскопии размер частиц асфальтенов существенно выше, чем по данным рентгеноструктурного анализа. Следует, правда, отметить, что разрешающая способность электронного микроскопа – 3 нм, что не дает право делать какие-либо окончательные выводы [Борисова, 1981, 1989, 2004, 2009б]. Несмотря на то, что средний размер макромолекул асфальтенов по рентгеноструктурным и электронно-микроскопическим данным не превышает 20-30 нм, фактические размеры глобул в растворе вследствие сорбции низкомолекулярных гетероатомных соединений в среднем на два порядка больше, чем размер макромолекул.

На рисунке 4.8 приведено полученное методом Коултера [Надиров и др., 1984] распределение частиц по размерам для асфальтенов РОВ различных генетических типов. В 2,5% растворах бензола и изобутанола (1:1) асфальтенов РОВ аквагенной и террагенной природы присутствуют мицеллы, ведущие себя как единые частицы размером от 1 до 12 мкм. Наиболее мелкие частицы (около 2 мкм) составляют до 80% [Борисова, 2009б].

Представления о термической стойкости асфальтенов РОВ аквагенного происхождения дополняют представления об их структуре, а пиролитические данные – об их составе и УВ-потенциале. Из полученных результатов по терморазложению асфальтенов в атмосфере инертного газа и на воздухе следует, что оно начинается около 300 °С. При температурах 450-480°С, как правило, наблюдаются экзотермические эффекты, которые характеризуют процесс деструкции молекул асфальтенов, сопровождающийся в дальнейшем образованием кокса. Связь параметров асфальтенов с температурой разложения показана в таблице 4.15 [Борисова, 1989, 20096]. Аналогичную информацию об особенностях разложения асфальтенов позволяют получить и пиролитические исследования. В таблице 4.14 помимо данных по рентгеноструктурному анализу были приведены результаты определения остаточного углеводородного потенциала (θ).

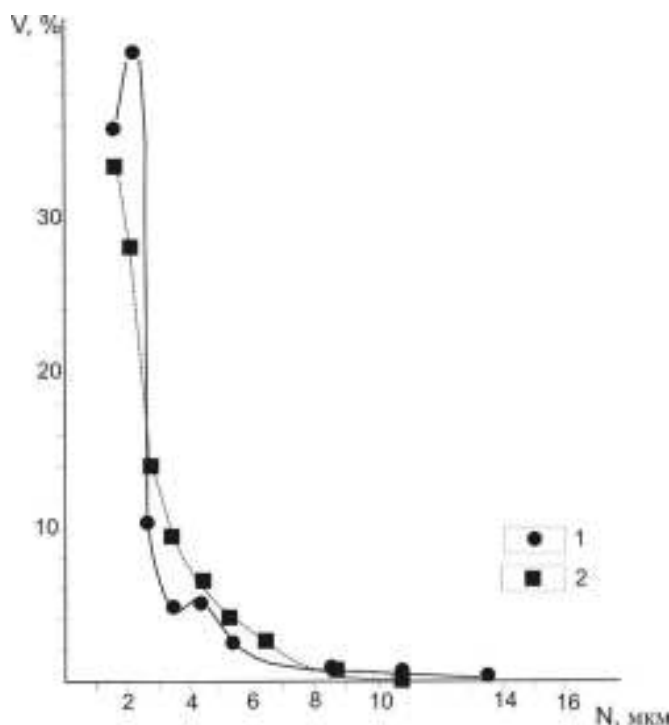


Рисунок 4.8 - Распределение кумулятивных объемов (V) мицелл асфальтенов по размерам (N): 1- террагенное РОВ; 2- аквагенное РОВ.

Таблица 4.15 - Связь основных структурных параметров асфальтенов РОВ и данных термического анализа

Площадь	Скважина	Глубина, м	Этапы катагенеза	H/C _{ат}	Степень ароматичности	Содержание порфиринов, %	Максимум экзотермического эффекта, °С
Топатьяхинская	61	2861-2892	МК ₁ ¹	1,25	0,47	0,8	480
Губкинская	42	2884-2888	МК ₁ ²	1,05	0,59	0,5	500
Губкинская	45	2861-2882	МК ₁ ²	1,08	0,62	0,1	510

Подобно керогенам РОВ аквагенных фаций, асфальтены имеют высокий УВ-потенциал (Рисунок 4.9), что свидетельствует о большей генерационной способности последних по сравнению с асфальтенами террагенного РОВ (см. рис. 4.4) [Борисова, 1989, 2004; Конторович, Меленевский, Борисова, 1988а].

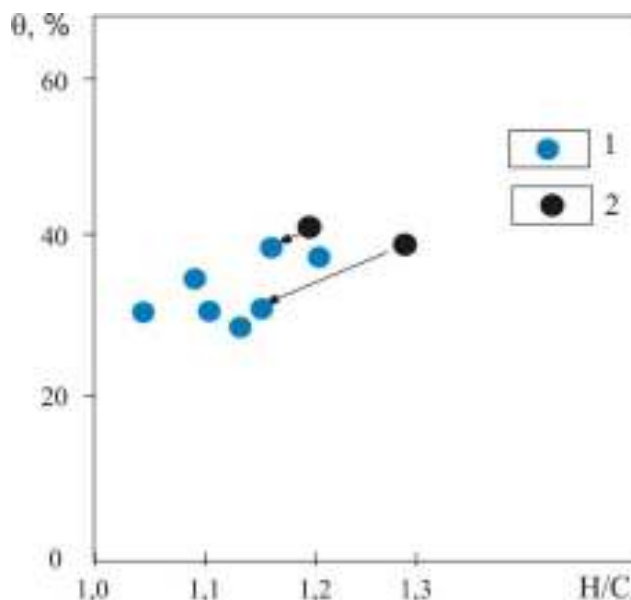


Рисунок 4.9 - Зависимость нефтегенерационного потенциала (θ , %) от H/C_{ат}: асфальтенов (1) и керогена (2) РОВ аквагенного типа.

Проведённые исследования состава и структуры асфальтенов РОВ аквагенной природы позволяют констатировать [Борисова, 2009, 2010б], что, как и углеводородные, неуглеводородные компоненты отражают в своём составе природу ОВ, несут основные признаки структуры РОВ. Асфальтены ОВ аквагенной природы можно рассматривать как нефтеподобные асфальтены [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Конторович, Борисова, 1989а; Конторович, Борисова, 1994; Борисова, 1989, 2004, 2009б и др.], имеющие организацию, «разбухшую» от включенного вовнутрь макроструктуры большого количества УВ, молекулы невысокой степени ароматичности которой построены так, что имеется возможность образования дефектов в структуре, включающих, по-видимому, порфириновые комплексы. Об этом свидетельствуют значительный УВ-потенциал, данные рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии о крупных размерах глобул.

Таким образом, изучение геохимии асфальтенов РОВ позволяет установить в их составе и строении общности с асфальтенами нефтидов. Первое, что обращает на себя внимание, – это наличие в молекуле асфальтенов, наряду с полиароматическими углеводородными остатками, большого числа алифатических и циклоалифатических структур, что подтверждает необоснованность существующих ранее представлений о преимущественно карбо- и гетероциклической природе этих соединений. Согласно выполненному исследованию, на долю алифатических структур в асфальтенах приходится около 50% массы молекул. Вся эта структура представляет собой пример природного геосополимера. Этот геосополимер не имеет биологического предшественника, он является продуктом биохимической и химической деструкции ЖВ и последующей, либо сингенетичной осадконакоплению, полимеризации сохраняющихся и претерпевающих большую или меньшую трансформацию компонентов [Конторович, Борисова, 1989а; Конторович, Борисова, 1994; Борисова, 1989, 2004, 2009б и др.].

В составе асфальтенов наиболее «консервативной», наследуемой, видимо, в значительной мере от липидно-липоидного комплекса исходного от ЖВ в виде мономеров, является та их часть, которая представлена углеводородными остатками. Это определяет относительно стабильные концентрации и небольшие коэффициенты вариации таких показателей их состава, как содержание углерода, водорода, изотопный состав углерода, парамагнитные свойства, контролируемые преимущественно строением ароматических ядер молекул и т. п. [Конторович, Борисова, 1994; Борисова, 2004]. Вариации в составе асфальтенов аквагенного ОВ связаны, главным образом, с распределением в их структуре гетероэлементов – кислорода, азота, серы, то есть компонентов, внедрение которых в ОВ происходит в диагенезе. Средой диагенеза контролируется и химическая структура азота в асфальтенах. Геохимические судьбы азота, серы и порфиринов в нефтях на стадии диагенеза, видимо, сильно переплетены, хотя источником скелета молекул порфиринов и азотсодержащих соединений, тех же порфиринов, в частности, является ЖВ, а сера в асфальтенах и аквагенном ОВ в целом преимущественно аллохтонна. Природа этого парагенеза состоит, видимо, в том, что для сохранения структуры

хлорофиллов в осадке, с одной стороны, и внедрения в ОВ и асфальтены серы, а в порфириновые ядра – ванадил-иона, с другой – необходима резко восстановительная среда с дефицитом кислорода и элементами сероводородного заражения [Колганова, Конторович, 1966; Конторович и др., 1974; Конторович и др., 1975]. Вероятно, весь этот комплекс процессов связан парагенетически не только общностью необходимых требований к среде, а и участием в их конкретной реализации бактериальной флоры. По-видимому, именно среда диагенеза определяет разброс содержаний гетероэлементов и направленность формирования состава асфальтенов (внедрение серы, сохранение порфиринов или преимущественное внедрение кислорода), которая была подчеркнута выше [Конторович, Борисова, 1989а; Конторович, Борисова, 1994; Борисова, 1989, 2004, 2009б и др.]. Есть основание думать (и это будет показано в дальнейших главах), что именно диагенез ответственен за степень ароматичности и конденсированности молекул асфальтенов, а, возможно, и построение их макромолекулярной структуры. Не смотря на то, что в современных осадках образуются лишь протоасфальтены, соединения менее конденсированные, с более рыхлой структурой, большим содержанием гетероэлементов [Борисова и др., 2010г], тем не менее в прото- и мезокатагенезе, когда окончательно формируется химическая и макромолекулярная структура асфальтенов, все превращения не меняют генотипа, predetermined составом исходной липидно-липоидной фракции ЖВ, условиями его захоронения и диагенеза [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Конторович, Борисова, 1989а, 1994; Борисова, 2004; Борисова и др., 2010а, б, г, д].

4.2. Геохимические особенности состава и строения смолистых компонентов ископаемых осадков

В главе 4.1 было показано, что наследственную информацию подобно керогену несет и состав асфальтенов, которые представляют собой частично промежуточный продукт при формировании керогена (протокероген), а частично – продукт его деструкции [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Конторович, Борисова, 1989а, б; Конторович, Борисова, 1994; Борисова, 2004].

В данной главе была поставлена следующая цель: изучить с этих позиций ранее не привлекавший значительного внимания исследователей важный компонент рассеянного органического вещества – смолы. В последние десятилетия появилось большое количество работ, посвящённых изучению химического состава и структуры нефтяных смол [Максютин, Камьянов, Аксенов, 1982; Камьянов, Аксенов, Титов, 1983; Гончаров, 1987; Камьянов, 1990; Горбунова, 1990; Головки и др., 2010 и др.]. Значительно меньше изучен состав смол рассеянного органического вещества [Григорьева и др., 1970; Castex, 1977; Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б и др.]. Исследований по генетической геохимии смол рассеянного органического вещества и нефтей единицы [Чернова, 1975; Юркевич, Разумова, 1981; Габинет, 1981; Борисова, Конторович, 2008а; Борисова, 2014].

Объектом исследования в данной работе явились образцы смол террагенного и аквагенного рассеянного органического вещества, выделенных из образцов керна нефтематеринских пород юрского, главным образом, возраста, отобранных в скважинах на территории Западно-Сибирского бассейна (см. таблицу 2.9). Как известно [Конторович и др., 1975 и др.], в этих отложениях имеются богатые органическим веществом нефтематеринские породы, образовавшиеся в болотных, озерно-болотных, мелководных морских и глубоководных морских обстановках. Такое разнообразие обстановок делает эти отложения уже в течение многих лет хорошим эталоном для решения широкого спектра теоретических задач органической геохимии. Часть образцов имеет меловой возраст. Всего было изучено 50 образцов [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б и др.]. Их стратиграфическое положение в разрезе, глубина отбора и местоположение скважин показаны в таблице 2.9 и на рисунке 2.3.

Битумоиды из пород выделяли по стандартной схеме путем многократной холодной экстракции хлороформом [Конторович, Винокур, 1967б]. После удаления из битумоидов асфальтенов путем высаживания в гексане бензольные (БС) и спиртобензольные (СБС) смолы выделяли из мальтенов методом жидкостной адсорбционной хроматографии [Современные методы..., 1973; Борисова, 2012]. Ис-

следование смол проводили комплексом физических и физико-химических методов, разработанных ранее для детального изучения состава и структуры асфальтенов [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Конторович, Борисова, 1989а; Конторович, Борисова, 1994; Борисова, 2004; Борисова, 2009а, 2012]. При изучении смолистых компонентов этот комплекс включал определение элементного состава и молекулярной массы смол, пиролиз в токе инертного газа с определением выхода углеводородов, определение изотопного состава углерода, спектрометрию в ИК- и УФ- и видимой областях спектра, спектрометрию ядерного магнитного резонанса и электронного парамагнитного резонанса.

В составе битумоидов аквагенного ОВ сумма бензольных смол составляет от 10,8 до 13,9 %, причём от градации МК¹₁ до градации МК₂ их концентрация увеличивается. Спиртобензольные смолы наоборот в мезокатагенезе убывают от градации МК¹₁ с 34,9 % до 22,5 % на градации МК₂. Битумоиды террагенного ОВ содержат значительно меньше смол, чем битумоиды аквагенного ОВ. Их концентрация не превышает 28 % на всех изученных стадиях катагенеза. Аналогично аквагенному РОВ, в террагенном РОВ с увеличением степени преобразованности ОВ возрастает содержание бензольных и убывает содержание спиртобензольных смол [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, 2012].

Информация о среднем составе бензольных и спиртобензольных смол отдельно для террагенного и аквагенного рассеянного органического вещества приведена в таблицах 4.16, 4.17 и на рисунке 4.10. Из таблиц 4.16-4.17 и рисунка 4.10 видно, что смолы аквагенного органического вещества подобно асфальтенам богаче водородом и, соответственно, имеют более высокие значения величины $(H/C)_{ат}$, что указывает на большую роль алифатических и циклоалифатических структур в их химическом составе. В смолах аквагенного органического вещества концентрация водорода меняется от 8,5 до 11,0 %, среднее – 9,33 %, $(H/C)_{ат}$ от 1,20 до 1,5 (среднее – 1,39).

В смолах террагенного органического вещества концентрация водорода меняется от 6,0 до 8,5 %, среднее – 7,09 %, $(H/C)_{ат}$ от 0,95 до 1,25 (среднее 1,08). Элементный состав смол террагенного ОВ отличается от состава смол аквагенного

ОВ и более высоким содержанием гетероатомов (см. таблицы 4.16, 4.17). В смолах террагенного ОВ по сравнению со смолами аквагенного ОВ, где изотопный состав углерода меняется от $(-32,5)$ до $(-29,4)$ ‰, концентрация изотопа ^{13}C выше (в среднем $(-25,3)$ ‰).

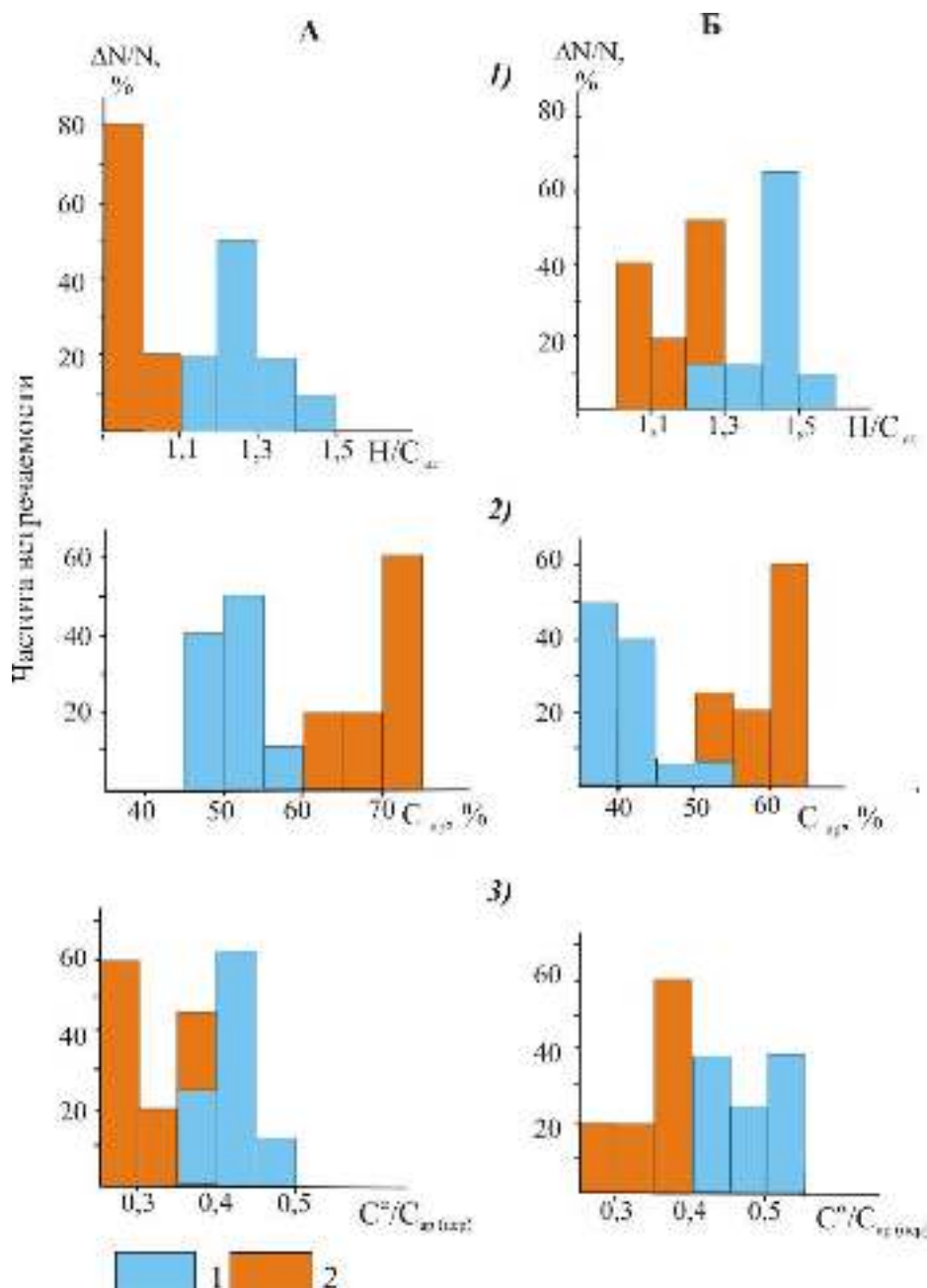


Рисунок 4.10 – Гистограммы распределения состава и структуры бензолиных (А) и спиртобензолиных (Б) смол аквагенного ОВ (1), террагенного ОВ (2): 1) атомное соотношение водорода и углерода; 2) содержание углерода в ароматических структурах; 3) степень замещённости ароматических структур.

Таблица 4.16 - Элементный и изотопный состав бензольных смол битумоидов юрских отложений Западной Сибири

Возраст	Этап и подэтап катагенеза	Выход, в % на битумоид	Элементный состав (в % массы)				(H/C) _{ат}	δ ¹³ C, ‰
			C	H	S	ONS		
Аквагенное POB								
J _{3v}	МК ₁ ¹	10,80	87,54	10,30	1,76	2,16	1,41	-31,1
	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	11,27	85,67	9,08	2,59	5,25	1,28	-31,7
	МК ₂	13,89	84,69	8,62	2,29	6,69	1,22	-29,7
	среднее	11,99	85,97	9,33	2,21	4,70	1,30	-30,8
Террагенное POB								
J ₁₋₂	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	7,75	81,02	6,74	3,00	12,24	1,00	-25,4
	МК ₃	14,51	84,27	6,77	1,89	8,96	0,96	**
	среднее	11,13	82,65	6,76	2,45	10,59	0,98	**

** нет данных

Таблица 4.17 - Элементный и изотопный состав спиртобензольных смол битумоидов юрских отложений Западной Сибири

Возраст	Этап и подэтап катагенеза	Выход, в % на битумоид	Элементный состав (в % массы)				(H/C) _{ат}	δ ¹³ C, ‰
			C	H	S	O+N		
Аквагенное POB								
J _{3v}	МК ₁ ¹	34,90	76,66	9,38	2,17	11,79	1,44	-31,7
	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	29,42	79,78	9,82	3,87	6,53	1,47	-31,5
	МК ₂	22,52	79,55	8,87	2,35	9,23	1,34	-29,3
	среднее	28,95	78,66	9,36	2,80	9,18	1,42	-30,8
Террагенное POB								
J ₁₋₂	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	20,49	73,35	6,69	4,03	15,93	1,09	-25,3
	МК ₃	12,65	80,54	8,24	2,16	9,06	1,23	**
	среднее	16,57	76,95	7,47	3,10	12,48	1,16	**

** нет данных

Кроме того, следует отметить, что по элементному составу бензольные смолы сильно отличаются от спиртобензольных, как в случае аквагенного, так и террагенного типа РОВ. Спиртобензольные смолы характеризуются более высокими значениями атомного отношения Н/С: в среднем – 1,42 по сравнению с 1,30 – для аквагенного ОВ и, соответственно, 1,16 по сравнению с 0,98 – для террагенного ОВ. Кроме того, концентрация гетероэлементов, как правило, в 1,5 – 2 раза выше в спиртобензольных смолах, чем в бензольных (см. таблицы 4.16, 4.17) [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, 2012].

В таблице 4.18 приведены сведения о структуре углеродного скелета, расчёт которой проведен на основе информации из спектра ЯМР и элементного анализа. Результаты исследования смол методом ядерного магнитного резонанса подтверждают высокую концентрацию ароматических структур в смолах террагенного ОВ (см. рисунок 4.10) [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, 2012]. Так, в смолах террагенного ОВ концентрация углерода в ароматических кольцах составляет от 40 до 65 % от общего числа углерода (среднее 52,1 %). В смолах аквагенного органического вещества разброс значений этого параметра от 25 до 50 %, среднее – 34,3 %. Причём, по данным ЯМР-спектроскопии в смолах террагенного ОВ только около 27 % атомов углерода (разброс от 24 до 35 %) имеют по периферии ароматических структур в качестве заместителей алифатические и циклоалифатические радикалы (см. таблицу 4.18).

В смолах аквагенного органического вещества в соответствии с высокой ролью в них насыщенных структур степень замещения алифатическими и циклоалифатическими радикалами периферийных атомов ароматических ядер смол существенно больше. Она меняется от 35 до 55 % и равна в среднем 46,4 %. Насыщенные структуры в составе молекул смол образованы главным образом метиленовыми и метильными группами в β - и более удалённых от ароматических ядер положениях. В смолах аквагенного органического вещества концентрация углерода в метиленовых и метильных группах равна в среднем 35,7 %. В смолах террагенного ОВ концентрация метиленовых и метильных групп в насыщенных радикалах

ниже и равна 20,8 и 20,4 %, соответственно [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, 2012].

Таблица 4.18 - Распределение углерода в смолах битумоидов юрских отложений Западной Сибири в % на массу смол (по данным ПМР-спектроскопии)

Возраст	Этап и подэтап катагенеза	Алифатические структуры				Ароматические структуры					Far	Car(n)/Car	Car(κ)/Car	Car(3)/Car(n)
		C ^α	C ^{βγ} _{CH2+CH}	C ^{βγ} _{CH3}	Cal	Car(n)	C(CH)ar	Car(3)	Car(κ)	Car				
Аквагенное РОВ														
J _{3v}	МК ¹ ₁	11,2	30,2	8,3	49,7	22,0	10,8	11,2	7,5	29,5	0,37	0,75	0,25	0,51
	МК ¹ ₁ -МК ² ₁	11,7	28,5	7,0	47,2	25,3	13,6	11,7	8,9	34,2	0,42	0,74	0,26	0,46
	МК ₂	10,1	25,9	6,2	42,2	25,6	15,5	10,1	13,7	39,3	0,48	0,65	0,35	0,39
	среднее	11,0	28,2	7,2	46,4	24,3	13,3	11,0	10,0	34,3	0,43	0,71	0,29	0,45
Террагенное РОВ														
J ₁₋₂	МК ¹ ₁ -МК ² ₁	11,7	11,6	2,8	26,1	33,6	21,9	11,7	15,8	49,4	0,65	0,68	0,32	0,36
	МК ₃	10,0	13,5	4,2	27,7	36,7	25,7	10,0	19,1	54,8	0,66	0,65	0,35	0,28
	среднее	10,9	12,5	3,5	26,9	34,6	23,7	10,9	17,5	52,1	0,66	0,66	0,34	0,32

На ИК-спектрах зафиксирована более высокая ароматичность (полоса 1600 см⁻¹) смол РОВ террагенной природы. Подтверждением этого также является значительный выступ при 3060 см⁻¹, приписываемый полосам валентных колебаний ароматических СН-групп. Кроме того, на спектрах смол террагенного органического вещества наблюдается интенсивный пик при 750 см⁻¹ и 1020-1040 см⁻¹, что, по мнению ряда авторов [Григорьева и др., 1970; Глебовская, 1971; Юркевич, Разумова, 1981], свидетельствует о наличии бициклических конденсированных соединений. Широкая полоса поглощения при 1030 см⁻¹, появляющаяся у некоторых спиртобензольных смол, может быть связана с гетероциклами [Габинет, 1981], с колебаниями сульфогрупп [Григорьева и др., 1970].

Благодаря большей алифатичности состава, смолы аквагенного органического вещества генерируют при пиролизе больше углеводородов (Таблица 4.19). Так при пиролизе от 64 до 81 % массы смол аквагенного ОВ дает начало углеводородам, в террагенном ОВ эта величина несколько ниже: от 50 до 70 %, причём

наименьший УВ-потенциал имеют спиртобензольные смолы (см. таблицу 4.19) [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, 2012].

Таблица 4.19 - Результаты изучения смол РОВ различных генетических типов методами ЭПР-спектрометрии и пиролиза

Методы изучения	Определяемые параметры	Аквагенное ОВ		Террагенное ОВ	
		Бензольные	Спирто-бензольные	Бензольные	Спирто-бензольные
Пиролиз Rock-Eval	УВ, % на $C_{эл}$	$\frac{74,6}{64,5-84,7}$	$\frac{71,3}{63,3-79,2}$	$\frac{66,2}{54,9-77,5}$	$\frac{57,6}{46,5-68,7}$
ЭПР	ПМЦ * 10^{-17} , Г ⁻¹	$\frac{0,79}{0,04-1,90}$	$\frac{1,86}{0,17-6,32}$	$\frac{3,44}{0,22-5,73}$	$\frac{2,4}{1,21-4,28}$
	V^{+4} * 10^{-17} , отн.ед./Г	$\frac{3,8}{0,3-19,4}$	$\frac{53,0}{1,6-108,4}$	отсутствует	отсутствует

В соответствии с большей концентрацией ароматических структур смолы террагенного органического вещества статистически несколько богаче парамагнитными центрами, определенными методом ЭПР-спектрометрии, чем смолы аквагенного органического вещества: в среднем $2,82 \cdot 10^{17} \text{ Г}^{-1}$ по сравнению с $1,52 \cdot 10^{17} \text{ Г}^{-1}$ (см. таблицу 4.19) [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, 2012]. Известно, что ОВ баженовской свиты накапливалось в глубоководном морском бассейне с сероводородным заражением наддонных и иловых вод [Конторович и др., 1974; Конторович и др., 1975; Конторович, 2004 и др.]. Такие обстановки способствуют сохранению и фоссилизации в осадках тетрапирроловых структур хлорофиллов и их трансформации в диагенезе в ванадиловые и, в меньшей степени, в никелевые порфирины. Битумоиды баженовской свиты и их асфальтены очень богаты этими соединениями [Органическая геохимия ..., 1974; Конторович и др., 1975; Конторович, 2004; Конторович, Борисова, 1994; Борисова, 2004 и др.]. Ванадиловые порфирины характерны и для смол аквагенного ОВ (Таблица 4.20),

тогда как смолы террагенного ОВ, захоронявшегося в аэробных условиях, порфиринов практически не содержат [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, 2012].

Таблица 4.20 - Содержание порфиринов в смолах битумоидов юрских отложений Западной Сибири

Порфирины	Аквагенное ОВ	Террагенное ОВ
VO, мг/100г	<u>535,8</u> 209,6-901,4	отсутствует
Ni, мг/ 100г	<u>22,6</u> 4,1-59,5	отсутствует

Косвенную характеристику кислородсодержащих структур смол в спектрах ЯМР дают полосы поглощения с химическим сдвигом 3,3-5,0 ppm, отвечающие содержанию Н в группах, стоящих в α -положении к кислороду. В области 5,0-6,5 ppm имеют резонансное поглощение протоны подвижной группы ОН. Смолы РОВ угленосных толщ имеют несколько большую интенсивность обеих этих полос [Борисова, 2012]. Ценную информацию о структуре гетеросодержащих структур

смол дает также метод ИК-спектроскопии. Качественные различия смол РОВ аквагенной и террагенной природы наглядно были показаны на рисунке 5.15. Для смол из ОВ преимущественно террагенного типа выявлены кислородсодержащие структуры ароматического ряда – фталаты [Глебовская, 1971]. Об их присутствии свидетельствует полоса 1740 см^{-1} при наличии интенсивных полос поглощения при $1280, 1125, 1070\text{ см}^{-1}$. Иную химическую природу имеют кислородсодержащие структуры смол аквагенного органического вещества. В них в значительных концентрациях присутствуют в качестве мономеров эфиры алифатического ряда (1740 см^{-1} совместно с $720\text{ см}^{-1}, 1170\text{ см}^{-1}$), высшие спирты с длинными парафиновыми цепочками, высокомолекулярные кислоты [Глебовская, 1971]. Для количественной оценки роли кислородсодержащих структур в смолах

были рассчитаны спектральные коэффициенты, отражающие относительное содержание в смолах алифатических сложных эфиров: $K_1 = (1740) / (1460)$, кислот вместе с ароматическими эфирами – $K_2 = (1700) / (1460)$, гидроксильных и карбоксильных органических кислот – $K_3 = (3300) / (2920)$ (Таблица 4.21) [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014].

Таблица 4.21 - Характеристика кислородсодержащих структур смол битумоидов юрских отложений Западной Сибири (по данным ИК-спектроскопии)

Коэффициент	Аквагенное РОВ	Террагенное РОВ
K1	<u>0,23</u> 0,13-0,42	<u>0,42</u> 0,20-0,55
K2	<u>0,5</u> 0,19-0,77	<u>0,84</u> 0,54-1,16
K3	<u>0,07</u> 0,04-0,13	<u>0,17</u> 0,08-0,24

В качестве реперных были использованы традиционно употребляемые в инфракрасной спектроскопии полосы поглощения CH_2 -групп [Юркевич, Разумова, 1981]. Из таблицы 4.21 следует, что статистически смолы террагенного ОВ содержат все эти кислородсодержащие мономеры в больших концентрациях, чем смолы аквагенного ОВ [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, Конторович, 2008б, 2010в; Борисова, 2012].

Таким образом, сравнительное изучение смол аквагенного и террагенного органического вещества свидетельствует о существенных различиях в их составе, которые контролируются особенностями биохимии липидных комплексов исходного живого вещества, а также средой в диагенезе.

СОСТАВ АСФАЛЬТЕНОВ И СМОЛ КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ НЕФТЕПРОИЗВОДЯЩИХ ПОРОД

5.1. Критерии диагностики типа ОВ по данным изучения асфальтенов и смол

В главе 3 уже отмечалось, что принципиальная схема диагностики нефтепроизводящих пород сформировалась в конце 50-60-х годов прошлого столетия работами российских и зарубежных учёных. Суммируя эти исследования, можно констатировать, что для диагностики газо- и нефтепроизводящих пород и определения их генерационного потенциала необходимо решать следующие задачи [Вас-соевич, 1958, 1967; Неручев, 1969; Конторович, 1976, 2004 и др.]:

- изучить литологическими, геохимическими, палеонтологическими и другими методами палеогеографическую обстановку накопления осадочных толщ, слагающих бассейн;
- определить закономерности распределения в отдельных толщах современных и начальных концентраций ОВ;
- установить исходный тип ОВ;
- определить диагенетическую обстановку захоронения ОВ;
- установить степень катагенетической преобразованности ОВ.

Таким образом, задача диагностики типа рассеянного органического вещества является одной из важнейших геохимических задач. Как известно, тип исходного органического вещества контролирует соотношение нефти и углеводородных газов, химический тип важен при количественном и качественном прогнозе нефтегазоносности, планировании региональных и поисковых работ.

До последнего времени (собственно, до использования в геохимической практике показателей углеводородов-биомаркёров и изотопного состава углерода) все известные способы диагностики типа РОВ предусматривали после измельчения породы и экстракции битумоидов изучение дебитуминизированной части с предварительным концентрированием нерастворимых в органических растворителях веществ – НОВ (путем последовательного растворения минеральной

части породы в соляной и плавиковой кислотах) [Успенский, 1958; Богородская, Конторович, Ларичев, 2005; Vandenbroucke, Largeau, 2007]. Определение типа ОВ проводилось либо по элементному составу НОВ, либо по его микрокомпонентному составу петрографическими методами [Парпарова, 1970; Конторович, Данилова, Диндойн, 1973; Конторович и др., 1967a]. Недостатком этих методов является длительность получения керогенов [Богородская, Конторович, Ларичев, 2005]. Еще в 60-70 годах прошлого столетия В.А. Успенским и О.А. Радченко [Успенский, Радченко, 1958], М.Б. Вассоевичем [Вассоевич, 1958], С.Г. Неручевым [Неручев, 1969], В.С. Вышемирским, А.Э. Конторовичем и А.А. Трофимуком [Вышемирский, Конторович, Трофимук, 1973] было показано, что асфальтены являются частью битумоида, которая наиболее «консервативна», менее всего искажается процессами первичной миграции. Поэтому асфальтены могут быть использованы для целей диагностики типа РОВ и в случае сингенетического, не затронутого процессами миграции, и в случае остаточного битумоида. Кроме того, в работах А.Э.Конторовича и Л.С. Борисовой [Конторович, Борисова, 1988в; Борисова, Конторович, 1991; Конторович, Борисова, 1994; Борисова, 1989, 2004, 2012], Б. Тиссо и Д.Вельте [Тиссо, Вельте, 1981], Ал. А. Петрова и др. [Арефьев, Макушина, Петров, 1980; Петров, 1984; Гордадзе, Петров, 1986] и других исследователей показано, что асфальтены по химической структуре подобны керогену. Исходя из вышесказанного, автор предпринял попытку использовать для целей диагностики типа РОВ параметры изученных асфальтенов. Проведённое на основании этого детальное изучение химического состава и структуры гетероциклических компонентов битумоидов преимущественно морских и преимущественно континентальных отложений в сравнительном плане позволило выделить несколько дополнительных критериев диагностики типа ОВ.

Исследования автора показали, что химический состав и структура смол и асфальтенов в значительной мере предопределены исходным субстратом рассеянного органического вещества и предшествующей геологической историей (диагенез, катагенез). Собственно, в главе 4 было показано систематическое различие в

элементном, структурно-групповом, изотопном составе асфальтенов в зависимости от принадлежности их к органическому веществу наземной и морской биоты. Коротко подведем итог исследований.

В составе автохтонных битумоидов аквагенного ОВ асфальтены составляют 9,5-16,7 %, причём от этапа протокатагенеза к раннему мезокатагенезу их концентрация увеличивается (в таблице 5.1 приведены средние данные). Асфальтены аквагенного ОВ содержат 72-85 % углерода, 6-8 % водорода, 1-5 % серы и 1,0-2,5 % азота. Отношение $H/C_{ат}$ меняется от 1,1 до 1,3. Наблюдается тенденция к увеличению концентрации углерода и уменьшению концентрации серы и кислорода в асфальтенах аквагенного ОВ с ростом катагенеза, от этапа ПК до градации МК₂ концентрация углерода увеличивается от 73,5 до 83,8%, а гетероэлементов уменьшается от 18,5 % до 9,5 %. Битумоиды террагенного ОВ значительно богаче асфальтенами, чем аквагенное ОВ. Их концентрация на всех стадиях протокатагенеза, начального и среднего мезокатагенеза превышает 30 % от массы битумоидов (см. таблицу 6.1) [Борисова, Конторович, 1991; Конторович, Борисова, 1994; Борисова, 2004, 2012].

Элементный состав асфальтенов террагенного ОВ также отличается от аквагенного ОВ более высокими концентрациями углерода и более низкими водорода, серы и азота. Содержание углерода в асфальтенах увеличивается от 78,0 % на этапе ПК до 86,0 % на градации МК₂. Концентрация водорода составляет 5,8-6,5 %, серы 0,1-1,8 %, азота от 0,5 до 1,8 %. Отношение $H/C_{ат}$ в асфальтенах террагенного ОВ соответственно значительно ниже, чем в асфальтенах аквагенного ОВ, и не превышает 1,0. Резкие различия элементного состава асфальтенов аквагенного и террагенного ОВ видны из таблицы 5.1.

Таким образом, параметры элементного состава асфальтенов могут служить критерием типа ОВ [Борисова, 2016]. На диаграмме Ван-Кревелена ($H/C_{ат} - O/C_{ат}$) (Рисунок 5.1) [Тиссо, Вельте, 1981; Борисова, Конторович, 1991] асфальтены из ОВ различной природы чётко разделились на две области и в некотором приближении соответствуют основным генетическим типам керогена [Castex, 1977].

Таблица 5.1 - Элементный и изотопный состав асфальтенов битумоидов юрских отложений Западной Сибири

Возраст	Этап и подэтап катагенеза	Выход в % на битумоид	Элементный состав (в % массы)						(H/C) _{ат}	δ ¹³ C, ‰
			C	H	S	N	O	ΣONS		
Аквагенное ОВ										
J _{3v}	МК ₁ ¹	9,5	79,3	8,0	2,8	2,2	7,8	12,8	1,21	-31,5
	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	16,7	79,9	7,8	3,8	2,1	6,4	12,3	1,18	-31,0
	МК ₁ ²	16,6	82,7	7,7	2,4	1,4	5,8	9,6	1,12	-30,8
	среднее	14,3	80,6	7,8	3,0	1,9	6,6	11,5	1,17	-31,1
Террагенное ОВ										
J ₁₋₂	ПК	31,2	78,1	6,4	0,1	1,8	13,6	15,5	0,98	
	МК ₁ ¹	31,5	81,0	6,5	1,1	0,9	10,5	12,5	0,96	
	МК ₁ ¹ -МК ₁ ²	31,8	83,3	6,3	1,2	0,9	8,3	10,4	0,91	
	МК ₁ ²	36,3	85,2	6,0	0,8	1,0	7,0	8,8	0,85	-28,3
	МК ₂	32,4	86,0	5,8	1,6	0,5	6,1	8,2	0,81	-27,1
	среднее	32,6	82,7	6,2	1,0	1,0	9,1	11,0	0,90	-27,7

Различия в изотопном составе углерода асфальтенов РОВ разной генетической природы аналогичны закономерностям, установленным А.Э. Конторовичем, Л.И. Богородской, С.И. Голышевым для керогена [Конторович, Богородская, Голышев, 1985а]: асфальтены террагенного ОВ имеют более тяжёлый изотопный состав углерода (в среднем (-27,9) по сравнению с (-31,1) ‰ для аквагенного типа ОВ). По этому параметру также возможна диагностика типа ОВ (см. таблицу 5.1). Между изотопным и элементным составами асфальтенов РОВ различной генетической природы имеет место довольно чёткая корреляционная зависимость (Рисунок 5.2).

Асфальтены аквагенного и террагенного ОВ чётко различаются и по химической структуре (Таблица 5.2). Молекулярная масса (М) асфальтенов из террагенного типа РОВ для данной выборки варьирует от 300 до 600 ед., в случае аквагенного типа РОВ асфальтены имеют более высокие значения М: 600–1000 ед.

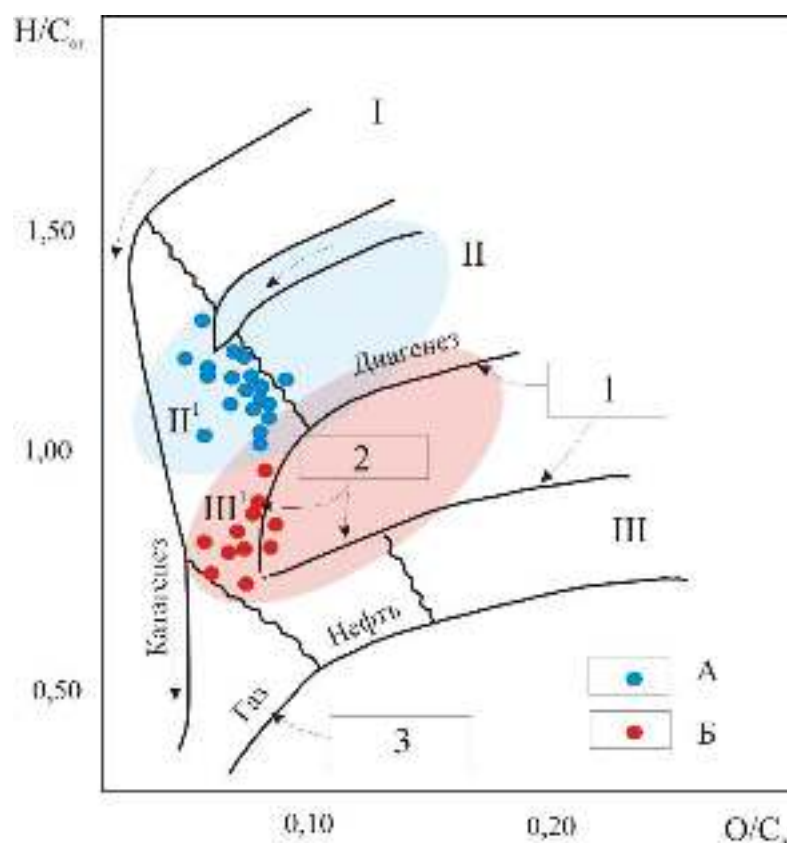


Рисунок 5.1 - Основные поля и эволюционные кривые керогенов (I-III) и асфальтенов (II¹-аквагенное РОВ, III¹-террагенное РОВ) (по Б.Тиссо с изменениями): 1 - зона незрелого органического вещества; 2 - главная зона образования нефти; 3 - зона образования газа; А - данные элементного состава асфальтенов аквагенного ОВ; Б - данные элементного состава асфальтенов террагенного ОВ.

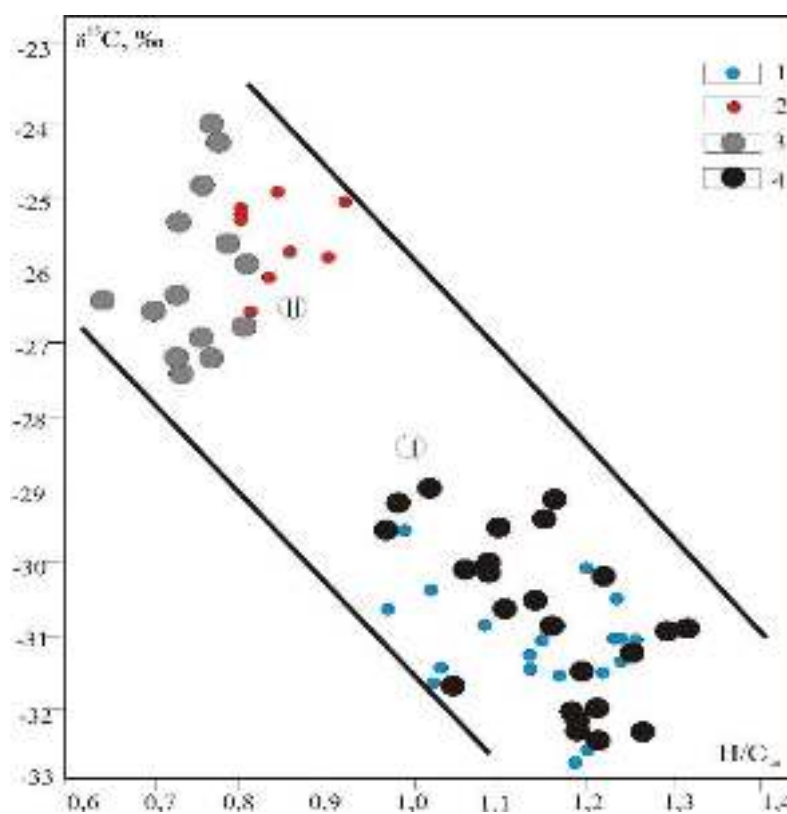


Рисунок 5.2 - Корреляционная связь между элементным и изотопным составами асфальтенов (1, 2) и керогенов (3, 4): 1,4 - аквагенное РОВ; 2, 3 - террагенное РОВ.

Таблица 5.2 - Распределение углерода в асфальтенах битумоидов юрских отложений Западной Сибири в % на массу асфальтенов (по данным ПМР-спектроскопии)

Возраст	Этап и подэтап катагенеза	Алифатические структуры				Ароматические структуры					Far	Car(n)/Car	Car(κ)/Car	Car(3)/Car(n)
		C ^{α*}	C ^{βγ} (CH ₂ +CH)	C ^{βγ} (CH ₃)	Cal	Car(n)	C(CH)ar	Car(3)	Car(κ)	Car				
Аквaгенное POB														
J _{3V}	MK ₁ ¹	11,5	25,5	4,7	41,7	21,7	10,2	11,5	15,9	37,6	0,47	0,58	0,42	0,53
	MK ₁ ¹ -MK ₁ ²	11,0	23,0	3,4	37,4	23,0	12,0	11,0	19,5	42,2	0,53	0,54	0,46	0,48
	MK ₁ ²	10,6	21,6	3,4	35,7	29,1	18,5	10,6	17,9	47,0	0,57	0,62	0,38	0,36
	среднее	11,0	23,4	3,8	38,2	24,6	13,6	11,0	17,8	42,4	0,52	0,58	0,42	0,46
Террагенное POB														
J ₁₋₂	MK ₁ ¹	11,4	16,7	2,8	30,9	30,6	19,2	11,4	19,5	50,1	0,62	0,61	0,39	0,37
	MK ₁ ¹ -MK ₁ ²	11,5	13,1	2,1	26,7	34,0	22,5	11,5	22,6	56,6	0,68	0,60	0,40	0,34
	MK ₁ ²	11,4	11,3	1,4	24,1	33,5	22,1	11,4	27,6	61,1	0,72	0,55	0,45	0,34
	MK ₂	8,4	9,7	2,2	20,3	32,2	23,8	8,4	33,5	65,7	0,76	0,49	0,51	0,26
	среднее	10,7	12,7	2,1	25,5	32,6	21,9	10,7	25,8	58,4	0,70	0,56	0,44	0,33

*C^α - концентрация углерода в насыщенных группах, находящихся в <α-положении к ароматическому кольцу;

C^{βγ} или $\sum_{CH_2, CH}^{CH}$ - концентрация углерода в насыщенных группах, находящихся в β-, γ- положении к ароматическому кольцу;

Car(κ)-концентрация углерода в узлах конденсации ароматических структур;

Car(3)-концентрация углерода в периферийных позициях ароматических структур;

Car(n)-концентрация углерода в замещённых положениях ароматических структур;

Far- степень ароматичности.

В химической структуре асфальтенов аквAGENного ОВ роль ароматических структур несколько выше, чем алифатических, и увеличивается с ростом катагенеза (см. таблицу 5.2). На ранних стадиях катагенеза около 44 % атомов углерода образуют конденсированную ароматическую структуру асфальтенов, а 56-57 % –

их периферию. Причём возле примерно 50 % периферийных атомов углерода ароматических структур атомы водорода замещены алифатическими радикалами.

В конце $МК_1^1$ и в начале градации $МК_1^2$, то есть в главной зоне нефтеобразования, при общем росте роли ароматических структур в асфальтенах аквагенного ОВ степень конденсированности их ароматической структуры резко уменьшается (содержание атомов углерода в узлах конденсации составляет лишь 38 %). Одновременно уменьшается доля периферийных атомов углерода, атомы водорода которых замещены алифатическими радикалами (36 %). Такая же закономерность ("разрыхление" структуры) ранее была отмечена для керогенов и углей [Успенский, Инденбом, 1958; Парпарова, 1970; Конторович и др., 1974]. В асфальтенах террагенного ОВ ароматические структуры играют большую роль (62 до 79 %), чем в асфальтенах аквагенного ОВ. С ростом катагенеза степень ароматичности структуры асфальтенов монотонно возрастает, причём на всех этапах и подэтапах катагенеза она выше, чем в асфальтенах аквагенного ОВ, параллельно увеличивается конденсированность ароматических ядер. Отмечается корреляционная зависимость между степенью ароматичности асфальтенов и их изотопным составом углерода (Рисунок 5.3). Таким образом, степень ароматичности молекул асфальтенов (f_a) может быть использован как надежный дополнительный критерий типа ОВ [Борисова, Конторович, 1991; Борисова, 2004, 2012].

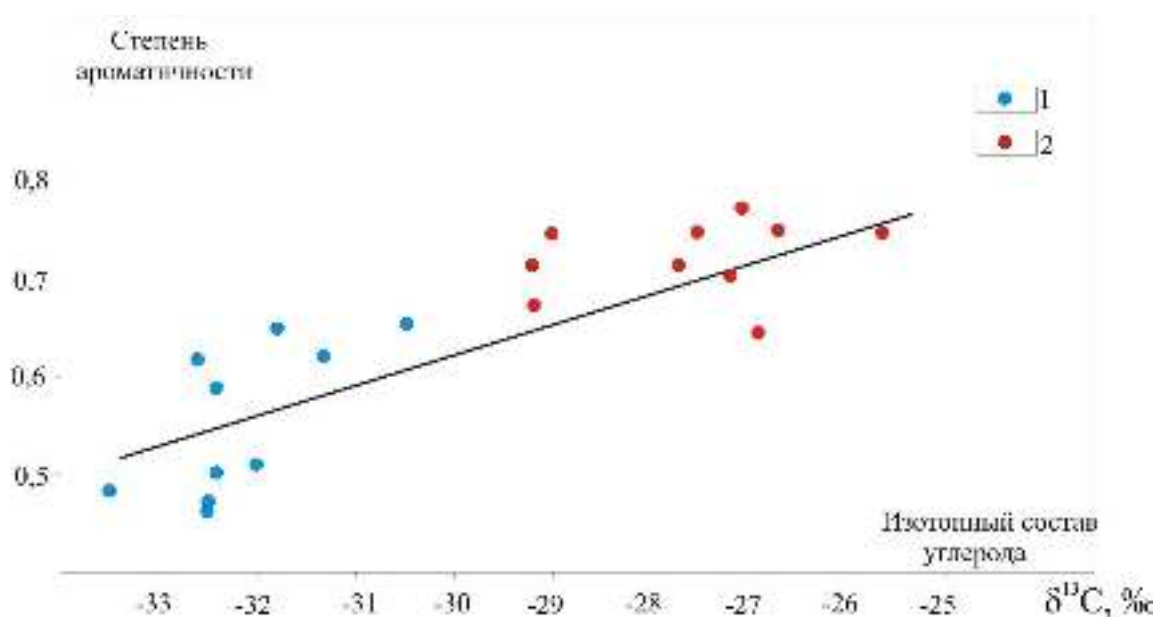


Рисунок 5.3 - Корреляционная связь между степенью ароматичности и изотопным составом углерода асфальтенов РОВ:1 - аквагенное ОВ; 2 - террагенное ОВ

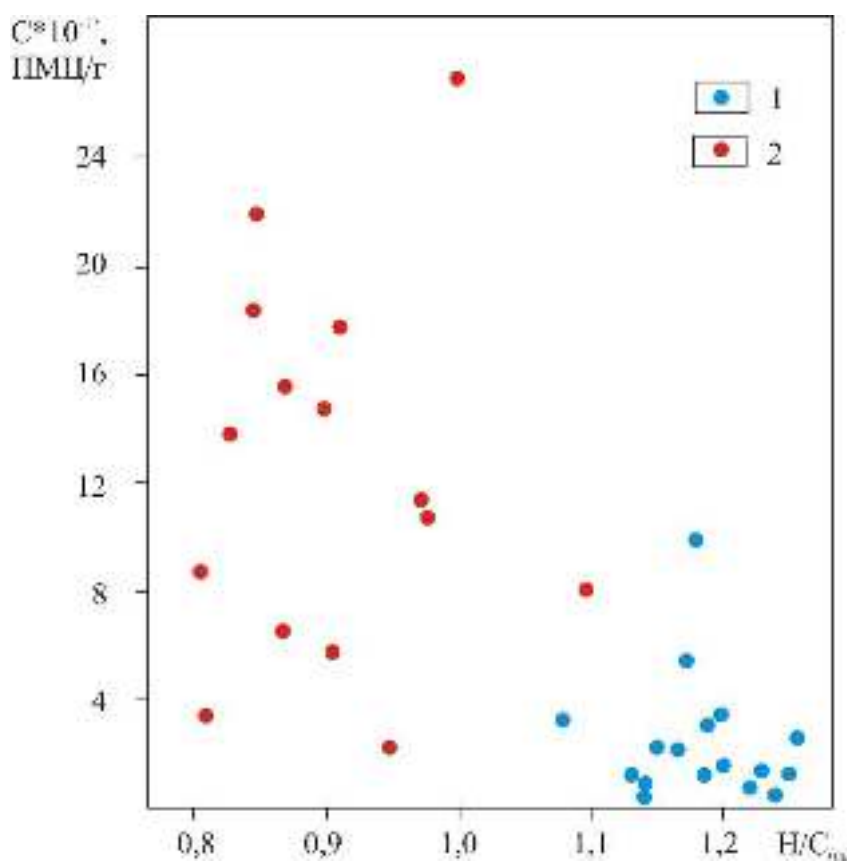


Рисунок 5.4 - Распределение парамагнитных центров в асфальтенах битумоидов: 1- аквагенное РОВ; 2 - террагенное РОВ

Свободных радикалов в структуре асфальтенов террагенного типа ОВ значительно больше, чем аквагенного, что проявляется в повышенной концентрации парамагнитных центров (Рисунок 5.4), определенной по данным ЭПР-спектроскопии. Это хорошо согласуется с более высокой степенью ароматичности асфальтенов битумоидов угленосных толщ [Сергиенко, Таимова, Талаев, 1979].

Полученные результаты по ЭПР-спектроскопии находятся в соответствии и с данными элементного анализа: с увеличением атомного отношения Н/С_{ат} количество парамагнитных центров в молекуле асфальтенов падает (см. рисунок 5.4). Кроме того, в спектрах ЭПР асфальтенов аквагенного ОВ, (формировавшегося в восстановительных условиях и сероводородном заражении подобно баженковской свите), присутствует сверхтонкая структура, создаваемая четырёхвалентным ванадием, в асфальтенах же террагенного ОВ – практически отсутствует. Это хорошо согласуется с результатами спектроскопии в видимой области о высоком содержании в асфальтенах битумоидов аквагенной природы ванадил-порфириновых комплексов и об их следовом содержании или полном отсутствии в асфальтенах ОВ террагенного типа [Конторович, Борисова, 1994].

Различия в составе и структуре РОВ различной генетической природы прослеживаются и на макромолекулярном уровне. Для террагенного ОВ характерно наличие у асфальтенов комплексов ароматических слоёв диаметром 1,5–1,9 нм,

находящихся на расстоянии 0,377–0,395 нм друг от друга. Полициклические «листы» ассоциируются в «пачки» толщиной 0,8–1,1 нм, состоящие из 2–3-х слоёв. Для асфальтенов из ОВ аквагенного происхождения характерно наличие 3–4-х слоёв и положение дифрактометрического максимума сдвинуто в область малых углов (0,40–0,47 нм) (см. таблицы 4.6, 4.14). Большое расстояние между углеродными слоями в «аквагенных» асфальтенах, видимо, связано с неплоской формой этих слоёв, и в этом случае мы фиксируем структуры, образованные линейными связями, а не гексагональными сетками (как в случае асфальтенов из углей или террагенного ОВ) [Борисова, 1986, 2004, 2009б, 2012].

При рассмотрении особенностей поведения асфальтенов при нагревании (результаты дериватографии) для асфальтенов РОВ террагенного типа отмечается присутствие на термограммах экзоэффекта при температуре в среднем 540⁰С, незначительно сдвигающегося в область более высоких температур по мере роста катагенеза, но не совпадающего с экзоэффектом для асфальтенов из сапропелитов. Термограммы асфальтенов преимущественно аквагенного ОВ характеризуются экзоэффектом в среднем при температуре 480⁰С с небольшим перегибом на кривой ДТА при температуре приблизительно 380⁰С (что приближает их и по этому признаку к нефтяным асфальтенам) [Борисова, 1989, 2009б, 2012]. Следует, правда, отметить, что термическим методом были изучены единичные образцы асфальтенов, поэтому использовать полученные этим методом результаты для диагностики типа ОВ преждевременно.

Состав асфальтенов аквагенного и террагенного ОВ предопределяет ещё одну их важную для построения теории нафтидогенеза особенность. При изучении кинетики и продуктов деструкции асфальтенов методом пиролиза были получены весьма интересные данные о количестве новообразованных УВ, характеризующих генерационную способность асфальтенов. Результаты исследований показали, что при пиролизе от 23 до 35% массы асфальтенов аквагенного ОВ дает начало углеводородам. В террагенном ОВ эта величина значительно меньше – до 17 %. Кроме того, из четырёх исследованных сингенетичных пар кероген–асфальтен обнаружено чёткое соответствие по УВ-потенциалу («попадание» в одно

поле): I – для террагенного, II – аквагенного ОВ (Рисунок 5.5) [Конторович, Меленевский, Борисова, 1988а; Борисова, Конторович, 1991; Борисова, 2004, 2009б, 2016]. Ранее Б.Тиссо и Д. Вельте [Тиссо, Вельте, 1981] на основании исследования асфальтенов, экстрагированных из нефтематеринских пород различных областей осадконакопления, показали, что по химическому составу они близки исходному ОВ.

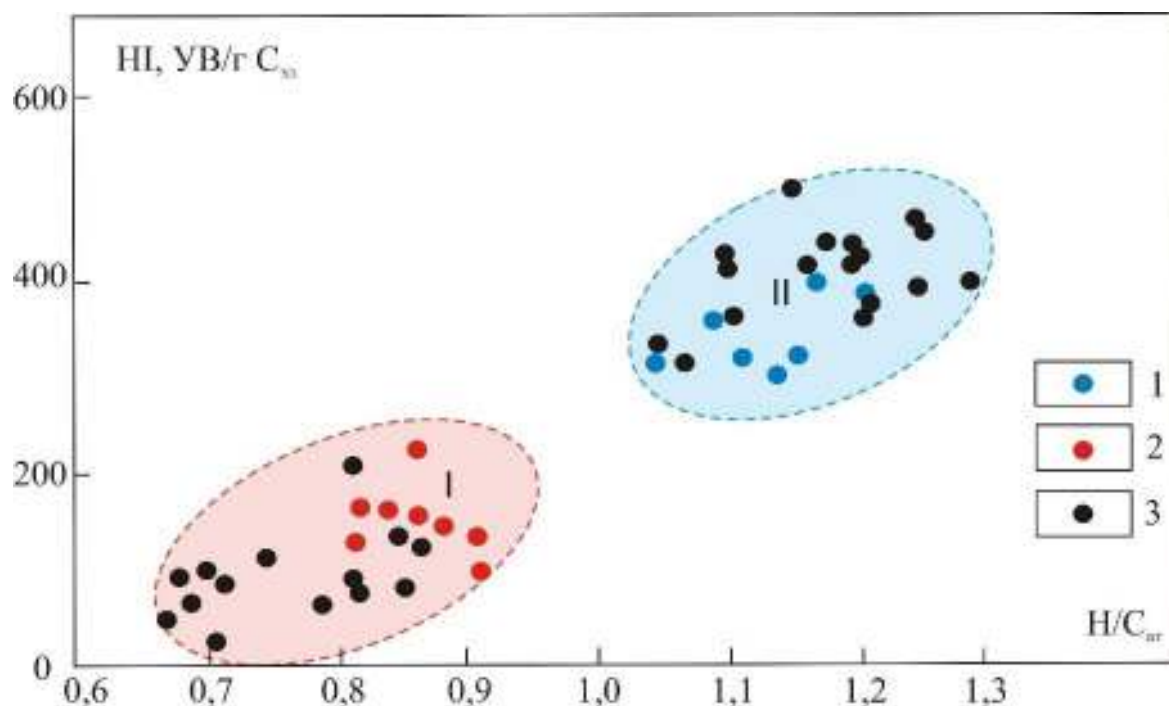


Рисунок 5.5 – Зависимость нефтегенерационного потенциала (HI) от $H/C_{\text{эк}}$: 1 – асфальтены аквагенного ОВ; 2 – асфальтены террагенного ОВ; 3 – керогены.

Приведенные факты могут служить дополнительным подтверждением унаследованности асфальтенами облика исходного ОВ [Борисова, 2016]. Это открывает новые возможности использования для диагностики типов ОВ знаний о составе и структуре вместо трудоёмкой операции концентрирования и дальнейшего изучения керогена. Наиболее информативные параметры асфальтенов были предложены в качестве основных диагностических критериев типа РОВ и оформлены в виде изобретения [А. С. 1427323 СССР, 1988].

Таким образом, асфальтены террагенного и аквагенного ОВ существенно различаются по составу, химическому строению и способности генерировать углеводороды в катагенезе. Действительно, в таблицах 5.1, 5.2 и на рисунке 5.6 показано систематическое различие в составе асфальтенов аквагенного и терраген-

ного ОВ. Как видно из приведенных материалов, асфальтены аквагенного ОВ характеризуются большим отношением $H/C_{ат}$, концентрацией водорода, азота и серы, содержат больше алифатических структур, имеют более высокий УВ-потенциал. Кроме того, они обогащены изотопом ^{12}C и имеют сверхтонкую структуру спектров ЭПР, создаваемую V^{4+} в составе порфиринов. По значениям этих параметров асфальтены террагенного ОВ чётко отличаются от «аквагенных» [Конторович, Борисова, 1994; Борисова, 2004, 2012].

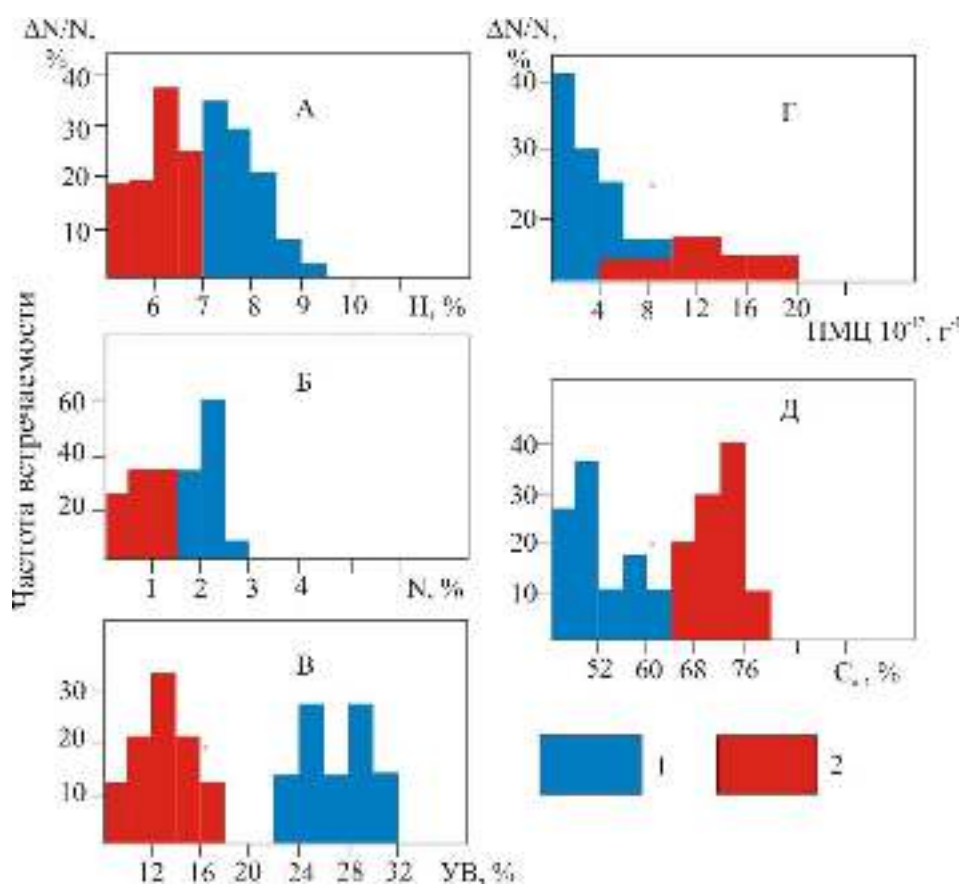


Рисунок 5.6 - Гистограммы распределения содержаний: А - водорода; Б – азота; В - УВ в продуктах пиролиза; Г - количества парамагнитных Центров; Д - углерода в ароматических структурах асфальтенов (1-аквагенное РОВ, 2-террагенное РОВ).

Таким образом, обнаруженные различия в химическом строении асфальтенов разных генетических типов вполне отчетливы, и асфальтены могут бесспорно быть использованы в качестве генетической метки ОВ. Автор предлагает шесть критериев типа РОВ по следующим параметрам асфальтенов (Таблица 5.3) [Борисова, Конторович, 1991; Борисова, 2004, 2012, 2016]:

– содержание водорода, азота, атомное отношение H/C ;

- степень ароматичности молекул (fa);
- положение дифрактометрического максимума;
- количество новообразованных УВ.

Параметр, характеризующий содержание порфириновых комплексов, хорошо «работает» в случае изученной в работе баженовской свиты, но использование его в практике может быть лишь для ограниченного количества фаций [Колганова, Конторович, 1966].

Для обоснования оптимальности выбора конкретных числовых границ приведены гистограммы распределения диагностических параметров в каждом из видов ОВ (см. рисунок 5.6). Асфальтены при этом были выделены из петрографически «чистых» разностей аквагенного и террагенного типов. Схема анализа асфальтенов и диагностические критерии показаны на рисунке 5.7.

Таблица 5.3 - Критерии диагностики типа РОВ по данным изучения асфальтенов

Методы изучения	Определяемые параметры	Аквагенное ОВ	Террагенное ОВ
Элементный анализ	(Н/С) _{ат}	1,0-1,3	0,75-1,0
	N, %	1,5-3,0	0,2-1,5
	H, %	7,0-9,5	5,0-7,0
Изотопный анализ	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	(-31,5)-(-29,0)	(-28,5)-(-25,5)
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	Саг, % массы	44,0-62,0	64,0-78,0
Спектроскопия в видимой области	VO – порфирины**	присутствует	отсутствует

**Примечание: для ограниченного количества фаций.

Далее коротко остановимся на основных результатах изучения смолистых компонентов РОВ различной генетической природы.

Битумоиды террагенного ОВ содержат значительно меньше смол, чем битумоиды аквагенного ОВ: 27,16 – 28,24 % по сравнению с 36,41 – 45,70 % (Таблица 5.4). Аналогично аквагенному ОВ, в битумоидах террагенного РОВ с увеличением

катагенетической степени преобразованности ОВ возрастает содержание бензольных и убывает содержание спиртобензольных смол [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, 2012, 2014].

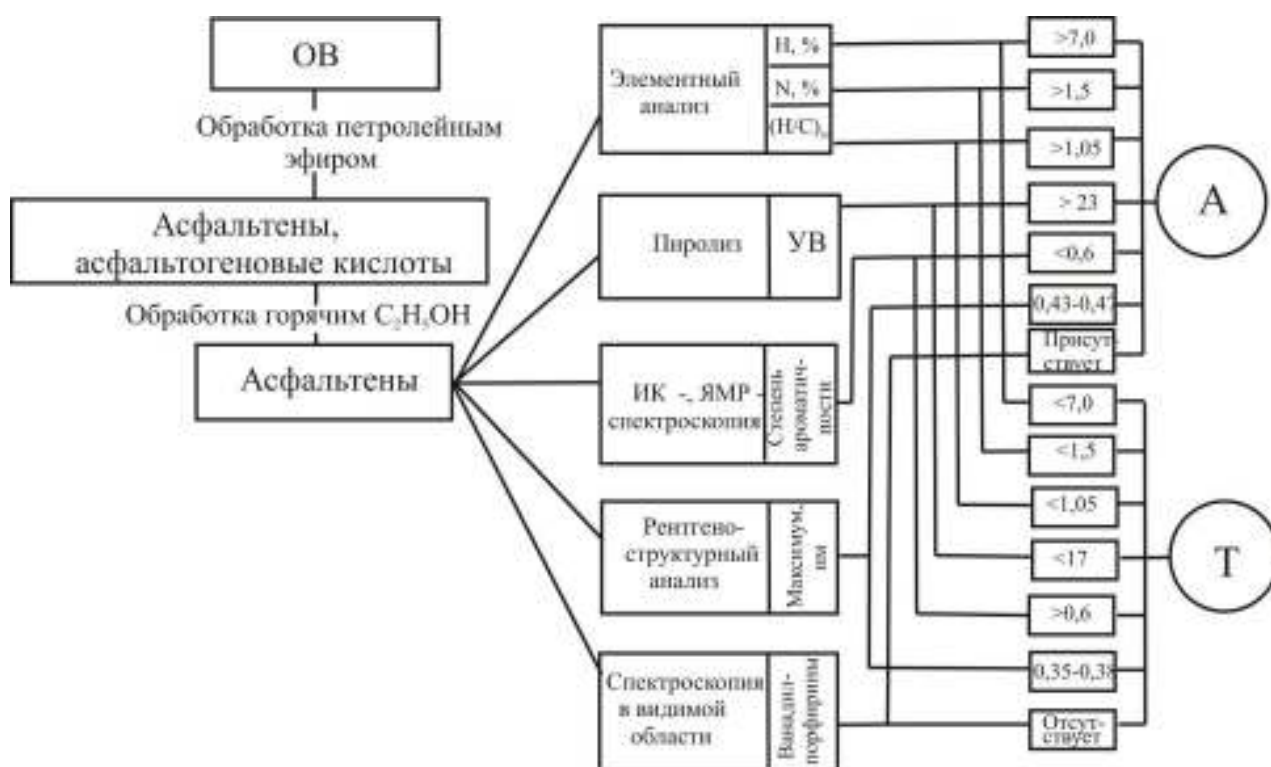


Рисунок 5.7 – Схема анализа асфальтенов при диагностике типа ОВ (А - аквагенный, Т - террагенный).

Смолы аквагенного ОВ характеризуются более высокой концентрацией водорода: от 8,7 до 9,6 %. С ростом катагенеза ОВ наблюдается тенденция уменьшения концентрации водорода в смолах и, соответственно, атомного отношения (Н/С): от 1,45 до 1,29. При этом изотопный состав углерода меняется от $(-31,5)$ до $(-29,4)$ ‰. Элементный состав смол террагенного ОВ отличается от состава смол аквагенного ОВ более низкими значениями водорода, атомного отношения Н/С, более высоким содержанием гетероатомов (Рисунок 5.8). В смолах террагенного ОВ выше концентрация изотопа ^{13}C – до $(-25,3)$ ‰. Резкие различия элементного состава смол аквагенного и террагенного ОВ видны из таблицы 5.4 и рисунка 5.9.

На диаграмме Ван-Кревелена ($H/C_{ат} - O/C_{ат}$) [Тиссо, Вельте, 1981; Castex, 1977; Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, 2004] смолы из ОВ различной природы, подобно асфальтенам, разделились на две области (Рисунок

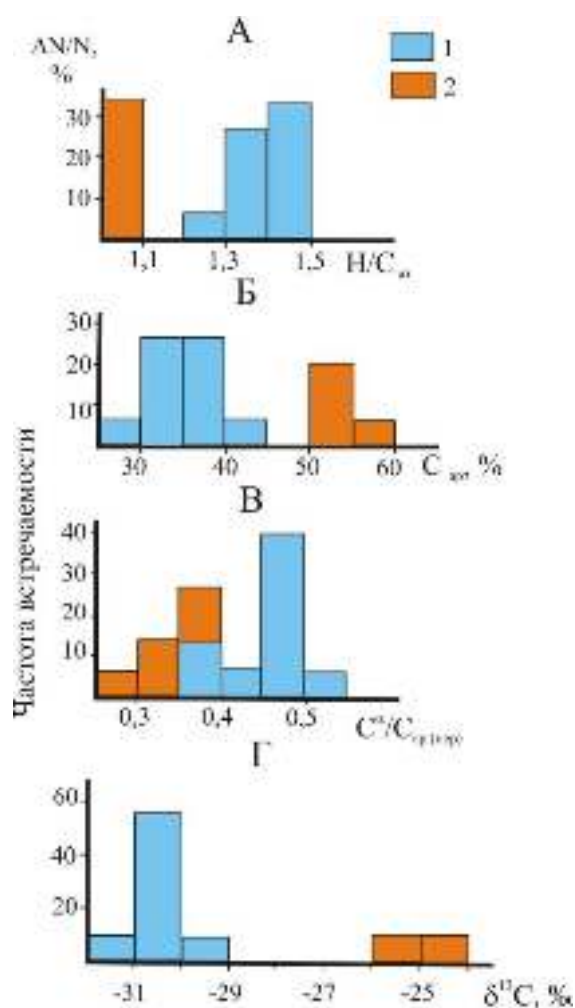


Рисунок 5.8 - Гистограммы распределения состава и структуры смол РОВ (1- аквагенного, 2 - террагенного типа): А - атомное соотношение водорода и углерода; Б - содержание углерода в ароматических структурах смол; В - степень замещённости ароматических структур алифатическими заместителями; Г - изотопный состав углерода.

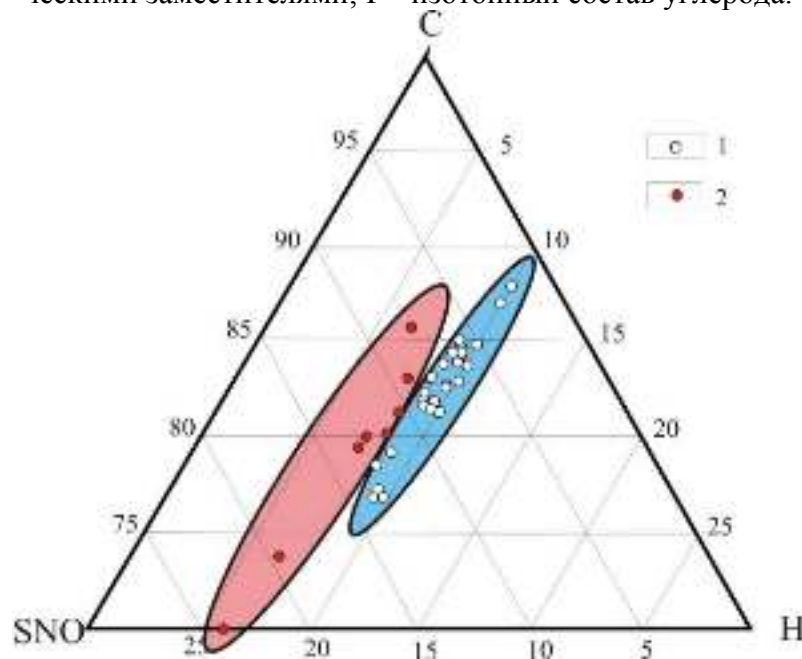


Рисунок 5.9 - Тригонограмма элементного состава смол: 1 - аквагенного ОВ; 2 - террагенного ОВ.

5.10). Не менее чёткие различия в смолах аквагенного и террагенного ОВ наблюдаются и в их химической структуре (см. таблицу 4.18). По данным ЯМР-спектроскопии в структуре смол аквагенного ОВ в самом начале мезокатагенеза преобладают алифатические структуры (в среднем 49,7 % по сравнению с количеством ароматических структур – 29,5 %). С увеличением степени катагенетической преобразованности количество ароматического углерода в смолах аквагенного ОВ растёт (до 40 % на стадии МК₂). При этом растёт и доля конденсированных ароматических структур в смолах: от 25 % на градации МК₁¹ до 35 % на МК₂.

Периферия ароматических структур смол с увеличением катагенеза упрощается: степень замещения уменьшается от 52 до 39 %, содержание углерода в метиленовых и метинных группах уменьшается от 30,2 % в начале мезокатагенеза до 25,9 % на градации МК₂ (см. таблицу 4.18) [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 19956].

Таблица 5.4 - Элементный и изотопный состав суммы изученных смол битумоидов

Возраст	Этап и подэтап катагенеза	Выход, в % на битумоид		Элементный состав (в % массы)				(H/C) _{ar}	δ ¹³ C, ‰
		бензолные	спиртобен- зольные	C	H	S	O, N, S		
Аквагенное POB									
J _{3v}	МК ₁ ¹	10,8	34,9	79,2	9,6	2,1	11,2	1,45	-31,5
	МК ₁ ¹ - МК ₁ ²	11,3	29,4	81,4	9,6	3,5	9,0	1,42	-31,6
	МК ₂	13,9	22,5	81,5	8,8	2,3	9,7	1,29	-29,4
	среднее	12,0	29,0	80,7	9,3	2,6	10,0	1,39	-30,8
Террагенное POB									
J ₁₋₂	МК ₁ ¹ - МК ₁ ²	7,8	20,5	75,5	6,7	3,8	17,8	1,07	-25,0
	МК ₃	14,5	12,7	82,5	7,5	2,0	10,0	1,08	нет дан- ных
	среднее	11,1	16,6	79,0	7,1	2,9	13,9	1,08	нет дан- ных

В смолах террагенного ОВ ароматические структуры преобладают над алифатическими и составляют до 65 % углерода. При этом степень замещения ароматических структур алифатическими заместителями ниже, чем в смолах аквагенного ОВ. Она составляет на ранних стадиях катагенеза 35 %, а на градации МК₃ –

28 %. Содержание метиленовых заместителей и их длина в смолах ОВ континентального происхождения также ниже, чем в смолах аквагенного ОВ [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, 2012].

В смолах битумоидов террагенного ОВ по данным ИК-спектроскопии отмечается присутствие кислородсодержащих соединений ароматического ряда (в частности, фталатов). Основу "кислых" компонентов смол в аквагенном типе ОВ составляют кислородсодержащие структуры: эфиры алифатического ряда и высшие спирты с длинными парафиновыми цепочками, высокомолекулярные кислоты. Из таблицы 4.21 можно было наблюдать, что статистически смолы террагенного ОВ содержат все эти кислородсодержащие соединения в более высоких концентрациях, чем смолы аквагенного ОВ [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014].

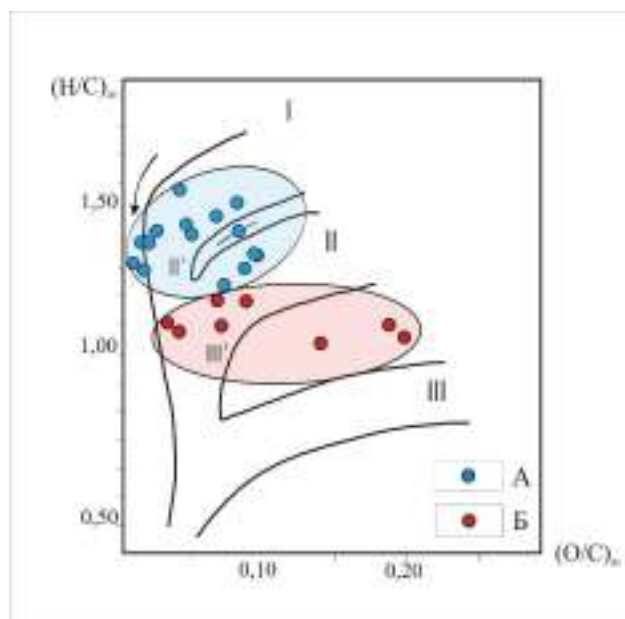


Рисунок 5.10 – Основные типы и эволюционные кривые керогенов (I-III) и смол (II-III): А - данные элементного состава смол аквагенного ОВ; Б - данные элементного состава смол террагенного ОВ.

Таким образом, в результате изучения смолистых компонентов битумоидов комплексом физических и физико-химических методов выявлены особенности их состава и структуры в зависимости от принадлежности к ОВ морской или континентальной природы [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, Конторович, 2008а; Борисова, 2012]. Так, по элементному составу смолы из аквагенного и террагенного ОВ заметно различаются: последние характеризуются более

низким содержанием водорода и более высоким кислорода, имеют высокую степень ароматичности молекул и тяжёлый изотопный состав углерода. Пиролитические исследования демонстрируют достаточно высокий УВ-потенциал смол независимо от природы ОВ, хотя у "сапропелевых" смол он всё-таки выше (см. таблицу 4.19). На основании данных спектроскопии ЯМР содержание в смолах ароматических и алифатических структурных группировок, степень конденсации и замещённости ароматических колец, характер и состав заместителей в битумоидах аквагенного и террагенного ОВ отличны. Смолы аквагенного ОВ в спектре ЭПР имеют сверхтонкую структуру (СТС), создаваемую четырёхвалентным ванадием в составе ванадиловых порфиринов. В спектре ЭПР смол террагенного ОВ СТС V^{4+} отсутствует [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, 2012].

Практически по всем приведённым в работе параметрам смолы существенно различаются в зависимости от принадлежности к типу РОВ. Это хорошо иллюстрируют гистограммы (см. рисунок 5.8) распределения элементного, изотопного составов, основных структур параметров. Они наряду с параметрами асфальтенов (см. таблицу 5.3) могут служить дополнительными критериями типа РОВ. Смолы, правда, дают менее чёткие критерии типов ОВ (Таблица 5.5) [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, 2012].

В результате проведённых автором исследований становится очевидно, что главные особенности строения асфальтенов и смол разных генетических типов ОВ сходны со структурными особенностями керогенов аквагенного и террагенного типов [Борисова, Конторович, 1991; Конторович, Борисова, 1994; Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, 2004, 2012 и др.] (см. рисунки 5.2, 5.10). По-видимому, именно диагенез ответственен за соотношение между алифатическими и ароматическими структурами в асфальтенах и смолах, особенностями макромолекулярной организации. Тем не менее, как это будет показано в следующем разделе, в прото- и мезокатагенезе, когда окончательно формируется химическая и надмолекулярная структура асфальтенов, все превращения не меняют генотипа, predetermined составом исходной липидно-липоидной фракции ЖВ,

условиями его захоронения и диагенеза [Конторович и др., 1974; Конторович, Борисова, 1994; Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, Конторович, 1991, 2008а; Борисова, 2004, 2012].

Таблица 5.5 - Критерии диагностики типа РОВ по данным изучения состава и структуры смол

Методы изучения	Определяемые параметры	Аквагенное ОВ		Террагенное ОВ	
		Бензольные	Спирто бензольные	Бензольные	Спирто бензольные
Элементный анализ	(Н/С) _{ат}	1,28	1,42	0,99	1,15
		1,18-1,38	1,25-1,76	0,96-1,08	1,08-1,23
	(О,Н,С), %	5,27	11,52	10,93	16,46
		1,88-13,10	7,11-17,5	4,22-16,11	9,65-27,62
ЭПР	ПМЦ * 10 ⁻¹⁷ , г ⁻¹	0,79	1,86	3,44	2,4
		0,04-1,90	0,17-6,32	0,22-5,73	1,21-4,28
	V * 10 ⁻¹⁷ , отн.ед./г	3,8	53	отсутствует	отсутствует
		0,3-19,4	1,6-108,4		
ЯМР-, ИК- спектроскопия	Саг, % массы	42,7	32	56,4	45,7
		36,2-49,2	25,2-41,3	53,3-63,6	41,7-50,2
	степень замещения	0,41	0,48	0,31	0,33
		0,35-0,45	0,40-0,54	0,26-0,39	0,24-0,38
	<u>D3300</u>	0,06	0,08	0,15	0,18
	D2920	0,04-0,11	0,06-0,13	0,08-0,24	0,15-0,20
	<u>D1740</u>	0,19	0,26	0,35	0,48
	D1460	0,13-0,40	0,18-0,42	0,20-0,47	0,34-0,55
	<u>D1700</u>	0,47	0,52	0,81	0,86
	D1460	0,19-0,77	0,44-0,67	0,54-1,16	0,60-1,10
	C(CH ₂ +CH ₃), % массы	29,3	31,1	20,8	20,4
		26,8-40,1	26,6-37,3	17,1-25,0	15,7-25,3

5.2. Критерии стадий катагенеза по данным изучения асфальтенов и смол

5.2.1. Геохимические особенности состава и строения гетероциклических компонентов РОВ в диагенезе

Продолжая цикл исследований гетероциклических соединений рассеянного органического вещества Западной Сибири автор в настоящем разделе концентри-

рует свое внимание на детальном изучении состава высокомолекулярных соединений современных осадков. Исследований, посвящённых вопросам изучения состава и структуры асфальтенов и смол современных осадков, крайне мало [Галимов, Кодина, 1982; Чернова, 1975]. Однако, несомненно, что тип будущих автотонных битумоидов и нефтей, формируется еще в диагенезе. И в связи с этим, крайне важно проследить какой эволюционный путь проходят состав и структура высокомолекулярных соединений органического вещества от современных до ископаемых осадков, от их зарождения в диагенезе до разрушения в условиях высокого катагенеза.

Объектами исследования в работе были асфальтеновые компоненты (АК) современных и ископаемых осадков. В таблицах 2.5 и 2.7 был приведен групповой состав битумоидов изученной коллекции торфов и озёрных осадков. Пробы торфов отбирались из месторождений Новосибирской и Томской областей (см. таблицу 2.4), пробы сапропелей – главным образом из озёр Кулундинской солеродной зоны [Борисова и др., 2010г, 2017] (см. таблицу 2.6). Коллекция образцов была отобрана А.С.Фомичевым и П.Н. Соколовым.

Выделение битумоидов озёрных осадков, асфальтенов и асфальтогеновых кислот проводилось по схеме, разработанной В.П. Даниловой [Современные методы..., 1973; Конторович, Данилова, Фомичев, 1976, 1994б; Данилова, 1977; Борисова и др., 2010г]. Для получения всесторонней информации на молекулярном уровне об этих сложных фракциях ОВ в работе использован комплекс методов: элементный и рентгеноструктурный анализы, спектроскопия в видимой и инфракрасной области, спектроскопия ЯМР и ЭПР, пиролиз Rock-Eval [Борисова, Конторович, 1991; Борисова и др., 2010г; Borisova, Fomichev, 2011; Борисова, 2017]. В таблицах 5.6-5.9 приведены данные по элементному составу асфальтенов и асфальтогеновых кислот битумоидов исследованных коллекций современных осадков. Если сравнивать асфальтены озёрных осадков и торфов по элементному составу, то последние беднее водородом и гетероатомами, имеют более ароматический характер: атомное отношение Н/С асфальтенов торфов изменяется от 1,72 до

1,92, в то время как у образцов озёрных осадков этот параметр варьирует от 1,68 до 2,01.

Во всех образцах изученной коллекции асфальтогеновые кислоты отличаются большим содержанием гетероэлементов и меньшим – водорода [Борисова, Конторович, Фомичев, 2010г].

Таблица 5.6 - Элементный состав асфальтенов ОВ торфов юга Западно-Сибирской плиты

Зона отбора	Место отбора	Глубина от поверхности, м	Элементный состав, %					(H/C) _{ат}	Выход асфальтенов	O/C _{ат}
			C	H	S	N+O	N+O+S			
Стенная	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра", р.Иня, в 10 м от берега	0,5	72,2	11,2	1,7	14,9	16,6	1,9	3,9	0,15
	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра" р.Иня, в 10 м от берега	1,0-1,5	74,3	10,7	1,0	14,0	15,0	1,7	9,1	0,14
	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра", левый берег р.Иня	0,5	71,0	10,2	0,3	18,5	18,8	1,7	6,5	0,19
	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра", правый берег р.Иня	1,0	75,4	11,4	0,2	13,1	13,3	1,8	31,8	0,13
Лесостепная	Кожевниковский район, Томская область, Аркадьевское торфяное месторождение	0-0,3	74,8	11,4	0,7	12,4	13,0	1,8	10,3	0,12
		1,0-1,3	75,4	11,9	0,3	12,4	12,7	1,9	35,4	0,12
		1,8-2,0	77,4	12,1	0,6	9,9	10,6	1,9	42,5	0,10
		2,0-2,3	77,0	11,5	0,3	11,3	10,6	1,8	31,1	0,11
Тазовая	Томская область, с. Барабинское, Кондинское торфяное месторождение	0-0,3	77,9	11,8	0,3	10,1	10,3	1,8	10,0	0,10
		1,0-1,3	74,8	11,1	0,4	13,7	14,1	1,8	41,1	0,14
		1,8-2,0	77,1	11,7	0,3	11,0	11,2	1,8	48,6	0,11
		2,0-2,3	79,3	12,7	0,4	7,5	8,0	1,9	22,7	0,07

Таблица 5.7 - Элементный состав асфальтенов современных осадков озёр юга Западной Сибири

Зона отбора	Место отбора	Глубина от поверхности, м	Элементный состав, %					(Н/С) _{ат}	Выход	О/С _{ат}
			С	Н	С	N+O	N+O+S			
Степная	Алтайский край, озеро Топольное в 200 м от берега	с поверхности	72,5	11,3	2,3	13,9	14,0	1,87	10,2	0,14
	Алтайский край, озеро Безымянное	0,1 - 0,15	74,8	12,0	0,3	13,0	13,2	1,92	1,6	0,13
	Озеро Большое Ажбулат (200 м от берега)	с поверхности	75,1	10,6	0,7	13,5	14,1	1,68	1,3	0,13
	Озеро Большое Ажбулат (проба рапы)	0,15	76,1	12,7	0,6	10,6	11,2	2,01	11,8	0,11
	Озеро Чебаклы	с поверхности	69,1	9,7	2,7	18,6	21,2	1,68	3,8	0,20
	Озеро Чаны	с поверхности	68,2	10,2	0,6	21,0	21,6	1,80	9,5	0,23
	Высохшее озеро рядом с оз. Чаны	0,3	77,7	12,9	0,5	8,9	9,4	1,99	13,2	0,09
	Каргатский район, озеро Канкуль	с поверхности	76,6	12,4	0,1	10,9	11,1	1,96	4,1	0,11
Лесостепная	Колыванский район, озеро Минзелинское	0,5 - 0,6	79,8	13,3	0,4	6,5	7,0	1,99	42,3	0,06
Таяжная	Томская область, озеро Тараскуль	с поверхности	77,3	12,9	0,8	9,0	9,8	2,00	15,5	0,09

По данным элементного анализа на диаграмме Ван-Кревелена (Н/С_{ат} и О/С_{ат}) асфальтены ОВ на стадии диагенеза располагаются в области эволюционной кривой керогена типа I, источником образования которого являются водорослевые и микробиальные липиды. Условия, приводящие к образованию керогена типа I, чаще всего реализуются в озёрных обстановках.

Таблица 5.8 - Элементный состав асфальтогеновых кислот ОВ торфов юга Западной Сибири

Зона отбора	Место отбора	Глубина от поверхности, м	Элементный состав, %					$(H/C)_{ат}$
			C	H	S	N+O	ΣNOS	
Степная	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра", р.Иня, в 10 м от берега	0,5	72,6	9,6	0,7	17,1	17,8	1,58
	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра" р.Иня, в 10 м от берега	1,0-1,5	67,1	11,5	0,2	21,2	21,4	2,05
	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра", левый берег р.Иня	0,5	71,0	10,2	0,3	18,5	18,8	1,73
	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра", правый берег р.Иня	1,0	66,4	9,6	2,0	22,0	24,0	1,74
Лесостепная	Кожевниковский район, Томская область, Аркадьевское торфяное месторождение	0-0,3	75,5	11,6	0,2	12,7	12,9	1,84
		1,0-1,3	71,1	10,8	1,1	17,0	18,1	1,82
		1,8-2,0	72,6	10,6	0,3	16,6	16,9	1,74
		2,0-2,3	73,0	10,0	1,9	15,1	17,0	1,65
Таяжная	Томская область, с. Барабинское, Кондинское торфяное месторождение	0-0,3	72,9	10,8	0,3	16,0	16,3	1,78
		1,0-1,3	74,2	11,2	0,3	14,2	14,5	1,81
		1,8-2,0	69,7	9,4	1,4	19,4	20,8	1,62
		2,0-2,3	77,3	9,9	0,8	15,0	15,8	1,59

Результаты ЯМР-спектроскопии показали, что АК из битумоидов озёрных осадков имеют меньшую степень ароматичности (f_a) (в среднем, 0,08) (Таблицы 5.10-5.13) по сравнению с $f_a = 0,25$ в среднем для АК из торфов, высокую степень замещения ароматического водорода алифатическими заместителями [Борисова, 2003; Борисова и др., 2010г] (C^α и $C^{\beta\gamma}$ у них выше, чем у асфальтенов битумоидов торфов).

Полученные результаты ЯМР-спектроскопии находятся в соответствии с данными элементного анализа: асфальтены битумоидов озёрных осадков по сравнению с таковыми из торфов имеют более алифатическое строение. Кроме того,

АК современных осадков характеризуются значительным содержанием кислородсодержащих структур, о чем свидетельствует высокое поглощение в области 3,5-6,0 м.д. ЯМР-спектра. Асфальтогеновые кислоты из битумоидов озёрных осадков и торфов в целом более ароматичны, чем асфальтены, имеют низкую степень замещения ароматического водорода алифатическими заместителями [Борисова, 2003; Борисова, Конторович, Фомичев, 2010г; Borisova, Fomichev, 2011; Борисова, 2017].

Таблица 5.9 - Элементный состав асфальтогеновых кислот современных осадков озёр юга Западной Сибири

Зона отбора	Место отбора	Глубина от поверхности, м	Элементный состав, %					H/C _{ar}	Выход, %	O/C _{ar}
			C	H	S	N+O	N+O+S			
Степная	Алтайский край, озеро Топольное в 200 м от берега	с поверхности	68,2	10,6	1,6	19,6	21,3	1,86	38,7	0,22
	Алтайский край, озеро Безымянное	0,1 - 0,15	56,8	9,7	1,2	32,3	33,5	2,04	35,0	0,43
	Озеро Большое Ажбулат (200 м от берега)	с поверхности	75,0	10,4	0,7	13,9	14,6	1,61	23,8	0,14
	Озеро Большое Ажбулат (проба рапы)	0,15	76,1	12,7	0,6	10,6	11,2	2,01	23,8	0,10
	Озеро Чебаклы	с поверхности	72,0	9,9	1,3	16,8	18,1	1,66	14,4	0,17
	Озеро Чаны	с поверхности	68,2	10,2	0,6	21,0	21,6	1,80	8,3	0,23
	Высохшее озеро рядом с оз. Чаны	0,3	76,3	12,7	0,3	10,7	11,0	1,99	38,1	0,11
	Каргатский район, оз. Канкуль	с поверхности	77,3	12,5	0,3	9,9	10,2	1,93	11,6	0,10
Лесостепная	Колыванский район, озеро Минзелинское	0,5 - 0,6	74,2	11,6	0,4	13,8	14,2	1,87	13,8	0,14
Таежная	Томская область, озеро Тараскуль	с поверхности	77,3	12,9	0,8	9,0	9,8	2,00	32,7	0,09

Таблица 5.10 - Структурно-групповой состав асфальтенов ОВ торфов юга Западной Сибири

Зона отбора	Место отбора	Глубина от поверхности, м	Алифатические структуры, % на С эл				Ароматические структуры, % на Сэл				f_a (Car/Cэл)	Car/Car(к)	C ^α /Car(п)
			C ^β _{CH3}	C ^β _{CH2+CH}	C ^α	C(al)	C(CHar)	Car(п)	Car(к)	Car			
Степная	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра", р.Иня, в 10 м от берега	0,5	7,0	41,2	3,7	52,0	4,0	7,8	12,9	20,7	0,28	0,62	0,48
	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра" р.Иня, в 10 м от берега	1,0-1,5	5,3	52,3	6,5	64,1	4,0	10,5	1,8	12,2	0,16	0,14	0,62
	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра", левый берег р.Иня	0,5	7,1	42,8	6,8	56,7	2,2	9,0	5,3	14,4	0,20	0,37	0,76
	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра", правый берег р.Иня	1	3,3	46,7	4,2	54,2	3,6	7,7	4,5	12,2	0,18	0,37	0,54
Лесостепная	Кожевниковский район, Томская область, Аркадьевское торфяное месторождение	0-0,3	3,9	58,2	4,7	66,8	1,5	6,3	2,5	8,7	0,12	0,28	0,76
		1,0-1,3	5,4	52,0	3,0	60,4	3,4	6,3	4,4	10,8	0,15	0,41	0,47
		1,8-2,0	3,3	51,8	4,9	60,1	3,0	8,0	4,5	12,5	0,17	0,36	0,61
		2,0-2,3	3,5	47,4	5,0	55,9	5,2	10,2	7,0	17,1	0,23	0,41	0,49
Таяжная	Томская область, с. Барабинское, Кондинское торфяное месторождение	0-0,3	5,0	51,5	4,7	61,2	1,9	6,7	5,1	11,7	0,16	0,43	0,70
		1,0-1,3	5,2	55,3	3,2	63,7	1,9	5,1	5,4	10,5	0,14	0,51	0,63
		1,8-2,0	4,2	45,0	4,4	53,4	2,2	6,5	9,8	16,3	0,23	0,60	0,67
		2,0-2,3	2,6	49,8	4,0	56,4	2,8	6,8	14,1	20,9	0,27	0,67	0,58

Таблица 5.11 - Структурно-групповой состав асфальтенов ОВ современных осадков озёр юга Западной Сибири

	Место отбора	Глубина от поверхности, м	Алифатические структуры, % на С _{эл}				Ароматические структуры, % на С _{эл}				f _a	Car(κ)/Car	C ^α /Car(π)
			C ^{βγ} _{CH₃}	C ^{βγ} _{CH₂+CH}	C ^α	Cal	C _(CH_{ar})	Car(π)	Car(κ)	Car			
Зона отбора	Озеро Большое Ажбулат (проба рапы)	0,15	7,4	59,4	4,9	71,7	1,8	**	**	4,4	0,06	**	**
	Озеро Чаны	с поверхности	3,6	41,7	12,0	57,3	4,5	**	**	10,9	0,12	**	**
	Озеро Канкуль		5,4	59,5	4,3	69,2	5,7	**	**	8,2	0,11	**	**
Лесостепная	Озеро Минзелинское	0,5-0,6	3,3	60,0	3,3	66,6	2,2	5,6	2,0	7,5	0,10	0,26	0,60
Тасжняя	Озеро Тараскуль	с поверхности	3,5	61,3	8,4	73,1	3,9	**	**	4,2	0,05	**	**

**Примечание: нет данных

По результатам ИК-спектроскопии (Рисунок 5.11) асфальтеновые компоненты ОВ современных осадков представляют собой соединения, основой которых являются парафиновые цепи с алифатическими эфирами и кислотами (за редким исключением ароматического строения) [Борисова, Конторович, Фомичев, 2010г]. Характерный сдвоенный пик на полосе поглощения 720 – 736 см⁻¹ указывает на наличие алифатических цепочек с n>6, полоса поглощения с максимумом поглощения на 1700 – 1720 см⁻¹ – на кислородсодержащие группы кислотного характера [Борисова и др., 2010г]. Небольшой пик на полосе поглощения 1500 см⁻¹ свидетельствует, по-видимому, о наличии солей карбоновых кислот. Пик на полосе поглощения 1660 см⁻¹ свидетельствует о наличии хиноидных структур [Борисова и др., 2010г], хотя появление полосы поглощения 1630 см⁻¹ часто связывают с замещёнными ароматическими структурами.

Таблица 5.12 - Структурно-групповой состав асфальтогеновых кислот ОВ торфов юга Западной Сибири

Зона отбора	Место отбора	Глубина от поверхности, м	Алифатические структуры, % на С				Ароматические структуры, % на С				f_a (Car/Cэл)	Car/Car(к)	C^a /Car(п)
			$C^{\beta\gamma}_{CH_3}$	$C^{\beta\gamma}_{CH_2+CH}$	C^a	Cal	$C_{(CHar)}$	Car(п)	Car(к)	Car			
Степная	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра", р.Иня, в 10 м от берега	0,5	4,7	42,0	4,8	51,4	5,3	10,1	11,1	21,2	0,29	0,52	0,47
	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра" р.Иня, в 10 м от берега	1,0-1,5	5,7	43,9	6,4	57,0	10,0	**	**	10,1 16,5*	0,15	**	**
	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра", левый берег р.Иня	0,5	6,1	43,9	4,1	54,1	7,5	11,6	5,3	16,9	0,24	0,32	0,35
	Черепановский район, месторождение "Воскресенская согра", правый берег р.Иня	1,0	**	**	**	**	**	**	**	25,5*	**	**	**
Лесостепная	Кожевниковский район, Томская область, Аркадьевское торфяное месторождение	0-0,3	8,5	50,2	3,3	62,0	5,3	8,6	4,9	13,5	0,18	0,36	0,38
		1,8-2,0	**	**	**	**	**	**	**	26,5*	**	**	**
		2,0-2,3	7,3	43,6	3,2	54,0	4,1	7,3	11,7	19,0	0,26	0,61	0,44
Таяжная	Томская область, с. Барабинское, Кондинское торфяное месторождение	0-0,3	5,3	49,8	2,9	58,0	5,1	8,0	6,9	14,9	0,20	0,46	0,37
		1,0-1,3	**	**	**	**	**	**	**	20,4*	**	**	**
		1,8-2,0	**	**	**	**	**	**	**	30,4*	**	**	**
		2,0-2,3	8,2	35,1	6,5	49,8	8,4	14,9	12,7	27,5	0,35	0,46	0,34

*данные ИК-спектроскопии; ** нет данных

Таблица 5.13 - Структурно-групповой состав асфальтогеновых кислот ОВ современных осадков озёр юга Западной Сибири

	Место отбора	Глубина от поверхности, м	Алифатические структуры, % на С _{эл}				Ароматические структуры, % на С _{эл}				f _a	Car(κ)/Car	C ^α /Car(π)
			C ^β /CH ₃	C ^β /CH ₂ +CH	C ^α	Cal	C(CHar)	Car(π)	Car(κ)	Car			
Зона отбора	Озеро Топольное в 200 м от берега	с поверхности	5,4	39,5	6,3	51,1	10,3	16,6	0,5	17,0	0,25	0,03	0,38
	Озеро Безымянное	0,1-0,15	4,7	36,0	5,2	45,9	7,1	**	**	11,0	0,19	**	**
	Озеро Большое Ажбулат (проба рапы)	с поверхности	5,3	47,4	4,9	57,7	2,6	7,5	9,8	17,3	0,23	0,57	0,65
	Озеро Чебаклы		6,3	36,6	7,9	50,8	5,8	13,7	7,5	21,2	0,29	0,35	0,57
	Высохшее озеро рядом с оз. Чаны	0,3	4,2	54,0	8,7	67,0	8,8	**	**	9,4	0,12	**	**
Лесостепная	Озеро Минзелинское	0,5-0,6	6,5	46,6	8,8	61,9	3,4	**	**	12,3	0,16	**	**
Таяжная	Томская область, озеро Тараскуль	с поверхности	3,2	58,0	7,2	68,4	5,8	**	**	8,9	0,12	**	**

** нет данных

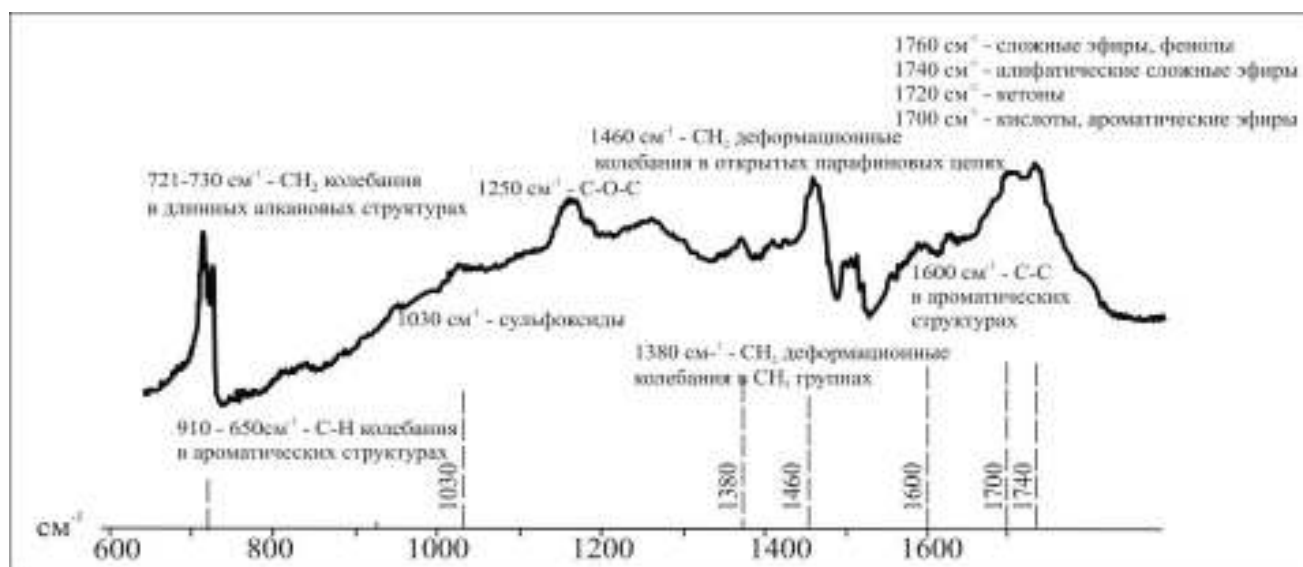


Рисунок 5.11 – ИК-спектр асфальтенов современных осадков.

В ряде работ Глебовской Е.А. [Глебовская, 1971 и др.] поглощение в области 1600–1680 см^{-1} относится к деформационным колебаниям ОН групп в молекуле H_2O . Полоса с частотой колебаний 1740–1750 см^{-1} , наблюдаемая в ИК-спектрах некоторых АК современных осадков, вероятнее всего отвечает карбонильной группе сложных эфиров стероидных соединений [Борисова, 2010г; Борисова, 2017]. Судя по данным ИК-спектроскопии, ароматические структуры представлены в асфальтенах современных осадков очень слабо, они, как правило, сильно замещены [Борисова и др., 2010г], тогда как полосы поглощения алифатических структур: CH_2 и CH_3 (1460 и 1380 см^{-1}) значительны. Характерной особенностью спектра также является наличие полосы 1170 см^{-1} , отвечающей (в отсутствии полосы 1740 см^{-1}) за разветвления типа $(\text{CH}_3)_2\text{-C}$. Количественные результаты по ИК-спектроскопии несколько отличаются от ЯМР-данных: они дают более высокую степень ароматичности асфальтенов. Что касается асфальтогеновых кислот, то они, также, как и по данным ЯМР-анализа, имеют более высокую степень ароматичности по сравнению с асфальтенами, в них выше содержание групп C=O и ниже содержание углерода в метиленовых группах [Борисова и др., 2010г].

Таким образом, аналогично данным ЯМР-спектроскопии, по результатам ИК-спектроскопии АК ОВ озёрных осадков имеют низкую степень ароматичности, высокое содержание углерода в длинных парафиновых цепях и кислородсодержащих группах [Борисова, 2003; Борисова и др., 2010г; Борисова, 2017]. На ИК-спектрах ряда АК современных осадков были идентифицированы эфиры с ароматическим скелетом, что указывает на наличие вклада террагенных компонентов в ОВ не только торфов, но и некоторых озёр.

Изменения в структуре органического вещества можно проследить по ИК-спектрам асфальтенов даже на самых ранних стадиях его захоронения [Борисова и др., 2010г]. Поглощение при 1540 см^{-1} , характеризующее «амид II» протеинов, используется как показатель присутствия белковых соединений; его изменение показывает динамику нитролитического распада [Глебовская, 1971; Борисова и др., 2010г]. Так у асфальтеновых компонентов торфов интенсивность этой полосы несколько выше, чем у АК озёрных осадков.

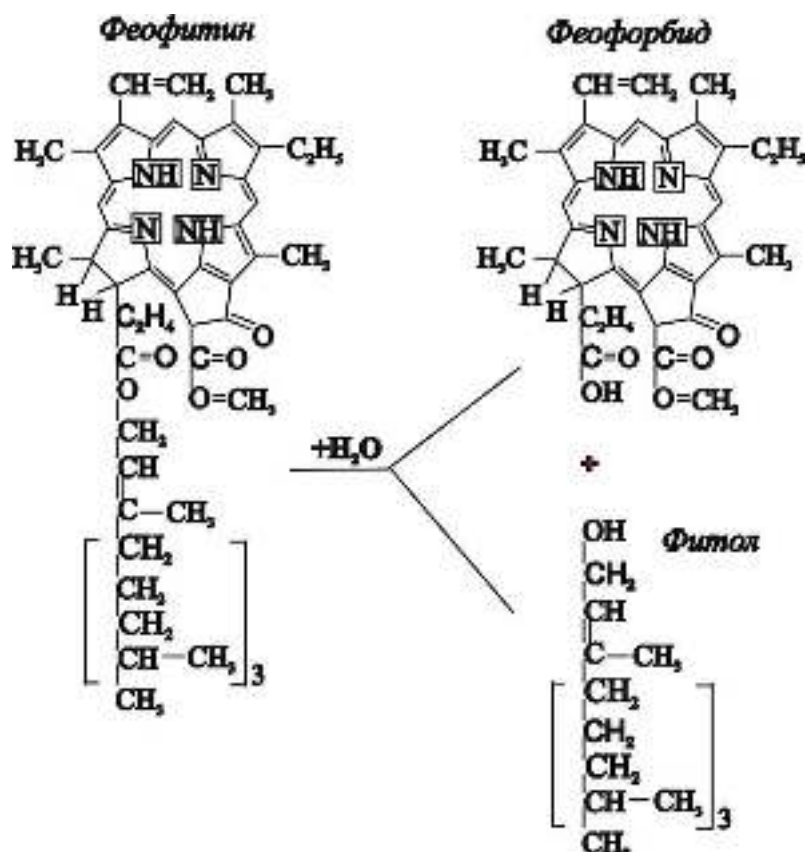
Известно, что состав ОВ современных осадков меняется в широких пределах в зависимости от его источника и обстановки осадконакопления, состава осадка [Галимов, Кодина, 1982; Чернова, 1975 и др.], и специфичны для каждой зоны, местоположения и глубины отбора проб.

В целом в изученной выборке по данным элементного анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии основными структурными единицами АК современных осадков являются алифатические цепи, нафтеновые кольца, алифатические сложные эфиры и кислоты (среди которых изредка встречаются и ароматические). Причём, ароматические углеводороды (УВ) представлены в основном замещёнными бензола и нафталина [Борисова, Конторович, Фомичев, 2010г]. Асфальтеновые компоненты ОВ современных осадков имеют низкую степень ароматичности (в среднем, 0,2) (Таблица 5.14) по сравнению с 0,5-0,8 у асфальтенов ОВ ископаемых осадков [Конторович, Борисова, 1994; Борисова, 2004], высокую степень замещения ароматического водорода алифатическими заместителями [Борисова и др., 2010г; Борисова, 2017].

Таблица 5.14 - Особенности состава и структуры асфальтеновых компонентов современных осадков (средние данные)

Современные осадки	Элементный состав, % мас			ЯМР-спектроскопия		ЭПР-спектроскопия		Рентгеноструктурный анализ
	С	Н	SN0	Степень ароматичности	Степень замещения	ПМЦ/ Γ^{-1}	V^{4+}	
Торфы	$\frac{71-79}{73}$	$\frac{10-12}{11}$	$\frac{8-19}{16}$	$\frac{0,12-0,28}{0,25}$	$\frac{0,34-0,50}{0,45}$	10^{*15}	нет	рентгеноаморфны
Сапропели	$\frac{57-80}{72}$	$\frac{10-13}{12}$	$\frac{10-25}{20}$	$\frac{0,05-0,29}{0,15}$	$\frac{0,38-0,65}{0,54}$	нет	нет	

Результаты ЭПР-спектроскопии по изучению асфальтеновых компонентов современных осадков свидетельствуют о невысоких значениях парамагнитных центров (ПМЦ) (в среднем, 10^{15} пмц/г) (главным образом в АК торфов) [Борисова, 2003; Борисова и др., 2010г; Борисова, 2017] по сравнению с асфальтенами РОВ ранних стадий катагенеза (10^{18} пмц/г) [Конторович, Борисова, 1994; Борисова, 2004; Борисова и др., 2010г]. Причём асфальтогеновые кислоты имеют несколько большее количество парамагнитных центров, чем асфальтены. Ширина углеродного сигнала асфальтогеновых кислот, как и у асфальтенов, составляет 6-7 эрстед, что, по-видимому, свидетельствует о невысокой преобразованности органического вещества изученных осадков [Чуткерашвили, 1972; Борисова и др., 2010г]. Кроме того, в спектрах ЭПР асфальтенов и асфальтогеновых кислот современных осадков благодаря наличию сверхтонкой структуры (СТС) [Борисова и др., 2010г] обнаружены лишь комплексы меди [Борисова, 2003; Борисова, Конторович, Фомичев, 2010г; Борисова, 2017]. Судя по числу линий СТС можно предполагать, что медь связана с 4 атомами азота, СТС V^{4+} в асфальтенах современных осадков отсутствует [Борисова, Гладкий, Губина, 1991; Борисова и др., 2010г].



Данными спектроскопии в видимой области подтверждается, что в АК современных осадков присутствуют лишь свободные хлорины и Ni порфирины (за редким исключением – в АК торфах) (Рисунок 5.2) [Губина, 1999; Борисова и др., 2010г; Борисова, 2017]. Ванадил-порфирины, характерные для АК битумоидов ОВ морской природы, в асфальтенах озёрных осадков и торфов не были обнаружены.

Рисунок 5.12 - Структуры тетрапиррольных пигментов в современных осадках.

По-видимому, можно проследить эволюцию тетрапиррольных соединений АК, их связь с металлами, проходящая строго параллельно с преобразованием ОВ [Борисова, Конторович, Фомичев, 2010; Борисова, 2017].

В современных осадках установлены хлорины и хлориновые комплексы меди, на более поздних стадиях преобразованности появляются порфирины: Cu-комплексы замещаются V и Ni (Рисунок 5.13) [Чернова, 1975; Галимов, Кодина, 1982; Борисова, Гладкий, Губина, 1991; Губина, 1999; Борисова, 2003; Борисова и др., 2010г; Борисова, 2017]. По данным рентгеноструктурного анализа АК современных осадков и торфов не имеют кристаллоподобной организации (нет чётко выраженных упорядочных гексогональных структур) [Борисова и др., 2010г], а представлены в основном аморфной массой [Борисова, 2003; Борисова, 2017].

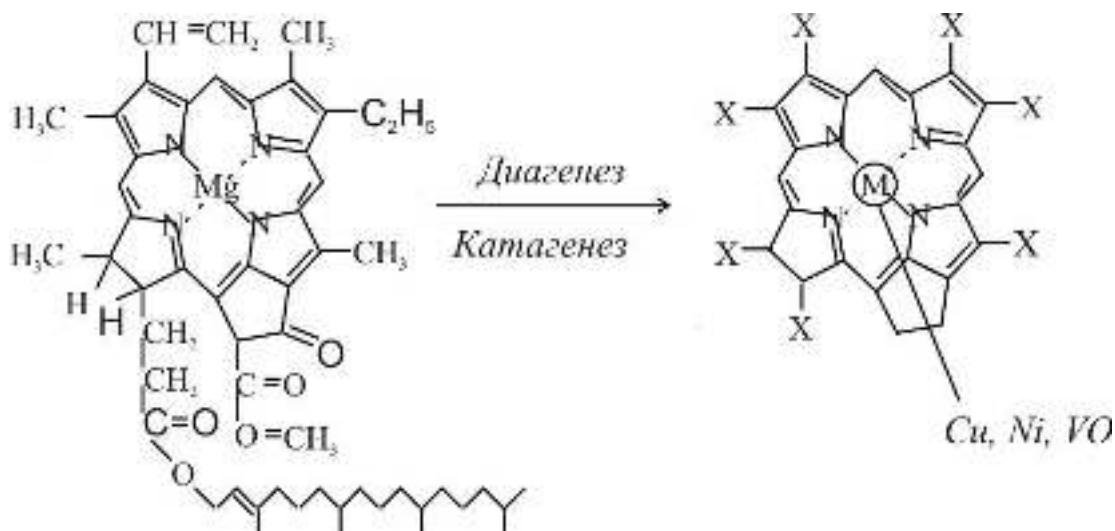


Рисунок 5.13 - Эволюция тетрапиррольных соединений в диагенезе и катагенезе.

Это подтверждается и данными электронной микроскопии АК современных осадков: на электронных снимках видно только начало зарождения асфальтеновых структур – «комковатая» структура, нитявидные тяжы (Рисунок 5.14), тогда как асфальтены ископаемых осадков под $10\,000\times$ увеличением подобны графиту [Конторович, Борисова, 1989; Борисова, 2009б; Борисова и др., 2010г; Борисова, 2017].

Из рентгенограмм можно рассчитать (весьма приближенно) только степень ароматичности АК торфов – она составляет 20%. Это согласуется с данными по степени ароматичности, полученными для АК торфов методами ЯМР- и ИК-спектроскопии [Borisova, Fomichev, 2011].

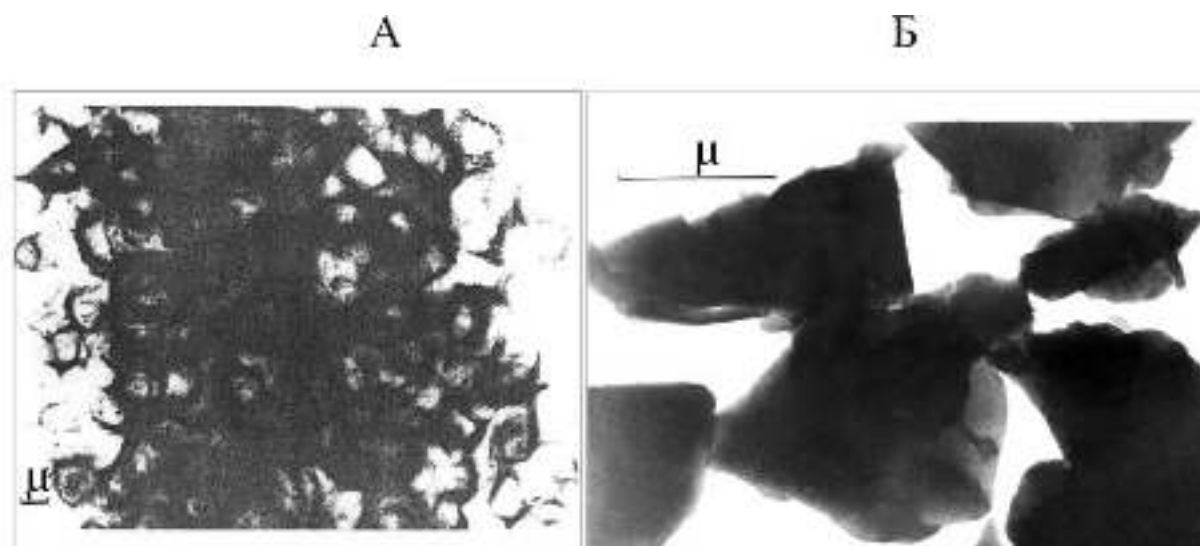


Рисунок 5.14 - Электронно-микроскопическое изображение структуры асфальтенов: А - на диагенетической стадии (неупорядочное строение); Б - ископаемых осадков (графитоподобное строение).

Интересным нам кажется обнаружение в АК современных осадков с помощью дифрактографии рефлексов, отвечающих гитиду – гидроокиси железа (FeOH). В исследованных АК органического вещества ископаемых осадков такие рефлексы отсутствуют. Кроме того, почти в каждом ЭПР-спектре исследованных образцов АК современных осадков и торфов присутствует очень широкий сигнал ($\Delta H=500\text{--}1000\text{э}$), приписать который можно комплексам, содержащим в виде центрального иона Fe^{+3} .

Всё это указывает на то, что на стадии диагенеза происходит формирование основных структурных черт асфальтенов: соотношение между алифатическими и ароматическими структурами в асфальтенах, степенью конденсированности их ароматических ядер, некоторые элементы макромолекулярной структуры [Борисова и др., 2010г; Борисова, 2017]. В процессе этого формирования в поведении гумусового и сапропелевого материала, по-видимому, проявляются аналогичные тенденции. Для образования асфальтенов обеих форм ОВ характерны полимер-конденсационные превращения: энергичное восстановление остатков организмов в сочетании с процессами диссоциации приводит к битуминизации ОВ [Веселовский, 1951] (Рисунок 5.15).

В осадках образуются ещё не собственно асфальтены, а лишь их предшественники – протоасфальтены – соединения менее конденсированные, с более

рыхлой структурой, большим содержанием гетероэлементов, с высоким генерационным потенциалом (40 – 60%) [Борисова, 2003; Борисова и др., 2010г; Борисова, 2017].

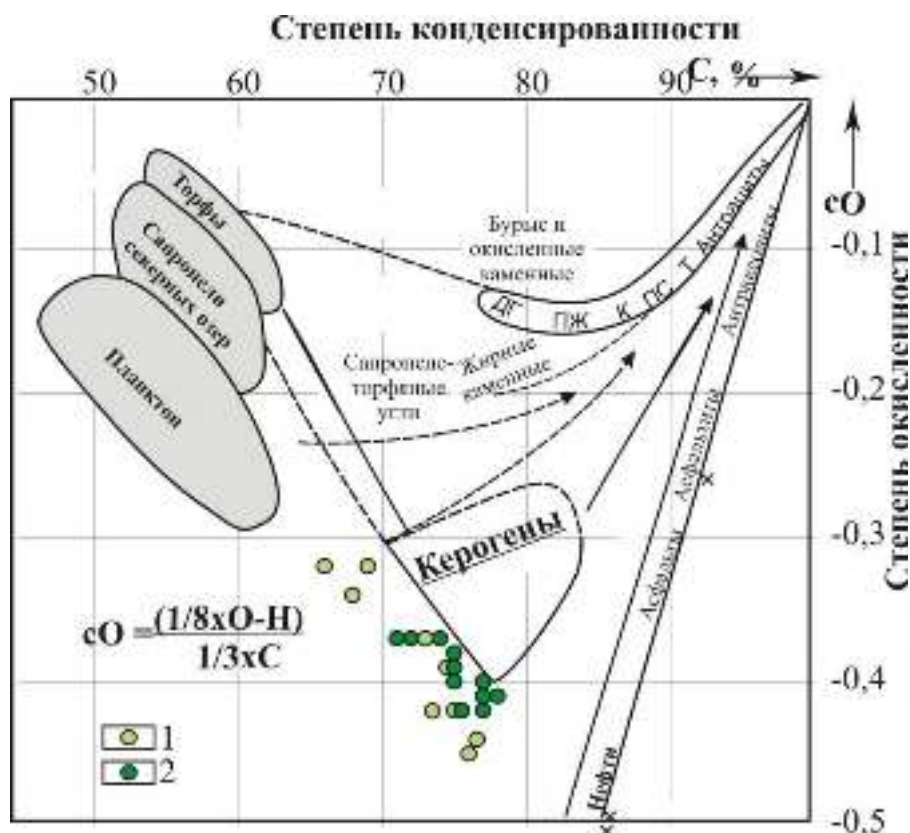


Рисунок 5.15 - Генетические ряды молекулярной ассоциации и окисления в координатах C - cO по В.С. Веселовскому (1951) с изменениями: асфальтены: 1 – современных озёрных осадков; 2 - торфов.

Весьма важно, что в настоящей работе объектом изучения были асфальтены и асфальтогеновые кислоты битумоидов современных осадков, взятых со дна высыхающих пресных и солёных озёр и торфов юга Западно-Сибирской гемисинеклизы. Исследования показали, что уже на стадии диагенеза состав и структура отдельных фракций асфальтеновых веществ изученного ОВ озёрных осадков и торфов несколько различаются. Эти различия в структуре в первую очередь отражают $C_{орг}$ и, конечно, разнообразие исходных продуктов. Кроме того, поскольку асфальтены – наиболее реакционноспособные компоненты ОВ, геохимическая обстановка накопления и начального преобразования ОВ откладывает свой отпечаток на их структуру и свойства [Борисова и др., 2010г]. По мере роста интенсивности окислительных процессов повышается содержание асфальтенов (см. таблицы 2.5, 2.7), определенные изменения наблюдаются и в их составе и структуре

(см. таблицы 5.6-5.13). При рассмотрении результатов исследования по зонам отбора определено, что в озёрах степной зоны содержание асфальтенов в среднем на битумоид ниже, чем в таёжной и лесостепной (где больше и $C_{орг}$) [Борисова, 2003; Борисова и др., 2010г; Борисова, 2017]. Состав и структура асфальтеновых компонентов на стадии диагенеза, по-видимому, также тесно связаны с составом осадка и глубиной отбора проб: с увеличением глубины отбора количество асфальтенов и асфальтогеновых кислот растёт, а спиртобензольных и бензольных смол падает. При этом в асфальтенах увеличивается содержание водорода, а кислорода – уменьшается (Таблица 5.15). Но изученная выборка слишком мала для однозначных выводов - для этого нужна статистика.

Таблица 5.15 - Содержание полярных фракций в битумоидах и элементный состав асфальтенов сапропелей

Зона отбора	Глубина отбора, м	$C_{орг}, \%$	Бензольные смолы	Спиртобензольные смолы	Асфальтены	Асфальтогеновые кислоты	Элементный состав асфальтенов, %			
							C	H	O	N+O+S
Степная	с поверхности	0,7	17,8	48,3	5,8	20,3	72,1	10,7	16,4	17,2
	0,1-0,3		16,6	28,1	13,8	32,3	75,6	12,4	11,7	14,4
Лесостепная	0,5-0,6	8,5	17,4	22,4	42,3	13,8	79,8	13,3	5,5	7,0
Таежная	с поверхности	5,9	14,6	33,9	15,5	32,7	77,3	12,9	8,0	9,8

Таким образом, в работе показано, что химическая и макромолекулярная структура асфальтенов формируется в протокатагенезе, различия в составе асфальтенов контролируются не только особенностями биохимии исходного живого вещества, но и средой в осадках в диагенезе [Борисова и др., 2010г; Borisova, Fomichev, 2011; Борисова, 2017].

5.2.2. Особенности состава и структуры смолисто-асфальтовых компонентов РОВ в мезокатагенезе

Важным аспектом изучения асфальтовых является и вопрос связи их содержания и структуры с эволюционным преобразованием ОВ с погружением осадка. Автор данной работы придерживается мнения (и это было наглядно продемонстрировано в главе 5.1), что состав и структура смол и асфальтовых определяется природой ОВ [Конторович, Данилова, Диндойн, 1973; Тиссо, Вельте, 1981; Конторович и др., 1974а; Богородская, Конторович, Ларичев, 2005; Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, 2004, 2010б, 2012, 2016], и в значительной степени сохраняется в процессе последующих превращений.

Для выявления характера зависимости содержания асфальтовых в битумоидах от исходного типа РОВ и степени катагенетической превращенности для изученных проб среднеюрского возраста совместно с В.Р. Лившицем было рассчитано уравнение регрессии [Борисова, 1989, 2004, 2012]:

$$A = 90,7 - [50,9 * R^a / (9,2 + (8,6 - R^a)) - (3,6 * (62,5 + L^2)) / ((L - 12,5)^2 - 62,5)], \quad (1)$$

где R^a – отражательная способность витринита; L – процентное содержание липоидных компонентов, определенное петрографическим методом.

Из полученной зависимости, во-первых, следует тот факт, что с увеличением аквагенной составляющей в битумоидах угленосных толщ содержание асфальтовых уменьшается. Как было показано ранее (см. таблицу 6.1), в среднем содержание асфальтовых в битумоидах террагенного типа выше по сравнению с битумоидами баженовской свиты. Во-вторых, с увеличением степени катагенетической преобразованности в среднем содержание асфальтовых как в битумоидах нижнесреднеюрских (уравнение 1), так и верхнеюрских отложений уменьшается. В целом же изменение содержания асфальтовых в зоне катагенеза носит сложный характер [Борисова, 1986, 2012]. Здесь накладывается несколько процессов: эмиграция, новообразование, и, наконец, деструкция асфальтовых (более подробно об этом пойдет речь в разделе 5.2.3) и переход их в нерастворимое органическое вещество [Конторович, Данилова, Диндойн, 1973; Борисова, 2008б]. Причём в зоне катагенеза преобразование террагенного и аквагенно-террагенного ОВ протекает

ступенчато. По мнению некоторых авторов [Конторович, Данилова, Диндойн, 1973; Колганова, Фомичев, Юдина, 1989; Борисова, 2008б], неравномерность процесса обусловлена чередованием ситуаций, при которых преобладающими становятся либо новообразование, либо эмиграция УВ. Приведенные данные в целом подтверждают выполненные ранее А.Э.Конторовичем и др. [Конторович, Данилова, Диндойн, 1973] исследования для мезозойских и палеозойских угленосных отложений юга Западной и Средней Сибири. Несколько отличается лишь положение пиков на шкале катагенеза, что связано, скорее всего, с различиями в составе ОВ исследуемых коллекций. Ибо, как было показано выше (см. уравнение 1), для ОВ смешанной генетической природы количественные и качественные характеристики битумоидов зависят от доли участия тех или иных компонентов ОВ. Следствием изменчивости компонентного состава ОВ [Корчагина, Четверикова, 1976] является наложение разных закономерностей при его преобразовании и надежность фиксации, например, главной зоны нефтеобразования (ГЗН) в разрезе. Исходя из данных по распределению асфальтенов битумоидов угленосных толщ и баженовской свиты, можно предположительно говорить о том, что для достижения ГЗН террагенным и аквагенно-террагенным ОВ потребуются более жёсткие термобарические условия, чем аквагенного [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, 1989, 2008б].

Проведённые автором детальные исследования состава и структуры асфальтенов РОВ различной генетической природы в зоне катагенеза позволяют наметить эволюционную линию преобразования асфальтенов в зависимости от глубины погружения осадка. На рисунке 5.16 показано, как на этапах среднего мезокатагенеза изменяется элементный состав асфальтенов: с увеличением степени катагенетической преобразованности в асфальтенах разной генетической природы симбатно растёт содержание углерода при одновременном снижении концентрации водорода и гетероатомов, в частности, кислорода [Борисова, 2004, 2010б]. Соответственно, с глубиной погружения снижается и атомное соотношение Н/С (см.

таблицу 5.1). Спектроскопия ЯМР, дифференцируя различные типы связей водорода и углерода в зависимости от электронного окружения, позволяет выявить модификации, которым подвергались молекулы в процессе погружения РОВ.

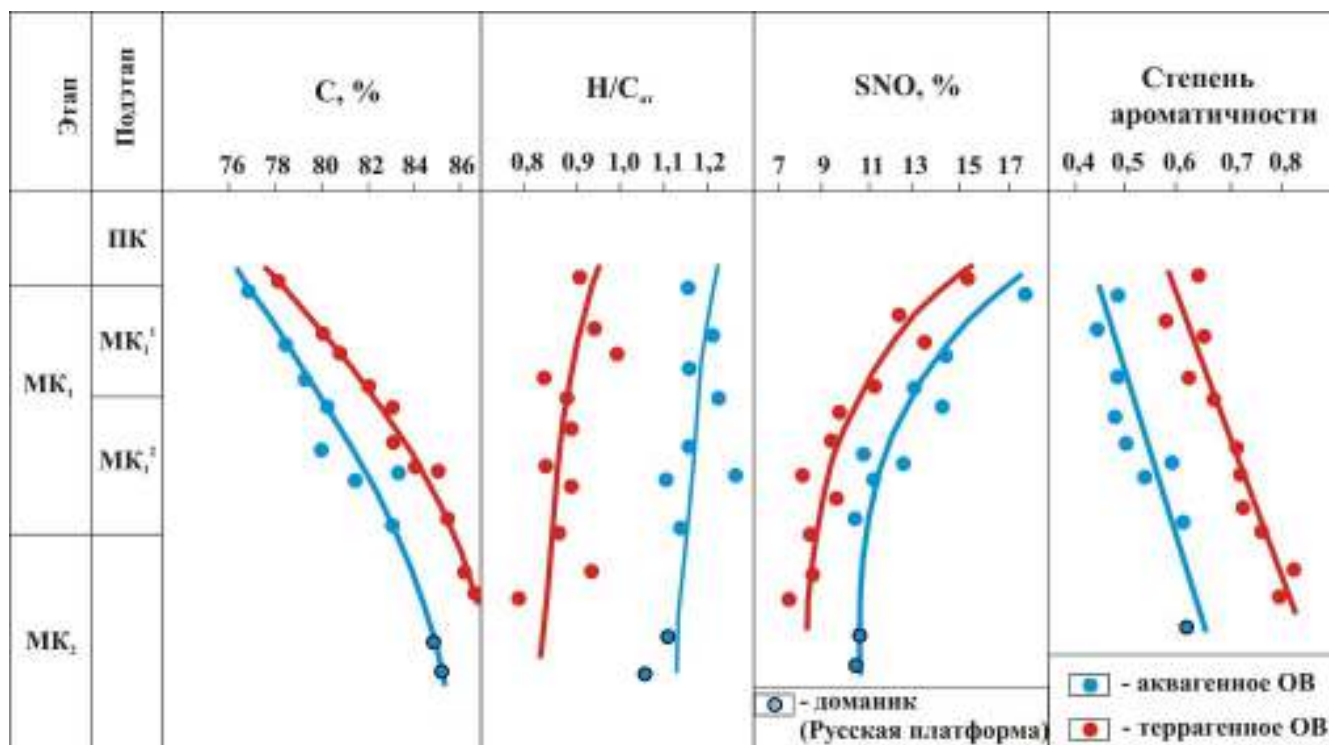


Рисунок 5.16 - Изменение состава и структурных особенностей асфальтенов (по усредненным данным) битумоидов из отложений с аквагенным и террагенным типами ОВ в зависимости от максимальной глубины погружения.

С увеличением степени катагенетической преобразованности органического вещества растёт карбонизация асфальтенов: увеличивается количество атомов углерода в ароматических структурах, растёт их степень конденсации (см. таблицу 5.2) [Борисова, 2010б]. При этом с глубиной погружения уменьшается количество насыщенных структур, алкановые заместители становятся короче, а число незамещённых атомов углерода увеличивается. Причём для асфальтенов из РОВ различного генетического типа практически для всех параметров (на всех графиках рисунка 5.16) наблюдается параллельный ход кривых [Борисова, Конторович, 1991; Борисова, 1986, 1989, 2004, 2012].

Данные ИК-спектроскопии об изменении в составе асфальтенов с ростом катагенеза дополняют полученные результаты. Действительно, с увеличением степени катагенетической преобразованности ОВ увеличивается интенсивность полос, ответственных за С-С и С-Н связи, а также появляется выступ на полосе 1500

см^{-1} , обусловленный двойными сопряженными связями, и полоса 660 см^{-1} , характерная для конденсированных ароматических колец. Наблюдаемые на ИК-спектрах асфальтенов битумоидов в начале мезокатагенеза довольно интенсивные полосы поглощения метильных и метиленовых групп ($1380, 1460, 2859, 2870, 2925, 2957 \text{ см}^{-1}$) существенно убывают с глубиной погружения осадков. При уменьшении кислорода в целом происходит его перераспределение: уменьшается содержание кислорода в гидроксильных группах (3400 см^{-1}) и увеличивается – в сложноэфирных группировках, в основном ароматического строения (1740 см^{-1}). Кроме того, интенсивность полосы 1660 см^{-1} , приписываемая колебаниям $\text{C}=\text{O}$ амидов и кетонов, с увеличением степени катагенетической преобразованности ОВ уменьшается [Борисова, 1989, 2004, 2012].

Наблюдаются изменения и в изотопном составе углерода: с увеличением степени катагенеза асфальтены становятся изотопно тяжелее (см. таблицу 5.1) [Борисова, Конторович, 1991; Борисова, 1986, 1989, 2004, 2012].

Эволюция асфальтенов с глубиной погружения осадков происходит и на макромолекулярном уровне. С помощью рентгеноструктурного анализа удалось установить, что в зоне катагенеза растёт графитизация асфальтенов, выражающаяся в росте графитоподобных пачек, увеличении числа слоёв и уменьшении расстояния между ними [Борисова, Конторович, 1991; Борисова, 1986, 1989, 2004, 2012]. Метод дериватографии подтверждает происходящие в катагенезе процессы изменения структуры асфальтенов. При температуре $200\text{--}300^\circ\text{C}$ происходит переход асфальтенов в пластическое состояние, а термодеструкция асфальтенов наблюдается при температуре выше 300°C : начинается расслаивание структурных блоков с газовыделением, разрыв слабых связей по отношению к ароматическому кольцу. При температурах выше 400°C протекает процесс полной деструкции асфальтенов с образованием кокса [Борисова, Конторович, 1991; Борисова, 1986, 1989, 2004, 2012]. Причём, чем выше степень ароматичности асфальтенов, тем выше термостабильность асфальтенов. С увеличением степени катагенетической преобразованности органического вещества в асфальтенах присутствует всё меньше алифатических заместителей, становится выше степень карбонизации и,

соответственно, температура начала термодеструкции [Борисова, 2004, 2008б, 2010б, 2012].

Таким образом:

1. Проведённые детальные исследования состава и структуры асфальтенов битумоидов различного генетического типа в зоне катагенеза позволяют наблюдать эволюционные состояния, через которые проходят углеводородные компоненты в процессе термической деградации ОВ, сопровождающей погружение осадка [Борисова, 2004, 2012]. .

2. Симбатный ход изменения параметров асфальтенов ОВ различного генетического типа с глубиной погружения позволил построить как для преимущественно аквагенного ОВ, так и для преимущественно террагенного ОВ шкалу катагенеза (Таблица 5.16) [Борисова, Конторович, 1991; Борисова, 1989, 2004, 2012]. Шкалы, составленные по результатам элементного анализа (Н/Сат) и данным об ароматичности асфальтенов, хорошо коррелируют со шкалами катагенеза, установленными петрографическими и химическими методами Л.И.Богородской, А.Э.Конторовичем, П.А.Трушковым и др. [Конторович, Парпарова, Трушков, 1967; Богородская, Конторович, Ларичев, 2005].

3. В ходе катагенеза асфальтены, подвергаясь термодеструкции, с одной стороны, карбонизируются и переходят в нерастворимое органическое вещество, а с другой – могут способствовать росту углеводородных составляющих битумоидов [Борисова, 1989, 2004, 2010б, 2012].

4. В случае смешанного органического вещества процентное содержание липоидных компонентов в террагенном ОВ подсчитывается из выведенного уравнения регрессии (1).

Таким образом, в ходе катагенеза состав асфальтенов РОВ претерпевает направленные изменения, подобные изменениям, которые установлены для дебитуминизированного ОВ соответствующей генетической группы [Борисова, 2010б; Конторович и др., 1974а; Корчагина, Четверикова, 1976; Конторович, Богородская, Голышев, 1984; Борисова, Конторович, 1991; Борисова, 2004, 2012].

Таблица 5.16 - Шкала катагенетической преобразованности ОВ осадочных пород юрских отложений по данным изучения асфальтенов (для центральной части Западно - Сибирской плиты)

Этапы катагенеза	R^0 , %	Аквагенное РОВ		Террагенное РОВ	
		(Н/С) _{ат} (элементный анализ)	тепень ароматичности (ЯМР-спектроскопия)	(Н/С) _{ат} (элементный анализ)	степень ароматичности (ЯМР-спектроскопия)
МК ₁ ¹	0,45-0,60	1,20-1,32	0,45-0,50	0,95-1,00	0,62-0,65
МК ₁ ²	0,60-0,85	1,06-1,20	0,50-0,59	0,83-0,95	0,65-0,73
МК ₂	0,85-1,15	1,03-1,06	0,59-0,62	0,75-0,83	0,73-0,79

Значит, в ходе катагенеза асфальтены являются, подобно керогену, источником новообразующихся УВ молекул, а также, видимо, воды и диоксида углерода. В структуре самих асфальтенов увеличивается концентрация углерода и уменьшается водорода и особенно гетероэлементов, одновременно растёт ароматичность и степень конденсированности арилов, уменьшается роль алкильных и циклоалкильных углеводородных остатков, образующих по отношению к полиароматическому ядру периферию молекулы (см. таблицы 5.1, 5.2, рисунок 5.16) [Борисова, 1989, 2004, 2010б, 2012].

В апокатагенезе при дальнейшем каталитическом крекинге от молекул асфальтенов откалываются углеводородные остатки, а оставшиеся их части полимеризуются во все более высокомолекулярные и конденсированные блоки, которые, в конечном счёте, теряют способность растворяться в органических растворителях, и превращаются, собственно, в кероген [Конторович, Данилова, Диндойн, 1973; Успенский, Радченко, 1964; Тиссо, Вельте, 1981; Конторович и др., 1988б; Конторович, Борисова, 1994; Борисова, 2004, 2008б, 2010б]. Подробно поведение асфальтенов РОВ в апокатагенезе будет рассмотрено в разделе 5.2.3.

Полученные автором данные показывают, что и смолы, подобно асфальтенам, наследуют генетическую природу исходного живого вещества и условий его fossilization [Борисова, 2010б]. Однако, чёткой зависимости состава смол от степени катагенетической превращенности ОВ в изученной выборке смол из ОВ преимущественно морской и, особенно, преимущественно континентальной природы, не фиксируется (Рисунок 5.17) [Борисова, 2008б, 2010б, 2012]. С ростом катагенеза в смолах аквагенного ОВ наблюдается некоторая тенденция уменьшения концентрации водорода и, соответственно, атомного отношения (Н/С). При этом изотопный состав углерода меняется от $(-31,5)$ до $(-29,4)$ ‰ (см. таблицу 5.4).

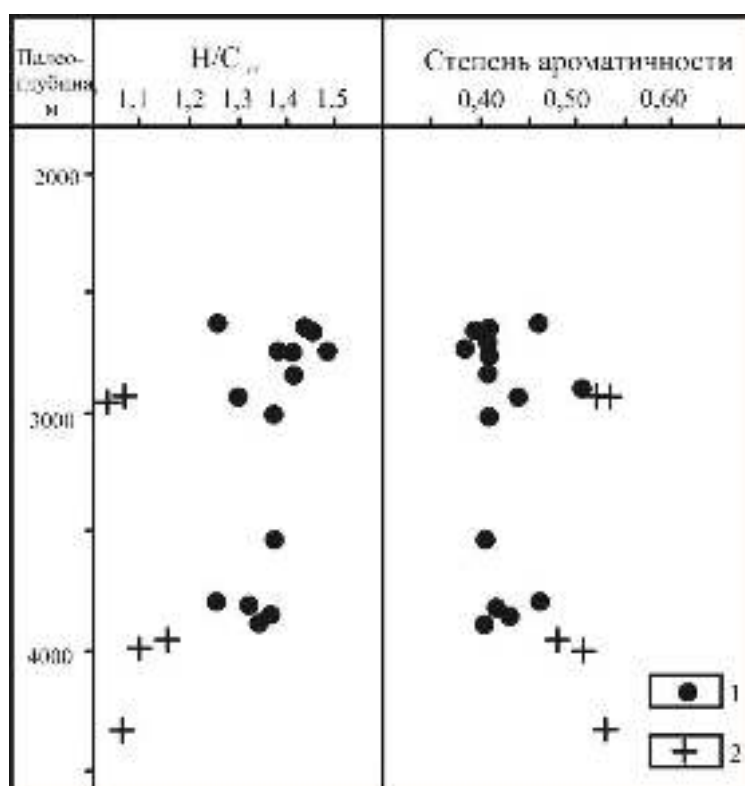


Рисунок 5.17 – Изменение основных параметров смол битумоидов с аквагенным (1) и террагенным (2) типом ОВ в зависимости от максимальной глубины погружения.

В структуре смол аквагенного ОВ в мезокатагенезе преобладают алифатические структуры, с увеличением степени катагенетической преобразованности количество ароматического углерода в смолах аквагенного ОВ растёт. При этом растёт и доля конденсированных ароматических структур. Периферия ароматических структур смол с увеличением катагенеза упрощается: степень замещения уменьшается: содержание углерода в метиленовых и метинных группах уменьшается (см. таблицу 4.21).

Для смол террагенного ОВ, возможно из-за непредставительной выборки, изменений в составе и структуре в мезокатагенезе не наблюдается (см. рисунок 5.17) [Борисова, 2004, 2008б, 2012]. Происходит лишь перераспределение внутри смол: на этапах среднего мезокатагенеза с увеличением катагенетической степени преобразованности ОВ несколько возрастает содержание бензольных и убывает содержание спиртобензольных смол. При этом бензольные смолы карбонизируются, а спиртобензольные наоборот – становятся более алифатическими и кислыми. На более высоких стадиях преобразования ОВ (в апокатагенезе) происходит "перекачка" между смолами и нафтоароматической фракцией [Конторович и др., 1988б, 1995в, 2002; Борисова, 2008б, 2012]. Более детальное исследование характера изменения состава и структуры смол РОВ в апокатагенезе будет рассмотрено в следующем разделе 5.2.3.

Таким образом, проведенное в работе сравнительное изучение состава и структуры асфальтенов и смол РОВ различного генезиса и поведения их в катагенезе позволило рекомендовать параметры гетероциклических компонентов в качестве недорогого и экспрессного средства для диагностики нефтематеринских толщ: определении типа и степени катагенетической превращенности [Борисова, 2010б и др.]. На рисунке 5.18 показана эффективность использования описанных выше параметров [Борисова, 2004, 2010б, 2012; Kontorovich, Borisova, 2013].

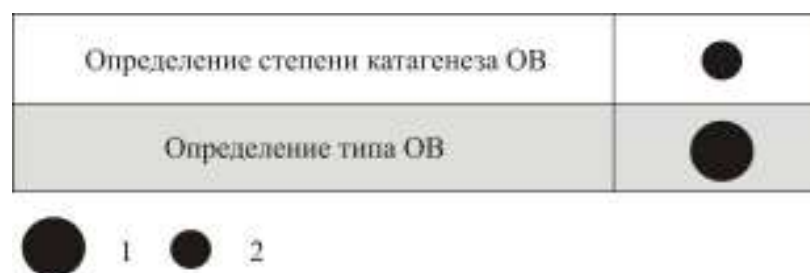


Рисунок 5.18 - Применение исследований асфальтенов для диагностики нефтематеринских толщ. Эффективность использования асфальтенов: 1 - высокая, 2 - умеренная.

5.2.3. Особенности состава и структуры смолисто-асфальтеновых компонентов РОВ в апокатагенезе (на примере Тюменской сверхглубокой скважины)

Тюменская сверхглубокая скважина (СГ-6), расположенная на севере Западной Сибири, является одной из самых глубоких скважин в Сибири, вскрывших

непрерывный разрез мезозойско-кайнозойского чехла [Сурков и др., 1993]. Это дает в руки исследователей уникальные возможности для изучения органического вещества в условиях мезо- и апокатагенеза, и уточнения оценки перспектив нефтегазоносности глубокозалегающих горизонтов осадочного чехла [Конторович и др., 1995в; Конторович и др., 2002; Борисова, 2008б, 2012].

Мощность осадочных отложений мезозойско-кайнозойского чехла составляет 6490 м. В работе детально изучены терригенные отложения юры и триаса. Отложения юры мощностью 1805 м присутствуют в полном объеме и подразделяются на 7 свит [Диковский, Седых, 1996; Ехлаков, Угрюмов, 1996 и др.]: баженовская (3783-3844 м), георгиевская (3844-3853 м), васюганская (3853-3982 м), тюменская (3982-4711 м), котухтинская (4711-5320 м), ягельная (5320-5430 м), береговая (5430-5607 м). Юрские отложения подстилаются осадочными толщами триаса, которые подразделяются на 4 свиты: витютинская (5607-5767 м), варенга-яхинская (5767-6012 м), пурская (6012-6422 м), красноселькупская (6422-6504 м). Ниже вскрыты вулканогенные и вулканогенно-осадочные образования триаса и верхнего палеозоя.

Ранее комплексом геохимических методов [Конторович и др., 1995в; Конторович и др., 2002] было установлено, что верхнеюрские отложения Тюменской СГС-6, с аквагенным типом органического вещества и умеренным уровнем его зрелости (R_{vt}^0 - 0.8-0.9%), ещё не вышли из главной зоны нефтеобразования, и в них может происходить генерация лёгких жидких и газообразных углеводородов. Нижнесреднеюрские толщи с террагенным типом ОВ находятся на стадии интенсивного газообразования (R_{vt}^0 - 1.15-2.1%).

Органическое вещество триаса достигло апокатагенеза и почти полностью исчерпало свой нефтегенерационный потенциал [Конторович и др., 1995в; Конторович и др., 2002; Борисова, 2008б, 2010б, 2012].

Представляет большой научный интерес проследить изменение состава и структуры гетероциклических компонентов (смола и асфальтенов) рассеянного органического вещества в мезо- и апокатагенезе.

С этой целью в работе исследовались четыре фракции гетероатомных компонентов битумоидов: асфальтены, асфальтогеновые кислоты, бензольные и спиртобензольные смолы.

Изучение изменения состава и структуры смолисто-асфальтеновых компонентов (САК) в мезо- и апокатагенезе независимо проводилось сотрудниками СНИИГГиМСа И.Д. Поляковой и Г.Ч. Борукаевым [Полякова, Борукаев, 1996], правда, ими изучались лишь асфальтены и смолы без деления на более дробные фракции: асфальтогеновые кислоты и асфальтены, бензольные и спиртобензольные смолы. Менее детальные исследования для некоторых компонентов САК РОВ других районов приведены в работах [Габинет М., Габинет Л., 1988; Файзуллина, Жукова, Соловьева, 1992; Силина и др., 1974, 1992].

Ранее при участии автора [Конторович, Борисова, 1994; Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, 2004] было изучено содержание и структурные особенности смолисто-асфальтеновых компонентов РОВ различной природы на этапах среднего мезокатагенеза, на этапах восходящей ветви нефтегазообразования. Полученные данные для больших глубин отражают, собственно, закономерности нисходящей ветви процесса, протекающего замедленно и импульсивно. Об этом свидетельствуют пики на кривых содержания САК и их состава, что возможно характеризует всплески генерации и деструкции ОВ в конце мезо- и в апокатагенезе [Борисова, 2008б, 2012]. На рисунке 5.19 показан групповой состав битумоидов юрско- триасовых отложений Тюменской сверхглубокой скважины СГ-6 [Конторович и др., 2002].

Как известно, наиболее интенсивно нефтеобразование протекает в верхнеюрских породах (особенно баженовской свите) содержащих ОВ преимущественно сапропелевого типа на градациях МК₂. Эта часть разреза выделяется максимальными концентрациями битумоидов и их специфическим составом: гетероатомные фракции составляют около половины, а содержание асфальтенов не превышает 10 %.

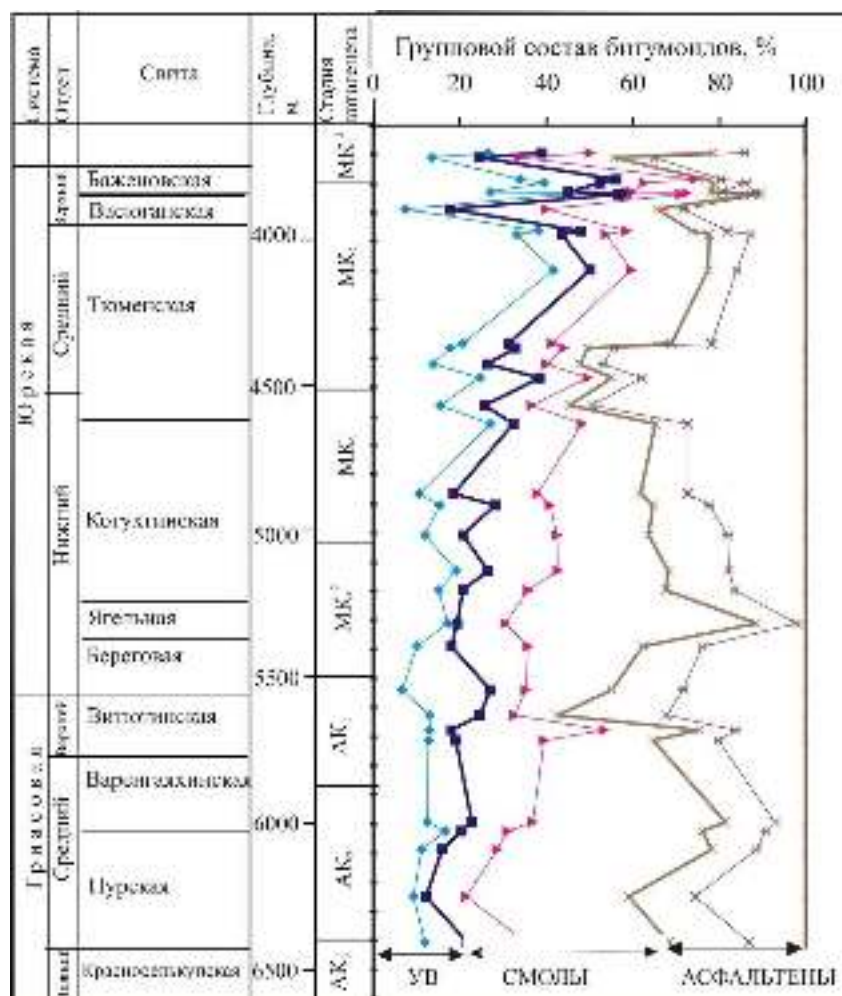


Рисунок 5.19 - Групповой состав битумоидов юрско-триасовых отложений Тюменской скважины СГ-6 [Конторович и др., 2002].

Ниже по разрезу распространено ОВ гумусового и смешанного типа. В органическом веществе многих глинистых пачек нижней-средней юры и верхнего-среднего триаса значительный вклад сапропелевой составляющей существенно усиливает нефтематеринские возможности этих отложений [Конторович и др., 1995в; Конторович и др., 2002; Борисова, 2008б, 2012]. Содержание смолисто-асфальтовых компонентов в этой части разреза превышает содержание УВ. Преимущество в их смеси остается за смолами. Характер содержания последних в битумоидах РОВ по разрезу крайне неравномерный, но в среднем просматривается тенденция их нарастания с глубиной (от 35 до 55 %). В общей массе смол бензольные их разности имеют подчиненное значение. В битумоидах террагенного ОВ градаций $МК_2$ - $МК_3^1$ их концентрация изменяется незначительно, составляя 10-15 %. Вниз по разрезу наблюдается тенденция к некоторому росту концентраций бензольных смол (в среднем до 21 % в отложениях верхнего триаса) [Конторович

и др., 1995в; Конторович и др., 2002; Борисова, 2008б, 2012]. Спиртобензольные смолы в битумоидах террагенного ОВ ведут себя более контрастно. Значительным их содержанием характеризуются битумоиды нижней юры и, особенно, триаса (28 и 40 %, соответственно). Несколько обеднены спиртобензольными смолами битумоиды средней юры (в среднем 12 %) [Борисова, 2008б, 2012].

Во всем интервале разреза в смеси асфальтовых компонентов преимущество остается за асфальтенами. Содержание асфальтогеновых кислот в битумоидах с небольшими флуктуациями незначительно нарастает вниз по разрезу. И в среднем их концентрация составляет 7-15 %. Кривая распределения асфальтенов в зоне мезо- и апокатагенеза осложнена рядом минимумов и максимумов. Наиболее значительные максимумы их концентрации зафиксированы в битумоидах средней юры (36 %), второй, менее значительный (23 %) – в битумоидах верхнего отдела триаса. Близко к этому (25 %) значение асфальтенов в РОВ отложений нижнего мела. В битумоидах террагенного ОВ на грациях АК их концентрация уменьшается в среднем до 4 % [Конторович и др., 1995в; Конторович и др., 2002; Борисова, 2008б, 2012].

Таким образом, неравномерный характер содержаний в битумоидах РОВ в разрезе юрских и триасовых отложений в суммарной фракции асфальтовых компонентов определяют асфальтены, а в сумме смол спиртобензольные их разности [Борисова, 2008б].

Исследование состава и структуры САК битумоидов Тюменской СГ-6 проводилось по разработанной ранее схеме изучения гетероциклических компонентов нефтей и РОВ [Конторович, Борисова, 1994; Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б]. Оно предусматривает анализ бензольных смол, спиртобензольных смол, асфальтогеновых кислот и асфальтенов широким комплексом физических и физико-химических методов: элементный анализ, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, электронный парамагнитный резонанс, масс-спектрометрическое определение изотопного состава углерода.

Аналитическим путем было определено содержание углерода, водорода, азота, сера и кислород вычислен по разности. В таблицах 5.17-5.20 приведены

усредненные данные элементного состава изученных фракций смолистых и асфальтеновых компонентов по свитам. Важным геохимическим параметром состава и структуры САК является приведенный в этих же таблицах параметр $H/C_{ат}$ – атомное отношение водорода и углерода.

Таблица 5.17 - Элементный и изотопный составы асфальтенов битумоидов Тюменской СГ-6 (средние данные по свитам)

Градация ка- тагенеза	Возраст	Свита	Глубина, м	Элементный состав, %				H/C _{ат}	δ ¹³ C, ‰
				C	H	N	Σ NOS		
МК ₂	K ₁	мегион- ская	3696- 3783	<u>81,68-82,95</u> 82,32 (2)	<u>5,97-6,65</u> 6,31(2)	<u>1,32-1,50</u> 1,41(2)	<u>11,08- 11,67</u> 11,38(2)	<u>0,86-0,98</u> 0,92(2)	<u>(-25,7)-(-29,5)</u> 27,6(2)
	J ₃	баженов- ская	3783- 3844	<u>79,99-86,14</u> 84,00(5)	<u>6,47-7,55</u> 7,16(5)	<u>1,38-1,76</u> 1,53(5)	<u>6,57-10,68</u> 8,27(5)	<u>0,97-1- 08</u> 1,02(5)	<u>(-30,3)-(-31,6)</u> 30,9(5)
		васюганская	3853- 3982	<u>77,82-84,58</u> 81,52(3)	<u>5,71-6- 08</u> 5,91(3)	<u>0,94-1,12</u> 1,01(3)	<u>9,71-16-24</u> 12,57(3)	<u>0,81-0,91</u> 0,86(3)	-24,6
Средние по верхней юре				<u>77,82-86,14</u> 83,07(8)	<u>5,71-7,55</u> 6,69(8)	<u>0,94-1,76</u> 1,33(8)	<u>6,57-10,68</u> 9,88(8)	<u>0,81-1,08</u> 0,96(8)	<u>(-24,6)-(-31,6)</u> 29,9(6)
МК ₂	J ₂	тюменская	3982- 4711	84,19(1)	5,81(1)	0,87(1)	10,00(1)	0,83(1)	<u>(-25,7)-(-26,7)</u> 26,1(6)
МК ₃ ¹⁻²	J ₁	котух- тинская	4711- 5320	<u>71,28-84,41</u> 77,56(7)	<u>5,46-6,45</u> 6,00(7)	<u>0,10-0,73</u> 0,40(7)	<u>9,26-23,12</u> 16,44	<u>0,80-1,03</u> 0,94(7)	<u>(-25,0)-(-25,8)</u> 25,3(3)
МК ₃ ²		ягельная	5320- 5430	84,42(1)	5,79(1)	0,12(1)	11,79(1)	0,84(1)	-24,9
МК ₃ ²		бере- говая	5430- 5607	80,79(1)	5,61(1)	0,32(1)	19,21(1)	0,83(1)	
Средние по нижнесредней юре				<u>71,28-84,41</u> 78,46(9)	<u>5,46-6,45</u> 5,94(9)	<u>0,10-0,73</u> 0,36(9)	<u>9,26-23,42</u> 16,23(9)	<u>0,80-1,03</u> 0,91(9)	<u>(-24,9)-(-25,2)</u> 25,0(3)
АК ₁	T ₃	ви- тютин-	5607- 5767	<u>61,81-79,70</u> 72,65(3)	<u>5,33-7,00</u> 6,41(3)	<u>0,10-0,59</u> 0,27(3)	<u>14,97- 29,19</u> 20,54(3)	<u>0,80-1,32</u> 1,03(3)	25,2(1)
АК ₁₋₂	T ₂	варен- га-	5767- 6012	72,01	5,65	0,21	22,34	0,94	
АК ₂₋₃		пурская	6012- 6422	<u>58,3-73,65</u> 63,9(3)	<u>7,05-7,55</u> 7,27(3)	<u>0,11-0,23</u> 0,15(3)	<u>19,15- 34,65</u> 26,44(3)	<u>1,17-1,35</u> 1,32(3)	(-22,6)
Средние по триасу				<u>58,30-79,70</u> 69,83(7)	<u>5,33-7,87</u> 6,67(7)	<u>0,10-0,59</u> 0,21(7)	<u>3,88-34,65</u> 23,33(7)	<u>0,80-1,45</u> 1,14(7)	<u>(-22,6)-(-25,5)</u> 24,3(3)

Таблица 5.18 - Элементный и изотопный состав асфальтогеновых кислот битумоидов Тюменской СГ-6 (средние данные по свитам)

Градация катаге- неза	Возраст	Свита	Глубина, м	Элементный состав, %				H/C _{ар}	δ ¹³ C, ‰
				C	H	N	Σ NOS		
МК ₂	K ₁	мети- онская	3696- 3783	<u>73,17-76,68</u> 74,93(2)	<u>6,63-7,24</u> 6,94(2)	<u>1,63-2,04</u> 1,84(2)	<u>16,68-19,59</u> 18,13(2)	<u>1,04-1,19</u> 1,12(2)	-
	J ₃	баже- нов-	3783- 3844	<u>60,30-75,38</u> 69,6(3)	<u>6,54-6,87</u> 6,70(3)	<u>2,21-2,83</u> 2,47(3)	<u>17,75-33,19</u> 23,70(3)	<u>1,09-1,30</u> 1,16(3)	-30,2
		ва- сюган-	3853- 3982	<u>59,50-73,31</u> 66,41(2)	<u>6,27-7,13</u> 6,68(2)	<u>1,64-2,06</u> 1,89(2)	<u>19,56-34,23</u> 26,91(2)	<u>1,17-1,26</u> 1,21(2)	
Средние по верхней юре				<u>55,30-75,38</u> 66,15(6)	<u>6,54-7,13</u> 6,69(6)	<u>1,64-2,83</u> 2,08(6)	<u>17,75-42,77</u> 27,16(6)	<u>1,09-1,26</u> 1,21(6)	-
МК ₂	J ₂	тю- мен-	3982- 4711	80,10(1)	6,42(1)	1,36(1)	13,48(1)	0,96(1)	<u>(-25,0)-(-25,5)</u> 25,2(3)
МК ₃ ^{1- 2}	J ₁	котух- тинская	4711- 5320	<u>51,10-69,51</u> 60,25(8)	<u>5,98-9,18</u> 7,66(8)	<u>0,67-3,55</u> 1,61(8)	<u>22,46-52,28</u> 32,36(8)	<u>1,10-1,80</u> 1,55(8)	-
МК ₃ ²		ягель ная	5320- 5430	66,73(1)	6,34(1)	1,11(1)	26,93(1)	1,14(1)	
МК ₃ ²		бере- говая	5430- 5607	61,25(1)	9,18(1)	1,15(1)	29,57(1)	1,80(1)	
Средние по нижнесред- ней юре				<u>41,50-69,51</u> 61,00(10)	<u>5,98-9,18</u> 7,68(10)	<u>0,67-3,55</u> 1,52(10)	<u>22,46-52,28</u> 31,54(10)	<u>1,10-1,80</u> 1,53(10)	-
АК ₁	T ₃	витютин- ская	5607- 5767	<u>57,76-72,54</u> 67,14(3)	<u>7,05-7,84</u> 7,57(3)	<u>0,16-0,52</u> 0,38(3)	<u>21,83-34,40</u> 27,90(3)	<u>1,19-1,63</u> 1,37(3)	
АК ₁₋₂	T ₂	варенга- яхинская	5767- 6012	63,25	7,08	1,96	29,67	1,34	
АК ₂₋₃		пурская	6012- 6422	<u>65,07-67,67</u>	<u>8,15-8,56</u>	<u>0,65-1,4</u>	<u>24,18-26,37</u>	<u>1,45-1,58</u>	
				66,37(2)	8,36(2)	1,03(2)	25,28(2)	1,52(2)	
Средние по триасу				<u>43,79-72,54</u> 60,85(6)	<u>5,68-8,56</u> 7,40(8)	<u>0,16-3,47</u> 1,45(8)	<u>21,83-50,53</u> 32,73(8)	<u>1,19-1,85</u> 1,49(8)	-

Таблица 5.19 - Элементный и изотопный состав бензольных смол битумоидов Тюменской СГ-6 (средние данные по свитам)

Градации ката- генеза	Возраст	Свита	Глубина, м	Элементный состав, %				H/C _{ат}	δ ¹³ C, ‰
				C	H	N	Σ NOS		
МК ₂	K ₁	мегион- ская	3696- 3783	<u>83,97- 86,15</u> 85,06 (2)	<u>8,60-9,17</u> 8,67(2)	<u>0,35-0,38</u> 0,37(2)	<u>3,85-4,89</u> 4,37(2)	<u>1,17-1,28</u> 1,33(2)	<u>(-29,7(1))</u>
	J ₃	баже- новская	3783- 3844	<u>86,17- 88,14</u> 87,52(5)	<u>9,09-9,68</u> 9,48(5)	<u>0,56-0,91</u> 0,69(5)	<u>2,31-4,15</u> 3,00(5)	<u>1,24-1,35</u> 1,30(5)	<u>(-31,3)-(-31,7)</u> 31,5(5)
		ва- сюган- ская	3853- 3982	<u>81,52- 85,06</u> 84,70(3)	<u>8,66-8,97</u> 8,86(3)	<u>0,15-0,75</u> 0,36(3)	<u>6,05-9,54</u> 7,29(3)	<u>1,22-1,32</u> 1,25(3)	-26,6
Средние по верхней юре				<u>81,52- 88,14</u> 86,46(8)	<u>8,66-9,68</u> 9,25(8)	<u>0,15-0,91</u> 0,57(8)	<u>2,31-9,54</u> 4,61(8)	<u>1,17-1,35</u> 1,28(8)	<u>(-26,6)-(-31,7)</u> 30,7(6)
МК ₂	J ₂	тю- мен-	3982- 4711	85,76(1)	8,35(1)	0,22(1)	5,89(1)	1,17(1)	<u>(-26,0)-(-26,3)</u> 26,2(2)
МК ₃ ^{1- 2}	J ₁	котух- тинская	4711- 5320	<u>79,90- 87,66</u> 83,43(6)	<u>6,89-9,10</u> 8,41(6)	<u>0,10-1,11</u> 0,29(6)	<u>3,46-12,43</u> 8,19(6)	<u>1,00-1,33</u> 1,21(6)	не определено
МК ₃ ²		ягельная	5320- 5430	85,01(1)	7,85(1)	0,10(1)	7,14(1)	1,11(1)	не определено
МК ₃ ²		берего- вая	5430- 5607	67,58(1)	5,57(1)	0,20(1)	26,85(1)	0,99(1)	не определено
Средние по нижнесред- ней юре				<u>67,58- 87,66</u> 81,65(8)	<u>5,57-9,10</u> 7,98(8)	<u>0,10-1,11</u> 0,25(8)	<u>3,46-26,85</u> 11,02(8)	<u>0,99-1,58</u> 1,17(8)	
АК ₁	T ₃	ви- тютин-	5607- 5767	<u>76,45- 86,93</u> 82,10(3)	<u>6,31-9,04</u> 7,62(3)	<u>0,10-0,60</u> 0,29(3)	<u>5,56-14,51</u> 10,28(3)	<u>0,91-1,42</u> 1,12(3)	не определено
АК ₁₋₂	T ₂	варенга- яхинская	5767- 6012	84,77	8,4	0,1	6,83	1,19	не определено
АК ₂₋₃		пурская	6012- 6422	<u>79,95- 83,34</u> 81,67(3)	<u>8,05-9,30</u> 8,52(3)	<u>0,1</u> 0,1(3)	<u>7,36-11,84</u> 9,81(3)	<u>1,18-1,34</u> 1,25(3)	не определено
Средние по триасу				<u>76,45- 86,93</u> 82,30(7)	<u>6,31-9,30</u> 8,12(7)	<u>0,10-0,60</u> 0,18(7)	<u>5,56-14,51</u> 9,59(7)	<u>0,90-1,42</u> 1,11(7)	

Таблица 5.20 - Элементный и изотопный состав спиртобензольных смол битумоидов Тюменской СГ-6 (средние данные по свитам)

Градации ката- генеза	Возраст	Свита	Глубина, м	Элементный состав, %				Н/С _{ат}	δ ¹³ С, ‰
				С	Н	Н	Σ NOS		
МК ₂	К ₁	метигон- ская	3696- 3783	<u>78,49-79,04</u>	<u>8,60-9,17</u>	<u>0,77-0,84</u>	<u>11,79- 12,91</u>	<u>1,31-1,38</u>	не определено
				78,77 (2)	8,89(2)	0,81(2)	12,35(2)	1,35(2)	
	J ₃	баже- нов-	3783- 3844	<u>64,11-82,29</u>	<u>6,74-9,54</u>	<u>0,82-2,79</u>	<u>8,22-29,15</u>	<u>1,26-1,40</u>	<u>(-31,0)-(-32,0)</u> 31,5(5)
				77,65(5)	8,78(5)	1,32(5)	13,57(5)	1,35(5)	
		ва- скоган-	3853- 3982	<u>76,04-88,38</u>	<u>8,22-9,35</u>	<u>0,71-1,29</u>	<u>3,40-15,62</u>	<u>1,12-1,39</u>	31,3(1)
81,66(3)	8,64(3)			0,99(3)	9,70(3)	1,12(3)			
Средние по верхней юре				<u>64,11-88,38</u>	<u>6,74-9,54</u>	<u>0,71-2,79</u>	<u>3,40-29,15</u>	<u>1,12-1,40</u>	<u>(-31,0)-(-32,0)</u> 31,5(5)
				79,16(8)	8,73(8)	1,20(8)	12,12(8)	1,32(8)	
МК ₂	J ₂	тюмен- ская	3982- 4711	79,06(1)	8,47(1)	0,60(1)	12,47(1)	1,29(1)	25,7
МК ₃ ^{1- 2}	J ₁	котух- тинская	4711- 5320	<u>74,15-80,14</u>	<u>10,49-12,43</u>	<u>0,47-0,82</u>	<u>7,43-15,36</u>	<u>1,70-1,86</u>	не определено
МК ₃ ²		бере- говая	5430- 5607	77,15(2)	11,46(2)	0,65(2)	11,40(2)	1,78(2)	
Средние по нижнесред- ней юре				<u>61,85-80,14</u>	<u>8,83-12,43</u>	<u>0,47-3,43</u>	<u>7,43-29,32</u>	<u>1,70-1,86</u>	не определено
				72,05(3)	10,60(3)	1,57(3)	17,37(3)	1,78(3)	
АК ₁	T ₃	вигютин- ская	5607- 5767	62,43(1)	8,56(1)	1,40(1)	29,0(1)	1,65(1)	не определено
АК ₂₋₃	T ₂	пур- ская	6012- 6422	57,33(1)	8,51(1)	3,67(1)	34,16(1)	1,78(1)	не определено
Средние по триасу				59,88(2)	8,53(2)	2,54(2)	31,58(2)	1,72(2)	не определено

Результаты изучения САК методами ЯМР на протонах с использованием данных по элементному составу позволяют установить структуру их углеродного скелета (Таблицы 5.21-5.24). Для всех изученных фракций САК было определено содержание ароматических (С_{ар}) и алифатических (С_{ал}) структурных группировок и их типы. Расчитано также количество ароматического углерода, находящегося в узлах конденсации (С_{ар(конд)}) и степень конденсации К_к, равная отношению (С_{ар(конд)})/(С_{ар}).

Таблица 5.21 - Структурно-групповой состав асфальтенов битумоидов Тюменской СГ-6

Глубина, м	Литологическая характеристика породы	Возраст	Свита	Распределение углерода, %								Кал	Кзам	Кар	
				Алифатический углерод				Ароматический углерод							
				C _α	C _{βγ} CH ₃	C _{βγ} CH=CH ₂	C _{ал}	C _{снар}	C _{ар(п)}	C _{ар(к)}	C _{ар}				
3696	аргиллит	K ₁	мегионская	5,6	7,6	21,5	34,7	20,9	26,5	38,8	65,3	2,8	0,21	0,65	
3709				11,3	3,6	12,6	27,5	27,5	38,8	33,7	72,5	3,6	0,29	0,73	
3784		J ₃	баженовская	4,2	7,4	29,7	41,3	13,2	17,4	41,3	58,7	4,0	0,24	0,59	
3828				5,5	9,0	23,3	37,8	17,5	23,0	39,2	62,2	2,6	0,24	0,62	
3834				9,4	5,3	30,8	45,5	10,8	20,2	34,3	54,5	5,8	0,47	0,55	
3837				4,6	9,1	24,5	38,2	16,4	21,0	40,8	61,8	2,7	0,22	0,62	
3890	алевролит	васюганская	9,5	2,0	16,0	27,5	24,0	33,5	39,0	72,5	7,8	0,28	0,73		
3964	аргиллит		J ₂	тюменская	5,2	5,5	22,3	23,0	19,7	24,9	42,1	67,0	4,1	0,21	0,67
3976					7,3	4,7	15,8	27,8	26,8	34,1	38,1	72,2	3,3	0,21	0,72
4097		котухтинская	9,3	2,3	10,9	22,5	35,7	45,0	32,5	77,5	4,8	0,21	0,78		
4626			5,4	3,7	19,9	29,0	28,4	33,8	37,2	71,0	5,4	0,16	0,71		
4867			7,4	3,3	25,2	35,9	20,8	28,2	35,9	64,1	7,6	0,26	0,64		
4904			10,2	1,9	17,9	30,0	32,2	42,4	27,6	70,0	9,5	0,24	0,70		
5006	алевролит			6,9	4,8	21,8	33,5	30,2	37,1	29,4	66,5	4,5	0,19	0,66	
5382-5394	песчаник аргиллит	J ₁	ягельная	5,3	1,6	14,8	21,7	39,1	44,4	33,9	78,3	9,3	0,12	0,78	
5489-5557	аргиллит		береговая	9,5	3,1	20,7	33,3	23,7	33,2	33,5	66,7	6,7	0,28	0,67	
5624		T ₃	витюнинская	1,5	5,3	52,4	59,2	8,4	9,9	30,9	40,8	9,9	0,15	0,41	
5656-5700				2,9	1,8	17,7	22,4	33,4	36,3	41,3	77,6	9,7	0,08	0,78	
5992		T ₂	варенга-яхинская	3,1	3,4	20,4	26,9	37,9	40,1	33,0	73,1	6,0	0,08	0,73	
6072-6116			пурская	3,2	8,4	47,4	59,0	18,6	21,9	19,1	41,0	5,7	0,15	0,41	
6304-6410				1,7	5,0	34,6	41,3	29,6	31,3	27,4	58,7	7,0	0,05	0,59	

Таблица 5.22 - Структурно-групповой состав асфальтеногеновых кислот битумоидов Тюменской СГ-6

Глубина, м	Литологическая характеристика породы	Возраст	Свита	Распределение углерода, %								Кал	Кзам	Кар
				Алифатический углерод				Ароматический углерод						
				C ^a	C ^{βγ} CH ₃	C ^{βγ} CH=CH ₂	Cал	C _{наар}	Cар(п)	Cар(κ)	Cар			
3696	аргиллит	K ₁	меионская	4,2	8,0	33,1	45,3	28,0	32,2	22,7	54,7	3,6	0,13	0,55
3709				13,8	6,1	25,9	45,8	31,3	52,1	2,1	54,2	4,2	0,26	0,54
3784		J ₃	баженовская	6,3	6,6	24,0	36,9	12,2	18,5	44,6	63,1	3,6	0,34	0,63
3828				11,1	4,3	22,9	38,3	28,1	39,2	22,5	61,7	5,2	0,28	0,62
3964	аргиллит	J ₃	васюганская	13,1	7,3	25,5	45,9	26,9	40,0	14,1	54,1	3,5	0,33	0,54
3976				14,2	7,6	32,3	57,1	22,3	36,5	6,4	42,9	4,7	0,39	0,43
4097		J ₂	тюменская	3,8	3,8	19,8	27,4	37,7	41,5	31,1	72,6	5,2	0,09	0,73
4626				котухтинская	12,7	6,2	35,7	54,6	30,4	43,1	2,3	45,4	5,7	0,29
4904	J ₁	котухтинская	8,9		5,2	50,7	64,8	10,3	19,2	16,0	35,2	9,8	0,46	0,35
5006			алевролит	6,9	11,4	51,9	70,2	16,2	23,1	6,7	29,8	4,6	0,30	0,30
5382-5394	песчаник аргиллит	J ₁	ягельная	5,5	5,3	29,6	40,4	27,8	33,3	26,3	59,6	5,6	0,16	0,60
5489-5557	аргиллит		береговая	14,6	5,6	41,4	61,6	14,2	28,8	9,6	38,4	7,4	0,51	0,38
5624		T ₃	витонинская	4,6	8,7	60,9	74,2	5,9	10,5	15,3	25,8	7,0	0,44	0,26
5656-5700				5,0	6,1	31,3	42,2	28,2	33,2	24,4	57,6	5,2	0,15	0,58
5992		аргиллит	T ₂	варенга-яхинская	7,9	6,9	39,6	54,4	18,1	26,0	19,6	45,6	5,7	0,30
6072-6116	пурская			8,7	9,7	47,3	65,7	16,8	25,5	8,8	34,3	4,9	0,34	0,34
6304-6410	3,1			7,4	45,7	56,2	25,1	28,2	15,6	43,8	6,2	0,11	0,44	

Таблица 5.23 - Структурно-групповой состав бензольных смол битумоидов Тюменской СГ-6

Глубина, м	Литологическая характеристика породы	Возраст	Свита	Распределение углерода, %								Кал	Кзам	Кар
				Алифатический углерод				Ароматический углерод						
				C _α	C _{βγ} CH ₃	C _{βγ} CH=CH ₂	Сал	C _{снар}	Сар(п)	Сар(к)	Сар			
3696	аргиллит	K ₁	мегионская	4,3	9,9	36,7	50,9	15,5	19,8	29,3	49,1	3,7	0,22	0,49
3709				10,0	6,9	29,2	45,1	20,0	30,0	24,9	54,9	4,2	0,33	0,55
3784		J ₃	баженовская	9,5	13,1	23,6	46,2	18,6	28,1	25,7	53,8	1,8	0,34	0,53
3828				7,8	7,5	37,2	52,5	15,4	23,2	24,3	47,5	4,9	0,34	0,47
3834				13,2	9,4	35,0	57,6	10,7	23,9	18,5	42,4	3,7	0,55	0,42
3837				9,8	7,2	40,6	57,6	8,5	18,3	24,1	42,4	5,6	0,53	0,42
3890	алевролит	васюганская	10,1	16,7	35,0	61,8	19,8	29,9	8,4	38,2	2,1	0,34	0,38	
3964	7,4		8,0	30,6	46,0	21,9	29,3	24,7	54,0	3,8	0,25	0,54		
4097	аргиллит	J ₂	тюменская	8,5	6,8	28,0	43,3	23,5	32,0	24,7	56,7	4,1	0,27	0,57
4626				котухтинская	8,2	7,5	23,3	39,0	36,6	47,8	16,2	61,0	3,1	0,18
4867		9,3	6,0		32,5	47,8	23,5	32,8	19,4	52,2	5,4	0,23	0,52	
4904		8,5	5,0		31,4	44,9	20,3	28,8	26,3	55,1	6,3	0,29	0,55	
5006	алевролит	J ₁	котухтинская	6,1	8,4	37,1	51,6	21,8	27,9	20,5	48,4	4,4	0,22	0,48
5382-5394	ягельная			6,4	5,3	24,4	36,1	33,6	40,0	23,9	63,9	4,6	0,16	0,64
5489-5557	береговая			4,0	3,6	30,0	37,6	24,4	28,4	35,0	63,4	8,3	0,14	0,63
5624	аргиллит	T ₃	витонинская	1,5	4,8	25,7	32,0	28,4	29,9	38,1	68,0	5,3	0,05	0,68
5717-5719				4,2	4,9	43,4	52,5	37,6	41,8	5,7	47,5	8,9	0,10	0,48
5992		T ₂	варенга-яхинская	3,4	7,0	29,6	40,0	31,9	35,3	24,7	60,0	4,2	0,10	0,60
6304-6410	пурская		6,8	5,8	27,9	40,5	31,4	38,2	21,3	59,5	4,8	0,18	0,60	

Таблица 5.24 - Структурно-групповой состав спиртобензольных смол битумоидов Тюменской СГ-6

Глубина, м	Литологическая характеристика породы	Возраст	Свита	Распределение углерода, %								Кал	Кзам	Кар	
				Алифатический углерод				Ароматический углерод							
				C ^α	C ^{βγ} CH ₃	C ^{βγ} CH+CH ₂	Сал	Сснар	Сар(п)	Сар(к)	Сар				
3696	аргиллит	K ₁	мегионская	6,2	13,1	36,0	55,3	14,3	20,5	24,2	44,7	2,8	0,30	0,45	
3709				11,2	6,7	37,5	55,4	13,4	24,6	20,0	44,6	5,6	0,45	0,45	
3784		J ₃	баженовская	11,5	5,5	31,9	48,9	22,7	34,2	16,9	51,1	5,8	0,34	0,51	
3828				8,4	8,3	43,0	59,7	8,5	16,9	23,4	40,3	5,2	0,50	0,40	
3834				5,3	13,0	40,2	58,5	9,8	15,1	26,4	41,5	3,1	0,35	0,51	
3837				12,4	13,3	37,2	62,9	6,2	18,6	18,5	37,1	2,8	0,67	0,37	
3890	алевролит			васюганская	5,5	10,9	40,9	57,3	8,9	14,4	28,3	42,7	3,8	0,37	0,43
3964		7,0	10,3		37,0	54,3	13,2	20,2	25,5	45,7	3,6	0,35	0,46		
3976		6,1	7,8		30,9	44,8	14,7	20,8	34,4	55,2	4,0	0,29	0,55		
4097	аргиллит	J ₂	тюмен-ская	13,1	9,1	34,0	56,2	16,6	29,7	14,1	43,8	3,7	0,44	0,44	
4626				котухтинская	10,4	8,4	48,5	67,3	12,0	22,4	10,3	22,7	5,8	0,46	0,28
4867		9,8	9,4		44,7	63,9	8,8	18,6	17,5	36,1	4,8	0,53	0,36		
5006		алевролит	J ₁	котухтинская	7,6	13,8	47,4	68,8	7,9	15,5	15,7	31,2	3,4	0,49	0,31
5382-5394	Песчаник аргиллит	ягельная			7,8	9,5	51,0	68,3	12,9	20,7	11,0	31,7	5,4	0,38	0,32
5489-5557					аргиллит	береговая	11,5	10,0	48,7	70,2	12,5	24,0	5,8	29,8	4,8
5711-5719	T ₃	витютинская	7,8	10,5			49,9	68,2	11,0	18,8	13,0	31,8	4,8	0,41	0,32
5992	T ₂	варенга-яхин-пурская	6,4	7,8			51,7	65,9	9,3	15,7	18,4	34,1	6,6	0,41	0,34
6304-6410			7,1	12,0			63,3	80,4	5,2	12,3	7,3	19,6	5,3	0,58	0,20

Среди «периферических» по отношению к ароматическим ядрам углерода (C_{ар(пер)}) определено содержание углерода в замещённых (C^α) и незамещённых алифатическими группировками атомов углерода (C^{βγ}) [Борисова, 2008б, 2012]. В составе алифатических и алициклических структур по данным ЯМР-спектроскопии

определены метиленовые группы (CH_2) в сумме с метинными (CH) и метильные (CH_3) группы. В качестве основной характеристики алифатических структур приведён преобладающий во всех фракциях углерод метиленовых и метинных групп, расположенных в цепях и кольцах вдали (не в α -положении) от ароматических ядер $\text{C}^{\text{ву}}_{\text{CH}_2+\text{CH}}$ ($\text{C}^{\text{ву}}_{\text{CH}_2+\text{CH}}$).

Для косвенной характеристики длины алкановых цепей в работе использован коэффициент Кал, равный отношению $(\text{C}(\text{CH}_2+\text{CH})^{\text{ву}})$ к $(\text{C}(\text{CH}_3)^{\text{ву}})$. В таблицах 5.21-5.24 приведены и важные для понимания структуры САК коэффициенты Кзам и Кар, характеризующие, соответственно, степень замещённости и степень ароматичности молекул исследуемых смол и асфальтенов [Конторович и др., 2002; Борисова, 2008б, 2012].

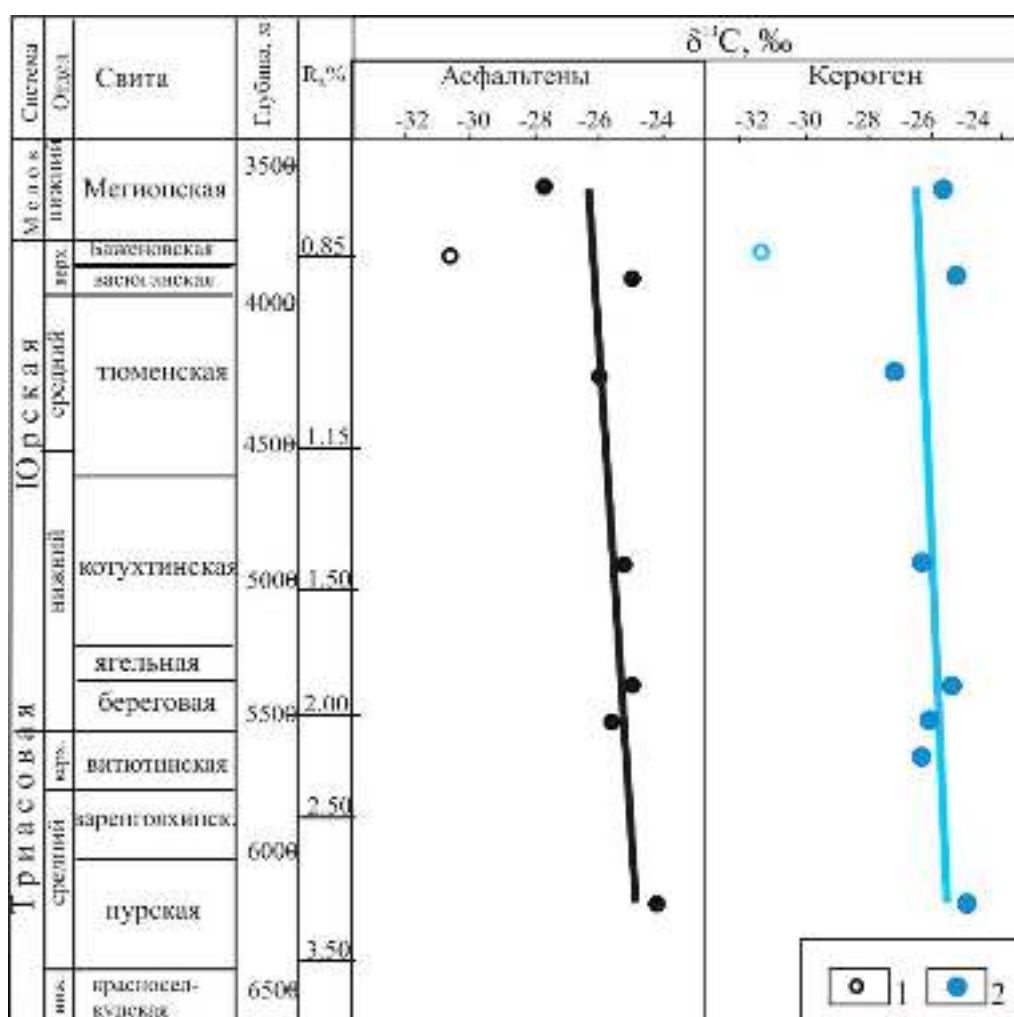


Рисунок 5.20 - Глубинная зональность изменения изотопного состава углерода асфальтенов и керогена Тюменской СГ-6 (1 - базеновская свита, 2 - прочие свиты).

Ниже рассмотрим изменение состава и структуры САК битумоидов Тюменской СГ-6 вниз по разрезу. В таблицах 5.25-5.28 приведены средние данные структурно-группового состава изученных фракций по свитам. Элементный, изотопный составы смол и асфальтенов по свитам был приведён в таблицах 5.17-5.20, сравнительный изотопный состав асфальтенов и керогенов – на рисунке 5.20.

Меловые отложения, представленные мегионской свитой, характеризуются САК, типичными для малопреобразованного ОВ террагенного типа [Конторович, Борисова, 1994; Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Конторович и др., 2002 и др.; Борисова, 2008б]. По элементному составу основным компонентом асфальтенов (А) является углерод, его концентрация варьирует от 81,7 до 83,0 %, в среднем 82,3 % масс. Содержание водорода меняется от 6,0 до 6,7 %, в среднем 6,3 % масс. Соотношение атомов водорода и углерода (0,86-0,98) указывает на существенную роль ароматических структур в составе асфальтенов. Третьим элементом по вкладу в массу асфальтенов является кислород (ввиду наличия лишь единичных определений серы и азота, всюду в таблицах кислород приводится в сумме с этими элементами). Среднее суммарное содержание гетероэлементов в асфальтенах РОВ мегионской свиты составляет 11,4 %. Азот варьирует от 1,3 до 1,5 % масс. Данные изотопного состава углерода асфальтенов РОВ мегионской свиты (среднее значение $(-27,6) \text{ ‰}$) свидетельствуют о террагенной природе ОВ этих отложений (см. рисунок 5.20). Асфальтогеновые кислоты битумоидов мегионской свиты имеют элементный состав, близкий асфальтенам, но среднее атомное соотношение водорода и углерода ($H/C_{ат}$) в них, равное 1,12, свидетельствует о более алифатическом их характере. В асфальтогеновых кислотах несколько больше водорода (в среднем, 6,9 %) и гетероатомов (в среднем, 18 %), чем в асфальтенах (см. таблицу 5.18).

Бензольные (БС) и спиртобензольные (СБС) смолы по элементному составу ещё более алифатичны, чем асфальтогеновые кислоты: $H/C_{ат}$ у них 1,33 и 1,35, соответственно, а содержание водорода составляет 8,7 и 8,9 %, соответственно (см.

таблицы 5.17-5.20). Между собой они существенно различаются содержанием гетероэлементов: в бензольных смолах $\sum \text{NOS}$ равняется 4,4 %, а в спиртобензольных смолах – 12,4 % [Борисова, 2008б].

Структурно-групповой состав САК битумоидов представлен распределением углерода в различных положениях ароматических и алифатических групп. В асфальтенах РОВ мегионской свиты более 50 % углерода расположено в ароматических структурах, причём четвертая часть ароматического углерода замещена алифатическими заместителями [Борисова, 2008б, 2010б], $K_{\text{зам}}$ равняется 0,25 (Таблица 5.25).

Почти половина алифатических структур приходится на долю метиленовых и метинных групп, расположенных вдали от ароматических ядер. В асфальтогеновых кислотах степень ароматичности несколько ниже, чем в асфальтенах, хотя также в ароматический углерод входит немного больше половины всех атомов углерода ($C_{\text{ар}} = 55 \%$). Алифатический углерод асфальтогеновых кислот представлен более длинными алкановыми цепочками ($K_{\text{ал}}$ в среднем равняется 3,9, а $C_{\text{CH}_2+\text{CH}}$ – 29,7 % по сравнению с 17 % у асфальтенов) (Таблица 5.26).

В бензольных и спиртобензольных смолах ароматический углерод составляет до 50 % от массы углерода. В бензольных смолах около 28 % периферических атомов углерода замещены алифатическими заместителями, а в спиртобензольных смолах их 38 %. Алифатический углерод в смолах так же, как и в асфальтенах и асфальтогеновых кислотах, в основном распределён между метиленовыми и метинными группами алкановых цепей (Таблицы 5.27, 5.28) [Борисова, 2008б].

Из верхнеюрских отложений изучена коллекция САК битумоидов баженовской и васюганской свит, так как данные по САК РОВ георгиевской свиты отсутствуют. Проведённые авторами работы [Конторович и др., 1995в; Конторович и др., 2002 и др.] исследования показывают, что аргиллиты баженовской свиты и в северных районах Западной Сибири содержат высокие концентрации органического вещества (от 2,60 до 12,57 %, в среднем 5,1 %). Органическое вещество пред-

ставлено преимущественно тонкодисперсной коллоальгинитовой массой [Конторович и др., 2002 и др.; Фомин, 2005]. В отличие от центральных районов бассейна здесь в составе ОВ присутствуют остатки высшей растительности. Уровень зрелости ОВ отвечает переходу от градации $МК_1^2$ к $МК_2$ (обозначения по А.Э.Конторовичу).

Таблица 5.25 - Структурно-групповой состав асфальтенов битумоидов Тюменской СГ-6

Градации катагенеза	Возраст	Свита	Глубина, м	Распределение углерода, %				Кал	Кар
				Алифатический углерод		Ароматический углерод			
				C ^{ВУ} _{CH2+CH}	Сал	C _{снар}	Сар		
МК ₂	К ₁	мегионская	3696-3783	<u>12,6-21,5</u>	<u>27,7-34,8</u>	<u>12,7-27,5</u>	<u>65,3-72,5</u>	<u>2,8-3,6</u>	<u>0,65-0,73</u>
				17,1 (2)	31,1(2)	20,1(2)	68,9(2)	3,2(2)	0,69(2)
	J ₃	баженовская	3783-3844	<u>23,3-30,8</u>	<u>37,8-45,4</u>	<u>10,8-17,5</u>	<u>54,6-62,3</u>	<u>2,6-5,8</u>	<u>0,55-0,65</u>
				27,1(4)	40,7(4)	14,5(4)	62,3(4)	3,8(4)	0,60(4)
		васюганская	3853-3982	<u>15,8-22,3</u>	<u>27,5-32,9</u>	<u>19,7-26,8</u>	<u>67,1-72,5</u>	<u>3,3-7,8</u>	<u>0,67-0,73</u>
				18,0(3)	29,4(3)	23,5(3)	70,6(3)	5,1(3)	0,71(3)
Средние по верхней юре				<u>15,8-30,8</u>	<u>27,5-45,4</u>	<u>10,8-26,8</u>	<u>54,6-72,5</u>	<u>2,6-7,8</u>	<u>0,55-0,73</u>
				23,2(7)	35,9(7)	18,4(7)	64,1(7)	4,3(7)	0,64(7)
МК ₂	J ₂	тюменская	3982-4711	10,9(1)	22,5(1)	35,7(1)	77,5(1)	4,8(1)	0,77(7)
МК ₃ ¹⁻²	J ₁	котухтинская	4711-5320	<u>17,9-25,2</u>	<u>29,0-35,9</u>	<u>20,8-32,2</u>	<u>64,1-71,0</u>	<u>4,5-9,5</u>	<u>0,64-0,71</u>
			21,2(4)	32,1(4)	25,7(4)	67,9(4)	6,8(4)	0,68(4)	
МК ₃ ²		ягельная	5320-5430	14,7(1)	21,7(1)	33,5(1)	78,3(1)	9,3(1)	0,78(1)
МК ₃ ²		береговая	5430-5607	20,7(1)	33,2(1)	25,3(1)	66,8(1)	6,7(1)	0,67(1)
Средние по нижнесредней юре				<u>14,8-25,2</u>	<u>21,7-35,9</u>	<u>20,8-33,5</u>	<u>64,1-78,4</u>	<u>4,5-9,5</u>	<u>0,64-0,78</u>
				20,0(6)	30,5(6)	26,9(6)	69,5(6)	7,2(6)	0,69(6)
АК ₁	T ₃	витюнинская	5607-5767	<u>17,7-52,4</u>	<u>22,4-59,2</u>	<u>8,4-26,7</u>	<u>40,8-77,6</u>	<u>9,7-9,9</u>	<u>0,41-0,78</u>
				35,1(2)	40,8(2)	17,6(2)	59,2(2)	9,8(2)	0,60(2)
АК ₁₋₂	T ₂	варенгаяхинская	5767-6012	20,4	26,9	37,9	73,1	6,0	0,73
АК ₂₋₃		пурская	6012-6422	<u>47,4-34,6</u>	<u>59,0-41,3</u>	18,6-29,6	<u>41,0-58,7</u>	<u>5,7-7,0</u>	<u>0,41-0,59</u>
				41,0(2)	50,2(2)	24,1(2)	49,9(2)	6,4	0,5(2)
Средние по триасу				<u>17,7-52,4</u>	<u>22,4-59,2</u>	<u>8,4-26,7</u>	<u>40,8-77,6</u>	<u>5,7-9,9</u>	<u>0,41-0,78</u>
				34,5(5)	41,7(5)	18,9(5)	58,3(5)	7,7(5)	0,58(5)

Таблица 5.26 - Структурно-групповой состав асфальтогеновых кислот битумоидов Тюменской СГ-6

Градации катагенеза	Возраст	Свита	Глубина, м	Распределение углерода, %				Кал	Кар
				Алифатический углерод		Ароматический углерод			
				C ^{ВУ} _{CH2+CH}	Сал	Сснар	Саp		
МК ₂	К ₁	мегионская	3696-3783	<u>25,9-33,5</u>	<u>45,3-45,8</u>	<u>25,4-38,3</u>	<u>54,2-54,7</u>	<u>3,6-4,2</u>	<u>0,54-0,55</u>
				29,7 (2)	45,6(2)	31,9(2)	54,5(2)	3,9(2)	0,55(2)
	J ₃	баженовская	3783-3844	<u>22,9-24,0</u>	<u>36,9-38,3</u>	<u>21,5-28,1</u>	<u>61,7-63,1</u>	<u>3,6-5,2</u>	<u>0,62-0,63</u>
			23,5(2)	37,6(2)	24,8(2)	62,4(2)	4,4(2)	0,63(2)	
	J ₃	васюганская	3853-3982	<u>25,5-35,3</u>	<u>45,9-57,1</u>	<u>22,3-26,9</u>	<u>43,0-54,1</u>	<u>3,5-4,7</u>	<u>0,43-0,54</u>
			30,4(2)	51,5(2)	14,6(2)	48,6(2)	4,1(2)	0,49(2)	
Средние по верхней юре				<u>22,9-35,3</u>	<u>36,9-57,1</u>	<u>22,5-28,1</u>	<u>43,0-63,1</u>	<u>3,5-5,2</u>	<u>0,43-0,63</u>
				26,9(4)	44,5(4)	24,7(4)	55,5(4)	4,3(4)	0,56(4)
МК ₂	J ₂	тюменская	3982-4711	19,7(1)	27,4(1)	37,7(1)	72,6(1)	5,2(1)	0,73(7)
МК ₃ ¹⁻²	J ₁	котухтин- ская	4711-5320	<u>35,7-51,9</u>	<u>54,7-70,2</u>	<u>10,3-30,4</u>	<u>29,8-45,3</u>	<u>4,6-9,8</u>	<u>0,30-0,45</u>
			46,1(3)	62,2(3)	19,0(3)	36,8(3)	6,7(3)	0,37(3)	
МК ₃ ²		ягельная	5320-5430	29,6(1)	40,4(1)	27,8(1)	59,6(1)	5,6(1)	0,60(1)
МК ₃ ²		береговая	5430-5607	41,4(1)	61,7(1)	14,2(1)	38,3(1)	7,4(1)	0,38(1)
Средние по нижнесредней юре				<u>29,6-51,9</u>	<u>40,4-70,2</u>	<u>10,3-30,4</u>	<u>29,8-59,6</u>	<u>4,6-9,8</u>	<u>0,30-0,60</u>
				41,9(5)	58,3(5)	19,8(5)	41,7(5)	6,6(5)	0,42(5)
АК ₁	T ₃	витюнинская	5607-5767	<u>31,3-60,9</u>	<u>42,4-74,2</u>	<u>5,9-28,2</u>	<u>25,8-57,7</u>	<u>5,2-7,0</u>	<u>0,26-0,58</u>
				46,1(2)	58,3(2)	17,1(2)	41,7(2)	6,1(2)	0,42(2)
АК ₁₋₂	T ₂	варенгаяхин- ская	5767-6012	39,6	54,4	18,1	45,6	5,7	0,46
АК ₂₋₃		пурская	6012-6422	<u>47,3-45,7</u>	<u>56,2-65,7</u>	<u>16,8-25,1</u>	<u>34,3-43,8</u>	<u>4,9-6,2</u>	<u>0,34-0,44</u>
				46,5(2)	61,0(2)	21,0(2)	39,1(2)	5,6(2)	0,39(2)
Средние по триасу				<u>31,3-60,9</u>	<u>42,4-74,2</u>	<u>5,9-28,2</u>	<u>25,8-57,7</u>	<u>4,9-7,0</u>	<u>0,26-0,58</u>
				45,0(5)	58,5(5)	18,8(5)	41,4(5)	5,8(5)	0,41(5)

Таблица 5.27 - Структурно-групповой состав бензольных смол битумоидов Тюменской СГ-6

Градации катагенеза	Возраст	Свита	Глубина, м	Распределение углерода, %				Кал	Кар
				Алифатический углерод		Ароматический углерод			
				C ^{βγ} _{CH2+CH}	Сал	C _{снар}	Сар		
МК ₂	K ₁	мегионская	3696-3783	<u>29,2-36,7</u> 39,2 (2)	<u>45,1-50,9</u> 48,0(2)	<u>15,5-20,0</u> 17,8(2)	<u>49,1-54,9</u> 52,0(2)	<u>3,7-4,2</u> 4,0(2)	<u>0,49-0,55</u> 0,52(2)
	J ₃	баженовская	3783-3844	<u>23,6-40,6</u> 34,1(4)	<u>46,3-57,6</u> 53,5(4)	<u>8,5-18,6</u> 14,1(4)	<u>42,4-53,8</u> 46,5(4)	<u>1,8-5,6</u> 4,0(4)	<u>0,42-0,54</u> 0,47(4)
		васюганская	3853-3982	<u>30,6-35,0</u> 32,8(2)	<u>46,0-61,8</u> 53,9(2)	<u>19,8-21,9</u> 20,9(2)	<u>38,2-54,0</u> 46,1(2)	<u>2,1-3,8</u> 3,0(2)	<u>0,38-0,54</u> 0,46(2)
Средние по верхней юре				<u>23,6-40,6</u> 33,7(6)	<u>46,0-61,8</u> 53,6(6)	<u>8,6-21,9</u> 16,4(6)	<u>38,2-54,0</u> 46,4(6)	<u>1,8-5,6</u> 3,7(6)	<u>0,38-0,54</u> 0,46(6)
МК ₂	J ₂	тюменская	3982-4711	28,0(1)	43,6(1)	23,5(1)	56,6(1)	4,1(1)	0,57(1)
МК ₃ ¹⁻²	J ₁	котухтин- ская	4711-5320	<u>23,3-37,1</u> 31,1(4)	<u>39,0-51,6</u> 45,8(4)	<u>17,6-36,6</u> 23,6(4)	<u>48,4-61,0</u> 54,2(4)	<u>3,1-6,3</u> 4,8(4)	<u>0,48-0,61</u> 0,54(4)
МК ₃ ²		ягельная	5320-5430	24,4(1)	36,1(1)	28,5(1)	63,9(1)	4,6(1)	0,64(1)
МК ₃ ²		береговая	5430-5607	30,0(1)	43,3(1)	24,2(1)	56,7(1)	8,3(1)	0,57(1)
Средние по нижнесредней юре				<u>23,3-37,1</u> 29,8(6)	<u>36,1-51,6</u> 43,8(6)	<u>17,6-36,6</u> 24,3(6)	<u>48,3-63,9</u> 56,2(6)	<u>3,1-8,3</u> 5,4(6)	<u>0,48-0,64</u> 0,56(6)
АК ₁	T ₃	витюнинская	5607-5767	<u>25,7-43,4</u> 34,6(2)	<u>32,0-52,4</u> 42,2(2)	<u>28,4-37,6</u> 33,0(2)	<u>47,6-68,0</u> 57,8(2)	<u>4,8-4,9</u> 4,9(2)	<u>0,48-0,68</u> 0,58(2)
АК ₁₋₂	T ₂	варенгаяхин- ская	5767-6012	29,6	40	31,9	60	4,2	0,6
АК ₂₋₃		пурская	6012-6422	27,9	40,5	31,4	59,5	4,8	0,6
Средние по триасу				<u>25,7-43,4</u> 31,7(4)	<u>32,0-52,4</u> 41,2(4)	<u>28,4-37,8</u> 32,3(4)	<u>47,6-68,0</u> 58,8(4)	<u>4,8-7,0</u> 5,6(4)	<u>0,48-0,68</u> 0,59(4)

Таблица 5.28 - Структурно-групповой состав спиртобензольных смол битумоидов Тюменской СГ-6

Градации катагенеза	Возраст	Свита	Глубина, м	Распределение углерода, %				Кал	Кар
				Алифатический углерод		Ароматический углерод			
				C ^{βγ} _{CH2+CH}	Сал	Сснар	Сар		
МК ₂	К ₁	мегионская	3696-3783	<u>36,1-37,5</u>	<u>55,3-55,4</u>	<u>14,3-14,4</u>	<u>44,6-44,7</u>	<u>2,8-5,6</u>	<u>0,45</u>
				36,8 (2)	55,4(2)	14,4(2)	44,6(2)	4,2(2)	0,45(2)
	J ₃	баженовская	3783-3844	<u>31,9-43,0</u>	<u>48,9-62,0</u>	<u>8,4-22,7</u>	<u>37,1-51,1</u>	<u>2,8-5,8</u>	<u>0,37-0,51</u>
				38,1(4)	57,5(4)	13,3(4)	42,5(4)	4,2(4)	0,43(4)
		васюганская	3853-3982	<u>30,9-40,9</u>	<u>44,8-57,3</u>	<u>13,2-14,7</u>	<u>42,7-55,2</u>	<u>3,6-4,0</u>	<u>0,43-0,55</u>
				36,3(3)	52,1(3)	13,8(3)	47,9(3)	3,8(3)	0,48(3)
Средние по верхней юре				<u>30,9-43,0</u>	<u>44,8-62,9</u>	<u>8,4-22,7</u>	<u>37,1-55,2</u>	<u>2,8-5,8</u>	<u>0,37-0,55</u>
				37,3(7)	55,2(7)	13,5(7)	46,6(7)	4,0(7)	0,47(7)
МК ₂	J ₂	тюменская	3982-4711	34,9(1)	56,2(1)	16,7(1)	43,8(1)	3,7(1)	0,44(7)
МК ₃ ¹⁻²	J ₁	котухтинская	4711-5320	<u>44,8-50,1</u>	<u>63,9-70,9</u>	<u>8,0-18,4</u>	<u>29,1-36,1</u>	<u>3,4-5,2</u>	<u>0,28-0,36</u>
			47,7(4)	67,6(4)	11,8(4)	32,3(4)	4,5(4)	0,31(4)	
МК ₃ ²		ягельная	5320-5430	51,0(1)	68,3(1)	12,8(1)	31,7(1)	5,4(1)	0,32(1)
МК ₃ ²		береговая	5430-5607	48,7(1)	70,2(1)	32,5(1)	29,8(1)	4,8(1)	0,30(1)
Средние по нижнесредней юре				<u>44,8-51,0</u>	<u>63,9-70,9</u>	<u>8,0-18,4</u>	<u>29,1-36,2</u>	<u>3,5-5,4</u>	<u>0,28-0,36</u>
				48,4(6)	68,2(6)	12,1(6)	31,8(6)	4,7(6)	0,31(6)
АК ₁	T ₃	витюнинская	5607-5767	49,9(1)	68,2(1)	11,0(1)	31,8(1)	4,8(1)	0,32(1)
АК ₁₋₂	T ₂	варенгаяхин-ская	5767-6012	51,7	65,9	9,3	34,1	6,6	0,34
АК ₂₋₃		пурская	6012-6422	63,3	80,4	5,2	19,6	5,3	0,2
Средние по триасу				<u>49,9-63,3</u>	<u>65,9-80,4</u>	<u>5,2-11,0</u>	<u>19,6-34,1</u>	<u>4,8-6,6</u>	<u>0,20-0,34</u>
				55,0(3)	71,5(3)	8,5(3)	28,5(3)	5,6(3)	0,29(3)

Состав и структура смол и асфальтенов ОВ баженовской свиты соответствуют имеющимся ранее представлениям о строении смолисто-асфальтеновых веществах ОВ морского генезиса [Конторович, Борисова, 1994; Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, 2004, 2012]. По данным элементного и структурно-группового анализа смол и асфальтенов ОВ баженовской свиты

имеют более алифатический характер, чем САК битумоидов мегионской свиты: $H/C_{ат}$ асфальтенов и асфальтогеновых кислот в среднем составляет 1,02, и 1,16, соответственно. Степень ароматичности у них ниже, а степень замещённости ароматических ядер выше, чем у смолисто-асфальтеновых компонентов битумоидов вышележащих отложений террагенного типа (см. таблицы 5.25-5.28). С приведёнными данными состава и структуры хорошо коррелирует изотопный состав углерода САК битумоидов баженовской свиты. Они имеют лёгкий изотопный состав углерода – у асфальтенов $\delta^{13}C$ равно (–30,8 ‰), у асфальтогеновых кислот – (–30,2 ‰), у БС и СБС – (–31,5 ‰) [Борисова, 2008б].

В песчано-глинистых породах васюганской свиты концентрация органического вещества варьирует в широких пределах (0,3–6,5 ‰), составляя в среднем 2,3 ‰. При этом наименьшие содержания отмечаются обычно в песчаниках, в составе ОВ которых преобладают бурые и черные фюзинизированные фрагменты [Конторович и др., 1995в; Фомин, Конторович, Красавчиков, 2001; Конторович и др., 2002 и др.]. Преобразованность ОВ соответствует началу градации МК₂ (R_{vt}^0 – 0,85-1,15%), что соответствует главной зоне нефтеобразования. Битумоиды васюганской свиты характеризуются типичными по составу и строению асфальтенами террагенного типа ОВ. Количество водорода в асфальтенах составляет всего 5,9 ‰, а атомное соотношение водорода и углерода в среднем составляет 0,86. Смолы и асфальтогеновые кислоты имеют более алифатический характер: $H/C_{ат}$ у асфальтогеновых кислот составляет 1,21, у БС – 1,25 и у СБС – 1,28 [Борисова, 2008б].

По данным структурно-группового анализа САК можно предположить, что, либо асфальтены подвергаются действию катагенеза в первую очередь, либо они более точно отражают тип РОВ. Асфальтены имеют высокую степень ароматичности ($K_{ар} = 0,71$), которые лишь на 23 ‰ замещены алифатическими структурами. Это коррелирует с данными изотопного анализа углерода: асфальтены имеют очень тяжёлый изотопный состав углерода – $\delta^{13}C = (-24,6 \text{ ‰})$. Бензольные смолы изотопно более лёгкие – $\delta^{13}C = (-26,6 \text{ ‰})$, а спиртобензольные смолы имеют очень лёгкий состав углерода – $\delta^{13}C = (-31,3 \text{ ‰})$. Полученные результаты находятся в

полном соответствии с данными о составе и структуре смол, асфальтенов и асфальтогеновых кислот, определенным методами элементного анализа и ЯМР-спектроскопии (см. таблицы 5.17-5.18) [Борисова, 2008б].

Нижнесреднеюрские отложения представлены типично континентальными отложениями тюменской свиты среднеюрского возраста и трех свит в нижней юре: котухтинской, ягельной и новоуренгойской. Среднее содержание ОВ в породах этих свит составляет 2,20 % [Конторович и др., 1995в; Конторович и др., 2002 и др.]. По данным исследования А.Н.Фомина [Конторович и др., 1995в; Фомин, Конторович, Красавчиков, 2001; Фомин, 2005] в составе органического материала доминируют фрагменты красно-коричневого и бурого витринита, в меньшей степени распространены чёрные обломки фюзинита. Преобразованность органического вещества тюменской свиты в основном отвечает градации МК₂ и только в ее подошве достигает начала МК₃¹ ($R_v^0 - 1.15-1.50\%$) [Фомин, 2005].

Все изученные фракции САК битумоидов тюменской свиты имеют тяжёлый изотопный состав углерода: у асфальтенов $\delta^{13}\text{C}$ равняется ($-26,1\%$), у АК – $\delta^{13}\text{C} = (-25,2\%)$, у бензольных смол – $\delta^{13}\text{C} = (-26,2\%)$, у спиртобензольных смол – $\delta^{13}\text{C} = (-25,7\%)$. Результаты элементного состава САК подтверждают террагенную природу ОВ тюменской свиты. Атомное отношение водорода и углерода и содержание водорода у гетероциклических компонентов битумоидов следующие: у асфальтенов – 0,8 и 5,8 %, соответственно, у асфальтогеновых кислот – 0,96 и 6,4 %, у бензольных смол – 1,17 и 8,3 %, у спиртобензольных смол – 1,29 и 8,5 % (см. таблицы 5.17-5.20) [Борисова, 2008б]. Структурно-групповой состав асфальтенов битумоидов из пород тюменской свиты характерен для асфальтенов террагенного типа высокой стадии преобразованности [Конторович, Борисова, 1989, 1994; Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б]: степень ароматичности у них равна 0,77, причём лишь 20 % ароматического периферического углерода замещены алифатическими заместителями, немного меньше половины которых составляют метиленовые группы в цепях и кольцах вдали от ароматических ядер (см. таблицу 5.25) [Борисова, 2008б]. Асфальтогеновые кислоты имеют более низкую, чем у асфаль-

тенов, степень ароматичности – 0,73. Среди ароматического углерода 70% приходится на длинные алкановые цепочки ($K_{ал} = 5,2$) (см. таблицу 5.26). Бензольные смолы битумоидов тюменской свиты по составу и структуре близки бензольным смолам битумоидов РОВ континентальных отложений [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б]: степень ароматичности равняется 0,57, степень замещённости – 0,27, а среди алифатических заместителей преобладают метиленовые и метильные группы, расположенные не в α -положении к ароматическому кольцу (см. таблицу 5.27). Спиртобензольные смолы имеют существенно меньшую ароматичность ($K_{ар}=0,44$), невысокую степень конденсации и значительную степень замещённости ароматических колец. Алифатические заместители в молекулах спиртобензольных смол представлены скорее всего не длинными алкановыми цепочками, сопряженными с кислородом. Процентное содержание метиленовых групп в общей сумме алифатических структур составляет 60 % (см. таблицу 5.28) [Борисова, 2008б].

Источником ОВ нижнеюрских отложений, по-видимому, были не чисто континентальные отложения. По крайней мере, в ОВ котухтинской свиты, судя по данным изучения САК, значительную роль играло ОВ морской природы. Это сказалось и на элементном составе смол и асфальтенов, и на распределении между ароматическим и алифатическим углеродом (см. таблицы 5.17-5.28). Средняя степень ароматичности асфальтенов битумоидов нижнеюрских отложений равняется 0,69. Ароматические молекулы мало замещены и имеют невысокую степень конденсации. Алифатический углерод представлен длинными алкановыми цепями ($K_{ал}$ в среднем равно 7,2). Асфальтогеновые кислоты, как правило, имеют невысокую степень ароматичности ($K_{ар} = 0,42$). Значительное количество алифатических структур асфальтогеновых кислот замещают водород ароматических ядер ($K_{зам} = 0,42$), длина алкановых цепей в них существенно выше, чем в асфальтогеновых кислотах вышележащих горизонтов. Наоборот, бензольные смолы, за исключением одного образца из битумоидов котухтинской свиты, имеют высокую степень ароматичности (см. таблицу 5.27) [Борисова, 2008б].

Таким образом, в мезокатагенезе состав и структура смолисто-асфальтовых компонентов имеют однонаправленные изменения (Рисунки 5.21-5.27), лишь в «кислых» фракциях, таких как асфальтогеновые кислоты и спиртобензольные смолы, катагенетические изменения протекают медленнее [Борисова, 2008б].

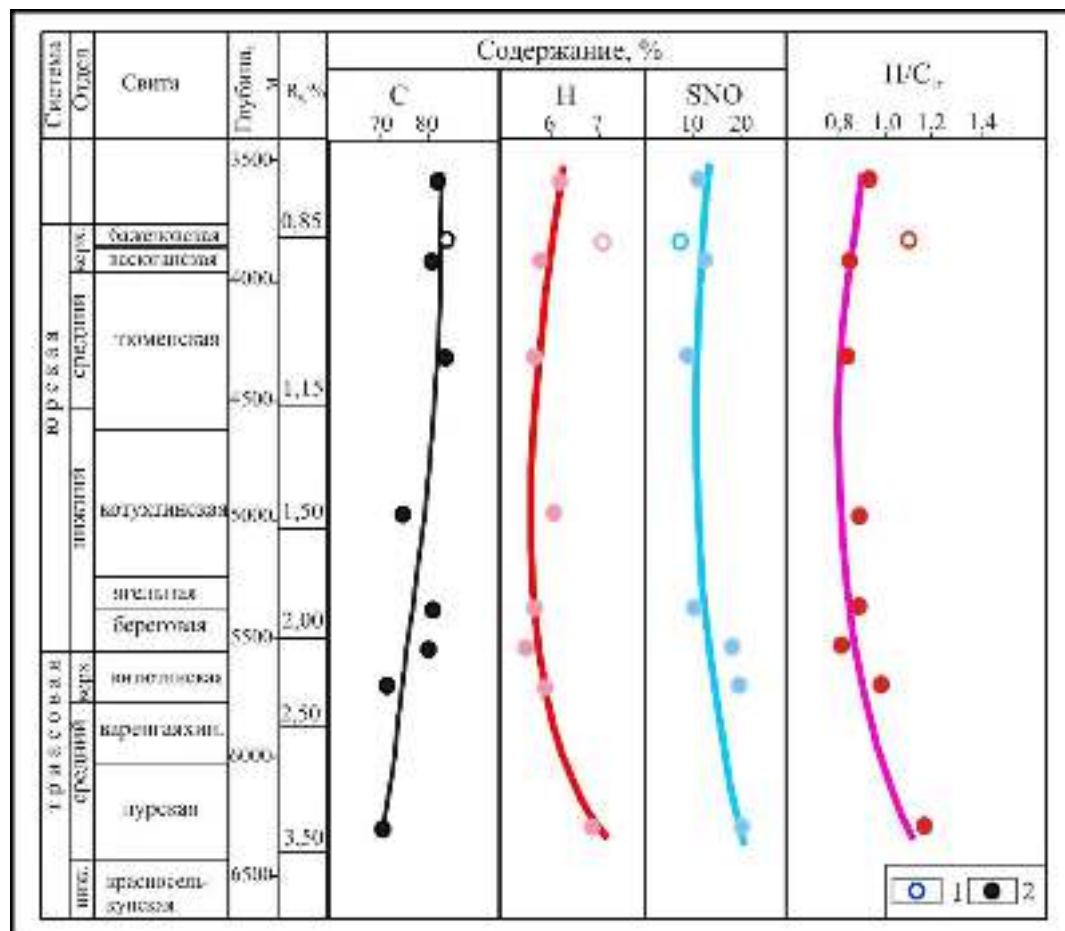


Рисунок 5.21 - Глубинная зональность элементного состава асфальтенов в РОВ Тюменской СГ-6 (1 - базеньковская свита, 2 - прочие свиты).

Полученные результаты согласуются с ранее проводимыми исследованиями поведения САК битумоидов угленосных толщ в зоне катагенеза [Конторович, Борисова, 1994; Конторович, Борисова, Стрелетова, 1995б].

Органическое вещество триасовых отложений практически вступило в зону апокатагенеза. Если в мощных нижнеюрских отложениях с ростом катагенеза ОВ от градации МК₃¹ до АК₁ битуминозность снижается от 3,40 до 0,60 %, то в породах триаса величина битумоидного коэффициента в верхнем его отделе (витютинская свита) составляет в среднем 0,96 %, а в среднем отделе (варенгайская, пурская свиты) битуминозность ещё ниже [Конторович и др., 1995в, 2002 и др.].



В асфальтенах витютинской, и особенно варенгайской и красноселькупской свит, увеличивается содержание водорода (среднее – 6,7 %, а в некоторых пробах доходит до 7,9 %) и уменьшается содержание углерода (среднее – 72,4 %) (см. таблицу 5.17). Соответственно, в триасовых отложениях вниз по разрезу идёт увеличение атомного соотношения водорода и углерода (в среднем $H/C_{ат}$ составляет 1,13). Содержание азота в асфальтенах становится совсем небольшим – до 0,1 %, зато содержание кислорода в некоторых пробах возрастает до 30% (среднее содержание гетероатомов составляет 20,0 %) (см. таблицу 5.17). При этом изотопный анализ углерода показывает среднее значение – (–24,0 ‰).

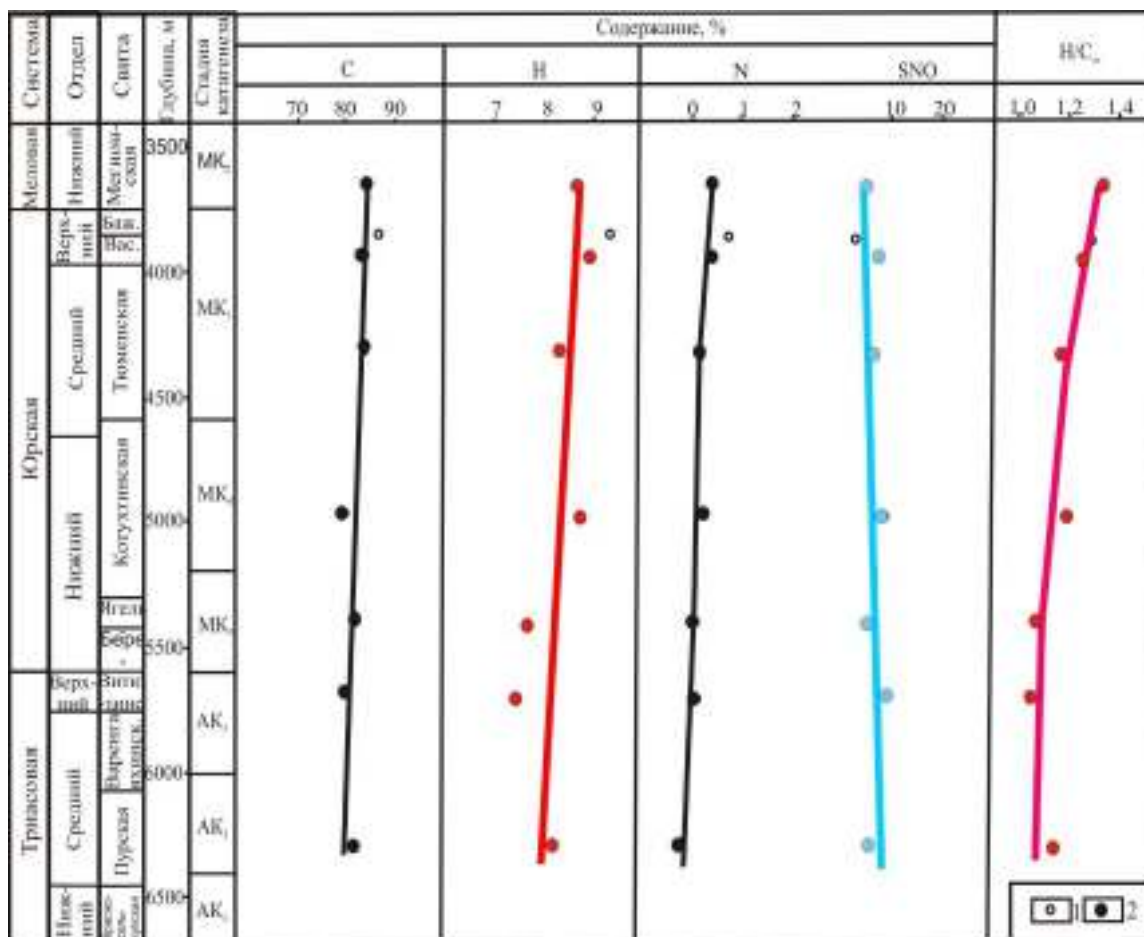


Рисунок 5.23 - Глубинная зональность элементного состава бензольных смол битумоидов РОВ Тюменской СГ-6 (1 - баженовская свита, 2 - прочие свиты).

Такой тяжёлый изотопный состав углерода, по-видимому, связан со значительным присутствием в структуре асфальтенов углерода, связанного с кислородными группами. Единичные ИК-спектры подтверждают наличие в асфальтенах большого количества кислородсодержащих структур, в частности, фталатного строения. В асфальтогеновых кислотах также намечается тенденция к алифатизации, с одной стороны, и окисленности – с другой. Содержание водорода в некоторых пробах возрастает до 8,6 %, а в среднем составляет 7,4 % (см. таблицу 5.20).

Атомное соотношение водорода и углерода в асфальтогеновых кислотах битумоидов триасовых отложений составляет 1,5. Спиртобензольные смолы в ОВ этих свит имеют высокое содержание гетероэлементов (в среднем до 50%), а главный вклад, по-видимому, составляет кислород. Атомное соотношение водорода и углерода увеличивается до 1,7, что свидетельствует об алифатическом характере исследуемого вещества (см. таблицу 5.20). Бензольные смолы битумоидов триас-

совых отложений ведут себя совсем иначе: количество углерода в них не уменьшается, а в некоторых пробах даже увеличивается до 87 %, атомное соотношение $H/C_{ат}$ уменьшается в среднем в триасе до 1,1. При этом количество гетероатомов не уменьшается, азот убывает до 0,1% (см. таблицу 5.19) [Борисова, 2008б].

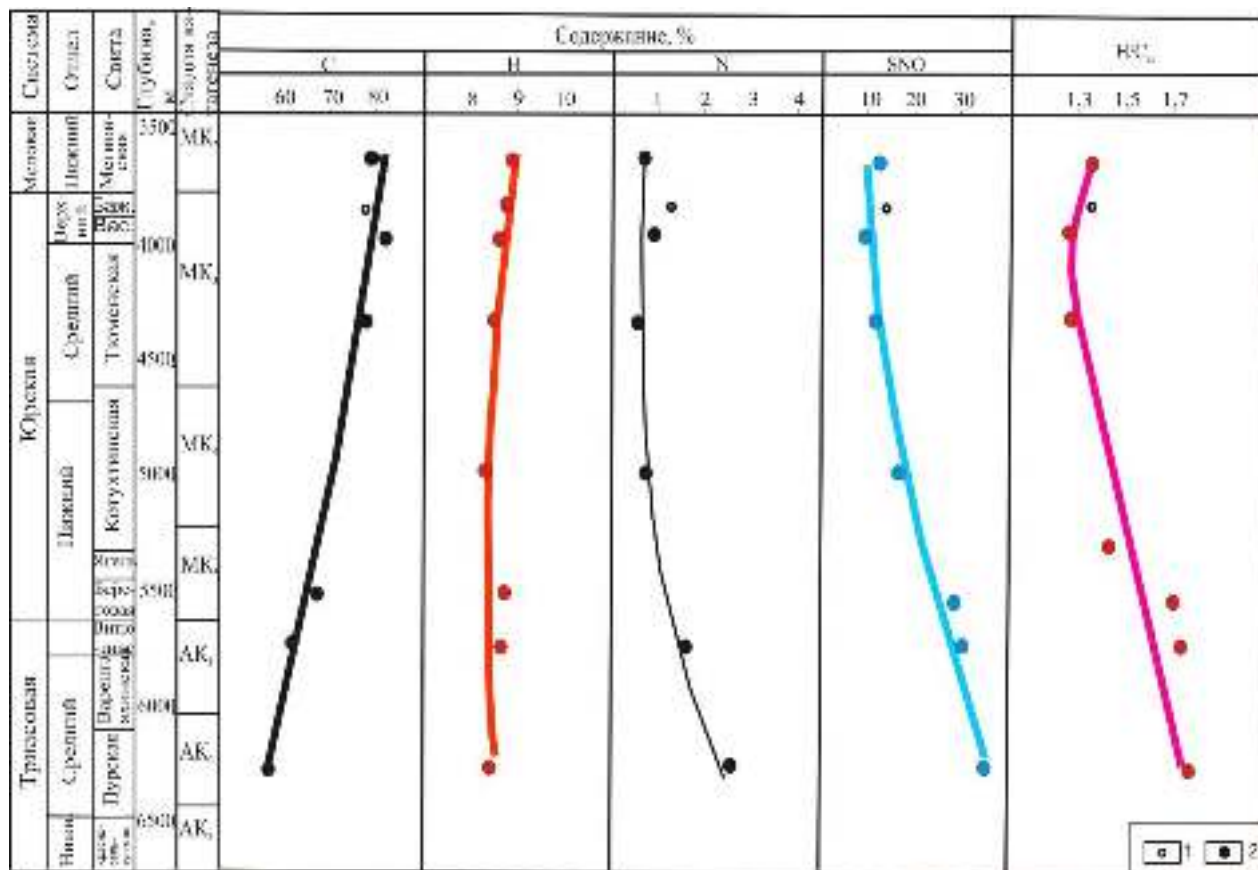


Рисунок 5.24 - Глубинная зональность элементного состава спиртобензольных смол битумоидов РОВ Тюменской СГ-6 (1 - баженовская свита, 2 - прочие свиты).

По сравнению с нижней юрой в триасе меняется и структурно-групповой состав смолисто-асфальтеновых компонентов. Отмечается уменьшение степени ароматичности молекул асфальтенов (в среднем $K_{ар}$ равняется 0,58), степень замещённости падает даже до 0,1, а $CH_{ар}$, соответственно, увеличивается (см. таблицы 5.21, 5.25). При этом количество алифатических заместителей не уменьшается ($(C(CH_2+CH))^{By}$ в среднем равняется 34,5%), просто алкановые цепи становятся длиннее (в среднем $K_{ал} = 7,7$). В асфальтогеновых кислотах также уменьшается степень ароматичности (в среднем $K_{ар}$ равняется 0,41), степень замещённости ($K_{зам} = 0,27$), возрастает количество алифатических структур ($(C(CH_2+CH))^{By}$ в среднем составляет 45%) и их длина ($K_{ал} = 5,8$) (см. таблицы 5.22, 5.26) [Борисова, 2008б].

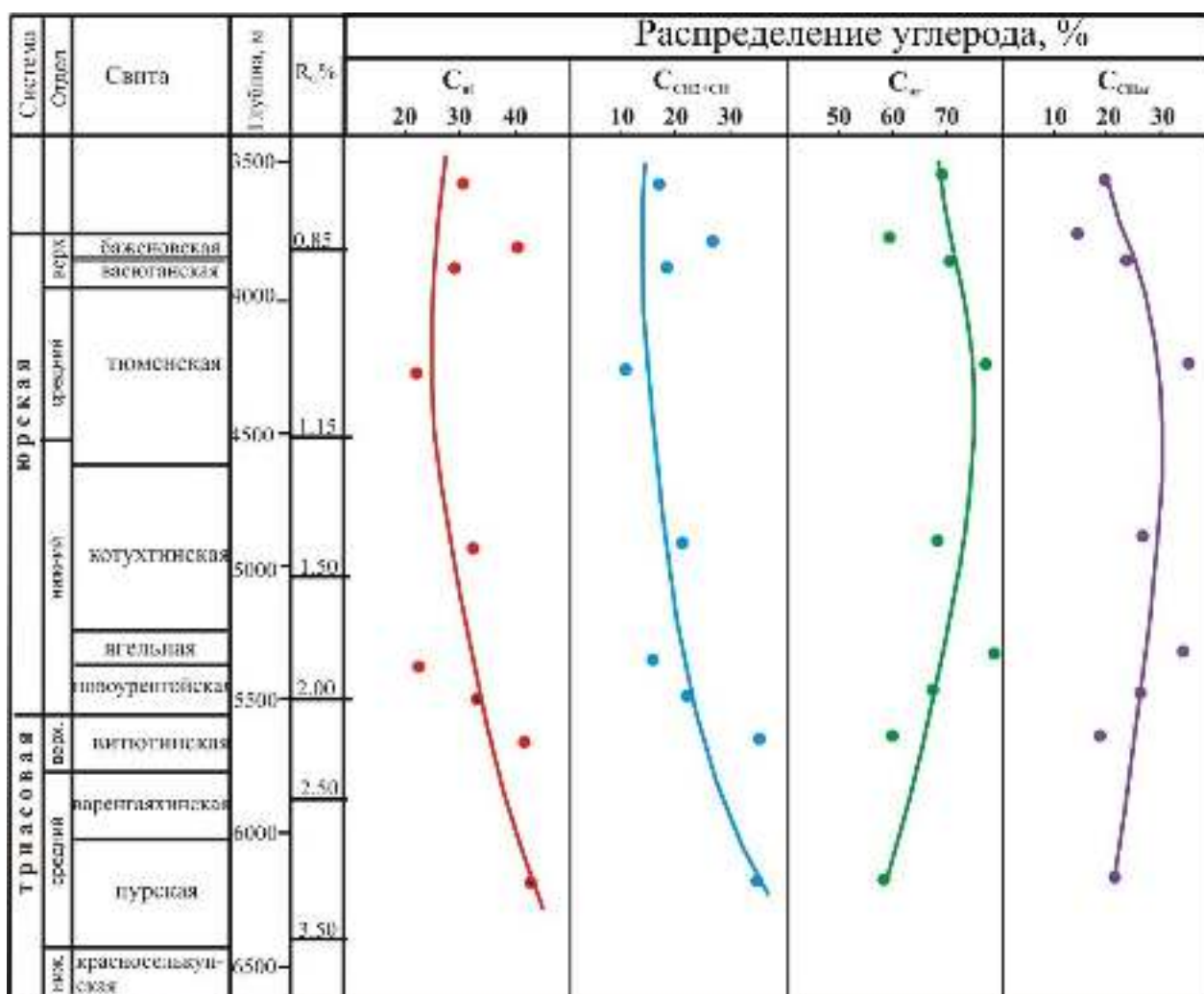


Рисунок 5.25 - Глубинная зональность изменения состава структурных групп асфальтенов в битумоидах Тюменской СГ-6: $C(CH_2+CH)$ - содержание углерода в метиленовых и метиновых группах, $C_{ал}$ - содержание углерода в алифатических структурах, $C(CHar)$ - содержание углерода в ароматических незамещённых структурах, $C_{ар}$ - содержание ароматического углерода.

Спиртобензольные смолы также становятся менее ароматическими ($K_{ар}=0.29$). При этом уменьшается степень конденсации ароматических структур смол и увеличивается их степень замещённости ($K_{зам} = 0.47$), а $C_{CHар}$, соответственно, падает. Среднее содержание углерода в алифатических цепочках увеличивается ($(C(CH_2+CH))^{бу}=55\%$), растёт и их длина ($K_{ал} = 5,6$) (см. таблицы 5.24, 5.28) [Борисова, 2008б]. В бензольных смолах битумоидов триасовых отложений картина изменений структуры иная. Ароматичность их не уменьшается, а даже несколько растёт: $K_{ар} = 0,59$, что выше, чем в тюменской свите (см. таблицы 5.23, 5.27). Ароматические структуры становятся мало замещёнными и конденсированными. Среди алифатического углерода преобладают метиленовые и метинные группы, по-видимому, нафтенового строения [Борисова, 2008б].

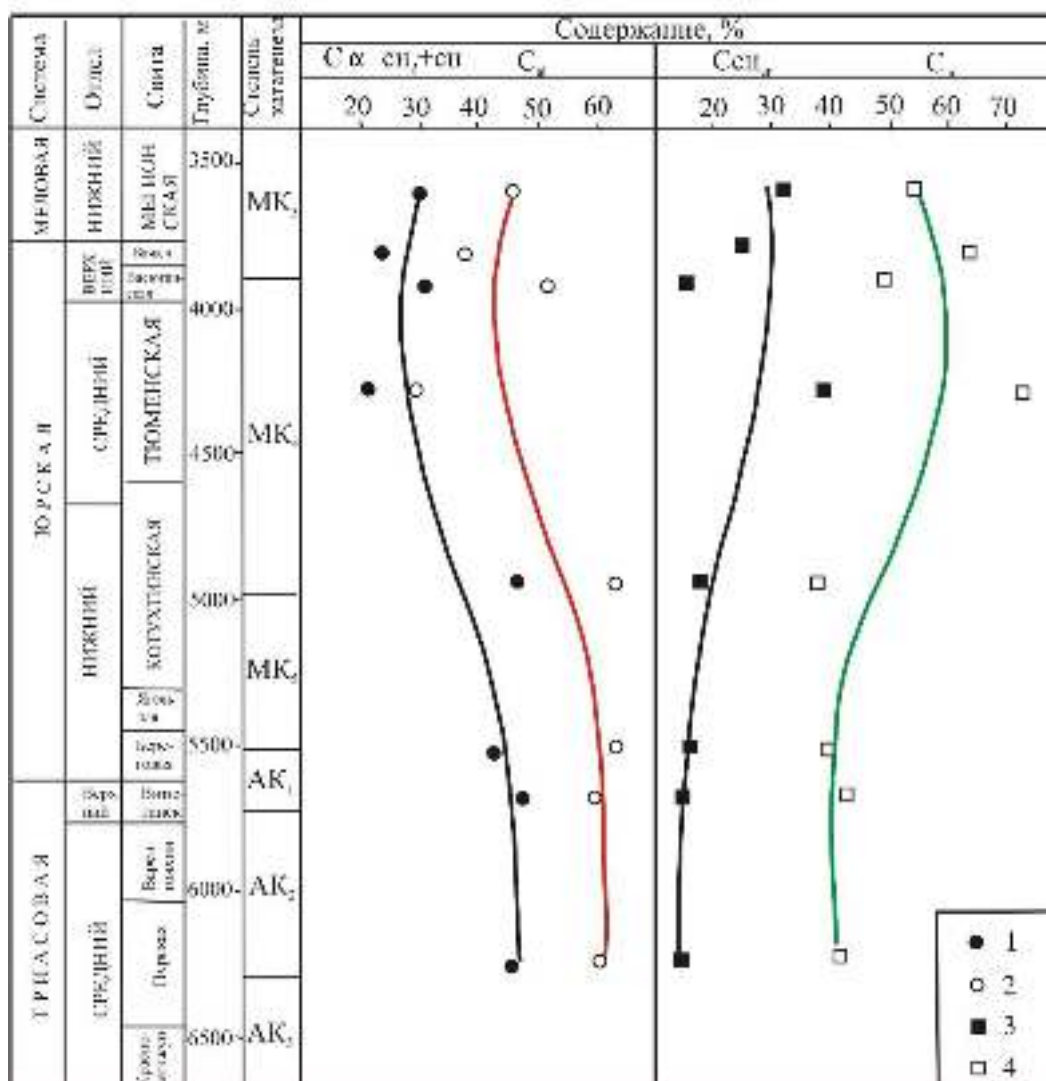


Рисунок 5.26 - Глубинная зональность структурно-группового состава асфальтогеновых кислот битумоидов Тюменской СГ-6.
Условные обозначения см. на рисунке 5.25.

Таким образом, комплексом физических и физико-химических методов изучены особенности поведения смолисто-асфальтеновых веществ битумоидов субконтинентальных отложений в мезо- и апокатагенезе (на больших глубинах).

Выявлена глубинная зональность изменения изотопного, элементного составов, структурно-группового распределения ароматического и алифатического углерода во фракциях бензольных, спиртобензольных смол, асфальтогеновых кислот и собственно асфальтенов. Показано, что на ранних стадиях катагенеза существует систематическое различие в составе и структуре смолисто-асфальтеновых компонентов РОВ в зависимости от принадлежности к ОВ наземной или морской растительности. Так, естественно, из общей закономерности изменения состава и структуры САК с глубиной погружения осадка выпадают результаты изучения

смола и асфальтенов битумоидов баженовской свиты (см. рисунки 5.21-5.27, таблицы 5.17-5.28). Кроме того, по-видимому, судя по данным изучения САК, и в некоторых свитах нижнеюрских отложений РОВ имеет заметную примесь аквагенного ОВ. По крайней мере, результаты исследований свидетельствуют о том, что не всё органическое вещество котухтинской свиты имело преимущественно террагенный тип ОВ.

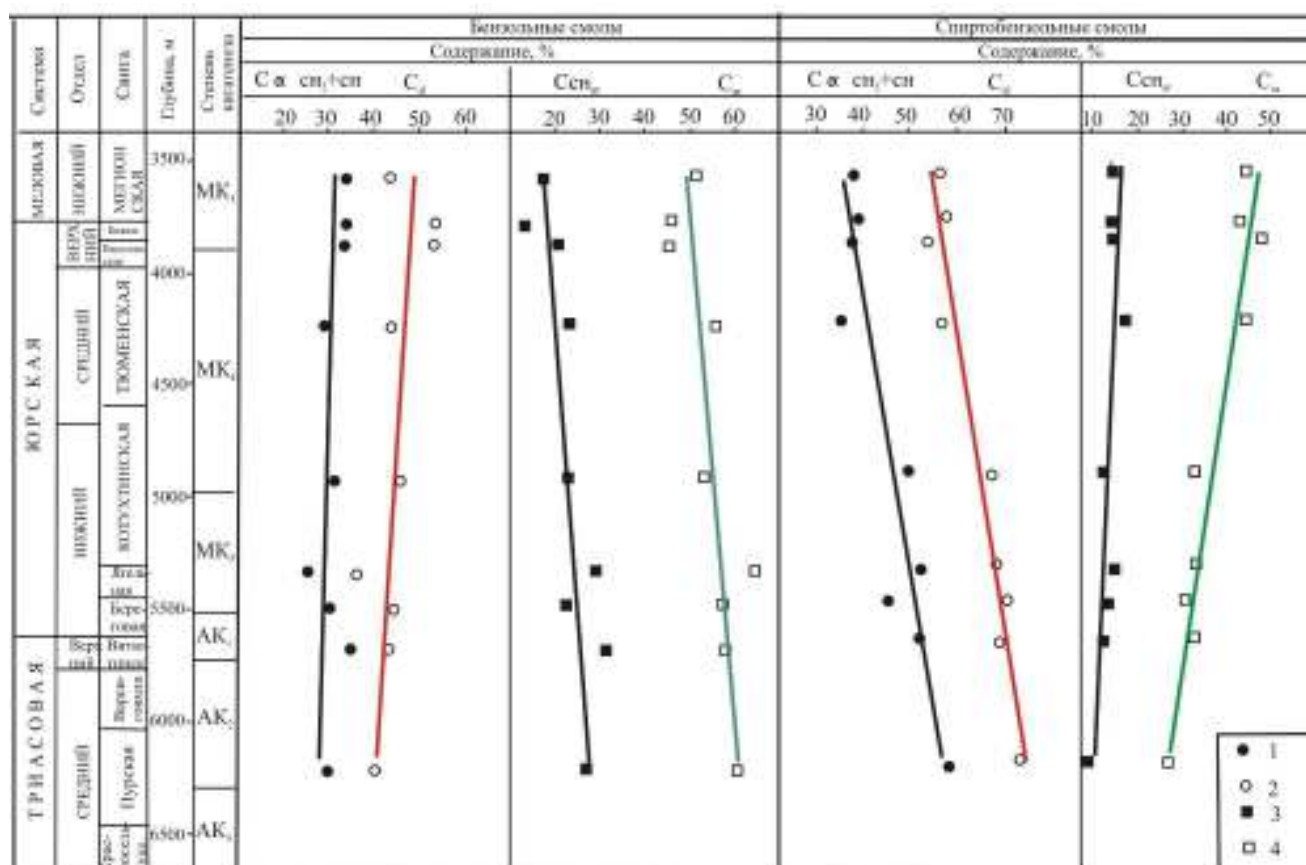


Рисунок 5.27 - Глубинная зональность структурно-группового состава смол битумоидов Тюменской СГ-6. Условные обозначения см. на рисунке 5.21.

Некоторые исследователи в нижней юре в интервале глубин 4967–5038 м выделяют тогурскую пачку [Конторович и др., 1967а и др.], сформировавшуюся в условиях крупных пресноводных, гидродинамически малоактивных водоемов. Не исключено также, что на состав и структуру битумоидов в этих отложениях существенное оказали миграционные процессы.

Анализ особенностей преобразования смолисто-асфальтеновых компонентов битумоидов юрских и триасовых отложений в мезо- и апокатагенезе (на примере Тюменской сверхглубокой скважины СГ-6) позволяет сделать следующие выводы:

- Подобно другим угленосным толщам, на этапах мезокатагенеза МК₂ – МК₃¹ идёт устойчивая карбонизация САК. Симбатно для всех изученных фракций уменьшается доля водорода, азота и атомного соотношения Н/С_{ат}. Степень ароматичности САК при этом растёт, а содержание метиленовых и метильных групп в алифатических заместителях падает. Всюду карбонизация «кислых» компонентов (спиртобензольных смол и асфальтогеновых кислот) идёт медленнее [Борисова, 2004, 2008б].

- В конце мезокатагенеза и начале апокатагенеза в юре и в триасе, начиная с глубины приблизительно 5600 м (для каждой фракции САК она различна), привычная картина карбонизации асфальтенов и бензольных смол дополняется «повышенной окисленностью» спиртобензольных смол и асфальтогеновых кислот [Силина и др., 1992]. Это выражается в увеличении водорода, кислорода, атомного соотношения Н/С_{ат} и уменьшении степени ароматичности и замещённости молекул асфальтенов, асфальтогеновых кислот и спиртобензольных смол [Борисова, 2008б, 2010б]. Содержание ароматического углерода в бензольных смолах при этом увеличивается. Эти процессы наблюдаются параллельно с увеличением доли высококонсированных ароматических углеводородов в нафтенно-ароматических фракциях, как это было показано автором в работах [Конторович и др., 1995в; Борисова, 2008б и др.]. В количественном отношении асфальтены убывают, но в них растёт роль конденсированных атомов углерода. По-видимому, на глубинах свыше 5600 м Тюменской сверхглубокой скважины СГ-6 м не исключены процессы структурных «перекачек» между асфальтенами, смолами и полиароматическими углеводородами. Подобные процессы описаны и в работе А.Э.Конторовича, И.Д.Поляковой с соавторами [Конторович и др., 1988б], в которой также проводилось изучение особенностей состава и структуры битумоидов на больших глубинах и был отмечен переход асфальтенов в кероген. Таким образом, деструкция асфальтенов, с одной стороны, по-видимому, приводит к переходу наиболее конденсированной части асфальтенов в нерастворимое состояние и выпадению в породе, а с другой - лёгкая часть асфальтенов, возможно, идёт на новообразование УВ, в конечном счёте метана.

- Проведённое исследование катагенетической зональности преобразования САК битумоидов субугленосных толщ показало важную роль смол и асфальтенов в новообразовании УВ и вообще в процессах нефтедогенеза. По мнению авторов работ [Конторович и др., 1988б; Габинет М., Габинет Л., 1988; Борова, 2008б и др.], в протокатагенезе основным генератором УВ являются смолы и асфальтены. В катагенезе, где преобразование ОВ протекает ступенчато и где преобладающим является либо процесс новообразования, либо эмиграции УВ, участие смолисто-асфальтеновых компонентов в общем процессе также немало важно. Отсюда ступенчатость изменения состава САК и, главным образом, асфальтенов в значительной степени связана с различной долей их участия в том или ином процессе. В апокатагенезе содержание асфальтенов к глубине 6400 м убывает, но имеет место нарастание количества УВ по остаточному признаку. По-видимому, за счёт деструкции асфальтенов идёт перераспределение их ароматических структур между бензольными смолами и высоко конденсированными ароматическими УВ нафеново-ароматических фракции, переход их алифатических структур в метаново-нафеновые фракции, а кислородсодержащих структур – в спиртобензольные смолы и асфальтогеновые кислоты (окисленность которых существенно возрастает). О перераспределении между смолами и асфальтенами битумоидов РОВ глубоких скважин упоминается и в работе А.Э.Конторовича, И.Д.Поляковой и др. [Конторович и др., 1988б]. Следует отметить, что изучался в этой статье типично угленосный разрез и, возможно, процессы преобразования ОВ и САК, а частности, были несколько отличными от изученного разреза. По крайней мере, по материалам изучения Средне-Вилуйской скважины на глубине 5300 м «высадка» асфальтенов закончилась.

В работе М.П. Габинет и Л.М.Габинет [Габинет М., Габинет Л., 1988] при изучении катагенетической зональности распределения битумоидов на больших глубинах в отложениях палеогена Предкарпатского прогиба и палеозоя Днепровско-Донецкой впадины отмечается, что глубже 5500 м асфальтены отсутствуют. По мнению М.П. Габинет и Л.М.Габинет ниже идут процессы интенсивного газо-

образования. Считается, что асфальтены террагенного ОВ, находящегося на стадиях апокатагенеза, в силу своей сложной ароматической структуры, и наличия коротких алкановых фрагментов, генерируют в основном метан и его лёгкие гомологи. САК аквагенного ОВ, в структуре которых больше нафтеновых колец и длинных алифатических цепей, по-видимому, могут генерировать более разнообразные типы углеводородных соединений [Конторович и др., 1967а; Конторович и др., 1995в; Борисова, 2008б и др.]. Асфальтены РОВ изученной тюменской сверхглубокой скважины выгодно отличаются от асфальтенов битумоидов чисто угленосных Средне-Вилуйской сверхглубокой скважины [Конторович и др., 1988б] и Днепровско-Донецкой впадины [Габинет М., Габинет Л., 1988] тем, что на глубине ниже 6000 м асфальтены ещё присутствуют в битумоиде. Это связано, по-видимому, либо с наличием полимерлипидного материала в составе ОВ нижнеюрских отложений, либо с влиянием температурных процессов. Возможно, что «переломный» период для асфальтеновых веществ битумоидов из отложений данной скважины соответствует большим глубинам [Борисова, 2008б].

Таким образом, детальное изучение строения смолисто-асфальтеновых компонентов ОВ отложений юры и триаса Тюменской СГС-6 комплексом геохимических методов позволило проследить динамику изменения состава и структуры смол и асфальтенов на больших глубинах в апокатагенезе [Борисова, 2008б, 2010б]. Это позволило автору работы, наряду с другими исследователями [Конторович и др., 1988б; Конторович и др., 1995в; Полякова, Борукаев, 1996], возможно, высказать предположение о продуцировании на больших глубинах различных групп углеводородов.

Следует, однако, отметить, что работы по изучению особенностей характера преобразования состава и структуры смолисто-асфальтовых компонентов в условиях высоких температур и давления необходимо продолжить как на образцах других глубоких скважин Западной Сибири (подобраны образцы Еньяхинской и Евояхинской скважин), так и на модельных экспериментах. Необходимо выявить также окислительное влияние минеральной среды [Файзуллина и др., 1992; Силина и др., 1992; Полякова, Борукаев, 1996 и др.].

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ (АСФАЛЬТЕНОВ И СМОЛ) НЕФТЕЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

6.1. Региональные закономерности изменения физико-химических свойств нефтей

Региональные закономерности изменения состава западносибирских нефтей привлекали внимание исследователей уже на самых ранних этапах исследования этого бассейна. Первые схемы изменения плотности и сернистости нефтей были опубликованы уже в 1965-67 гг. (Ф.Г. Гурари, Н.П. Запивалов, А.Э. Конторович, И.И. Нестеров, А.В. Рыльков, О.Ф. Стасова, Б.П. Ставицкий и др.). В дальнейшем подобные построения повторялись неоднократно, главным образом в СНИИГ-ГИМСе. В 60-70е годы в построенных картах информация по северным районам мегабассейна была представлена единичными пробами. В восьмидесятые годы было начато планомерное изучение нефтегазоносности неокомских отложений Ямало-Ненецкого автономного округа. Одновременно ряд скважин был пробурен до 5 и более километров, и многие из них полностью вскрыли разрез юры, а Тюменская сверхглубокая скважина СГ-6 полностью вскрыла разрез мезозоя и вошла в пермские отложения. Во многих из этих скважин были получены промышленные притоки нефти и конденсатного газа, а также зафиксированы нефте- и газопроявления. Таким образом, впервые появилась возможность построить для юрских отложений северной половины Западно-Сибирского мегабассейна не карты прогноза свойств нефтей, а, в силу малочисленности точек, схематические карты изменения основных параметров нефтей, которые могут использоваться как инструмент для прогноза нефтей и конденсатов с определенными свойствами в перспективных, но малоизученных районах. Схематические карты распределения физико-химических свойств нефтей построены в ИНГГ СО РАН под руководством академика А.Э. Конторовича авторским коллективом: Л.С. Борисова, Д.В. Кося-

ков, В.О. Красавчиков, Е. П. Стрехлетова. При построении карт учтены структурно-геологические особенности соответствующих комплексов (Рисунки 6.1, 6.2) [Конторович и др., 2001].

В настоящей работе представлены карты для всех основных региональных резервуаров (нижняя и средняя юра в целом, верхняя юра (горизонты П, Ю₀, Ю₁), неомок, апт-альб-сеноман), построенные при участии автора. Комплект карт для каждого резервуара (группы гидродинамически связанных резервуаров) включает карты содержания в нефтях серы, смол и асфальтенов (Рисунки 6.3-6.14). Схематические карты физико-химических свойств нефтей [Kontorovich et al., 2001] вместе с построенными картами распределения параметров УВ С₅-С₈ в нефтях и конденсатах [Борисова и др., 2000; Борисова, Фурсенко, Фомин, 2004; Фурсенко, 2008] могут служить не только основой для дифференциации прогнозных ресурсов нефти по качеству, но и для выработки оптимальных схем их транспортировки и переработки.

Нефти нижнесреднеюрского нефтегазоносного комплекса. Области распространения сернистых нефтей (содержание серы 1,0-1,5 %) на карте распределения серы в нефтях в центральной части Западно-Сибирской гемисинеклизы: Сургутский и юго-западная часть Вартовского районов Среднеобской НГО, северо-восточная часть Демьянского района Каймысовской НГО (Рисунок 3.4). Единичные пробы нефтей с содержанием серы > 1,0 % встречаются на западе Салымского района Фроловской НГО, в центральной части Красноленинского района Красноленинской НГО, на западе Пудинского района Васюганской НГО [Борисова, 2015]. Высокосернистые нефти локализируются на северо-восточных и восточных склонах Сургутского свода. Область нефтей средней сернистости (содержание серы 0,5-1,0 %) кольцом охватывает область распространения высокосернистых нефтей, включая на западе практически весь Приобский и Салымский районы, север Уватского и юг Ляминского районов Фроловской НГО, восточную часть Красноленинского района Красноленинской НГО, на юге – северные части Демьянского и Каймысовского районов Каймысовской НГО. На западе Западно-Сибирской гемисинеклизы нефти средней сернистости встречаются на юго-западе и юго-востоке Шаимского района Приуральской НГО (Шаимский мегавыступ).

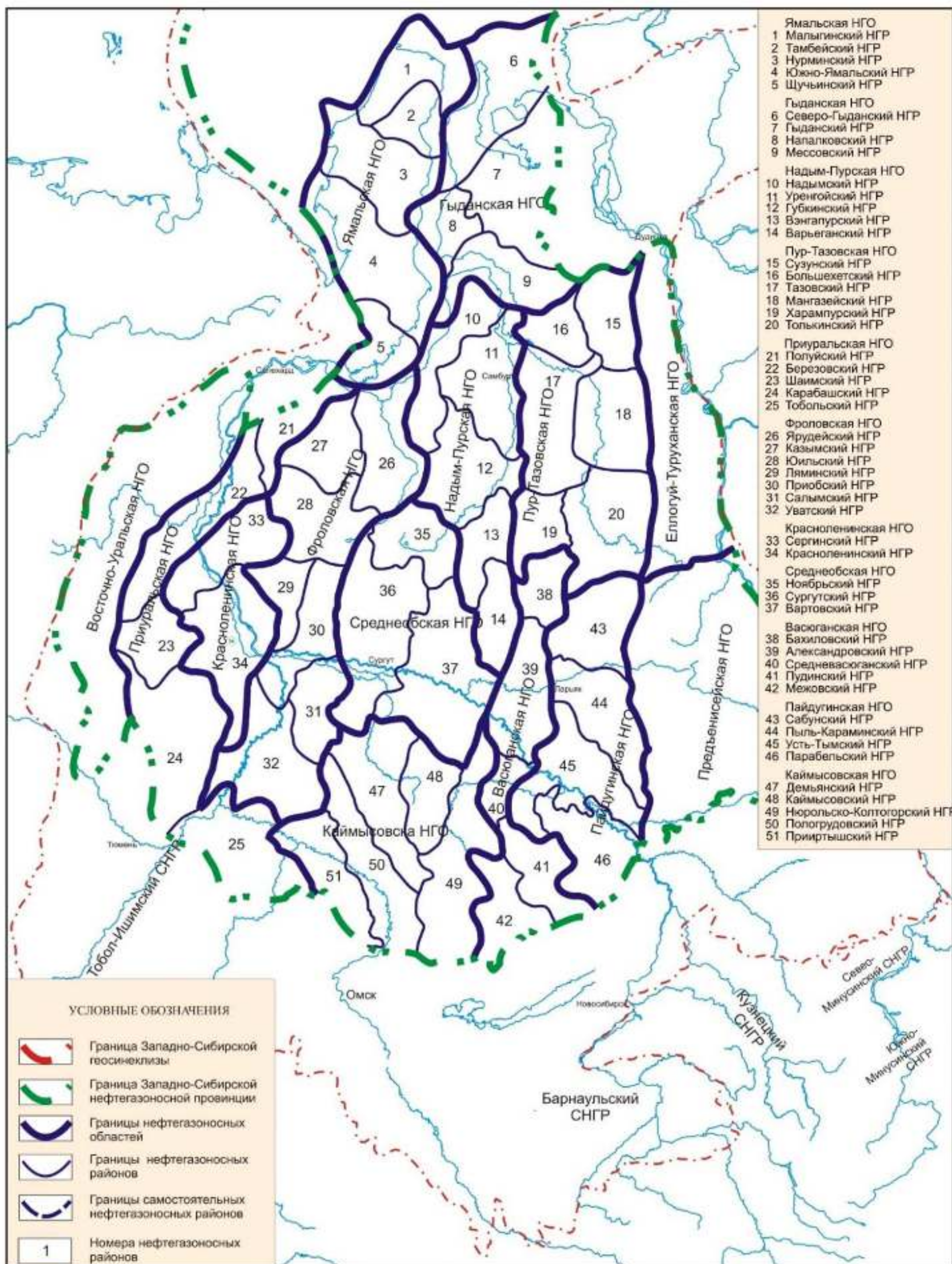


Рисунок 6.1 - Нефтегазогеологическое районирование Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции [Переоценка..., 2003].

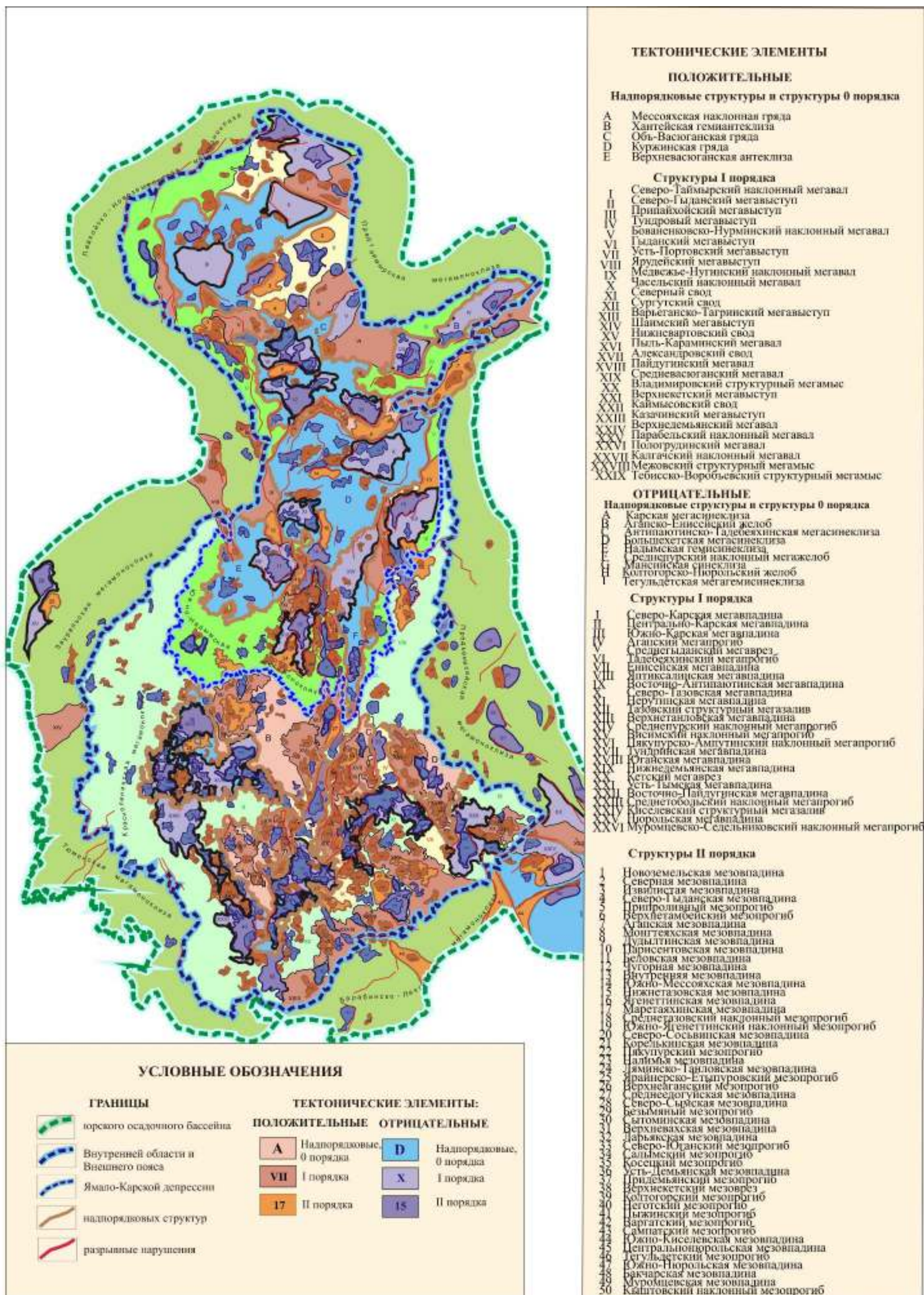


Рисунок 6.2 - Выкопировка из тектонической карты юрского структурного яруса Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции из [Конторович и др., 2001].

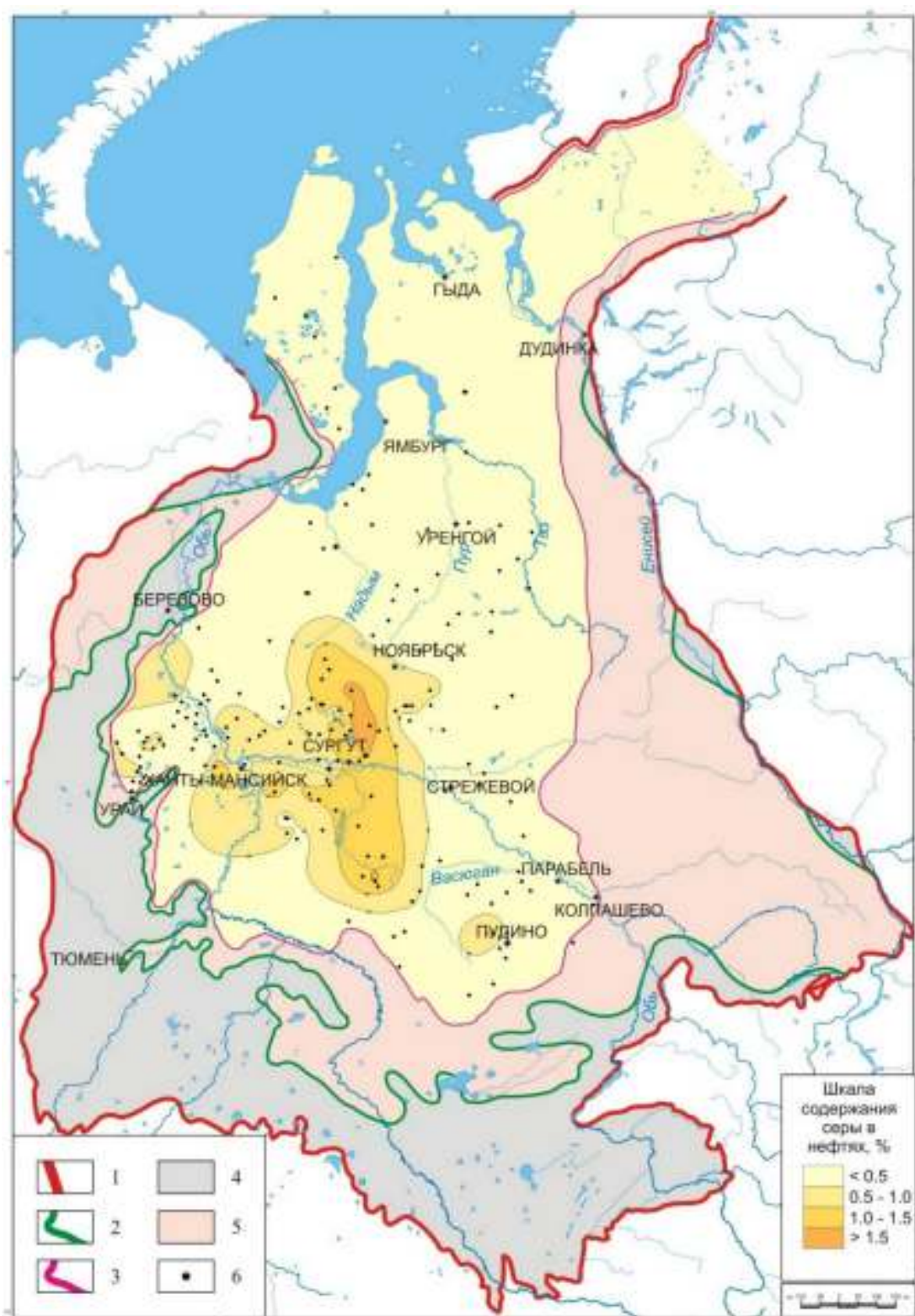


Рисунок 6.3 - Схематическая карта распределения серы в нефтях из среднеюрских отложений Западной Сибири.

Условные обозначения: 1 - граница Западно-Сибирского седиментационного бассейна; 2 – граница распространения ниже-среднеюрских отложений; 3 - граница перспективных для обнаружения залежей нефти и газа территорий в комплексе; 4 - зона отсутствия ниже- среднеюрских отложений в осадочном бассейне; 5 - малоперспективные и бесперспективные земли в ниже-среднеюрских отложениях; 6 - точки отбора проб нефтей на месторождениях.

Область распространения малосернистых нефтей располагается на севере, востоке и на юго-востоке Западно-Сибирской гемисинеклизы: Ямальская, Гыданская (Антипаютинская), Пур-Тазовская, Надым-Пурская, Пайдугинская, Васюганская, частично Фроловская, Среднеобская, Каймысовская, Красноленинская НГО. Зоны распространения высокосмолистых и смолистых нефтей: Сургутский район (юго-восточный склон Сургутского свода, Южно-Надымская мегамоноклиза и осложняющий её Лукъявинский наклонный мезовал), Вартовского района (Хантейская гемиантеклиза) Среднеобской НГО, а также в пределах Демьянского района (Юганская мегавпадина, Северо-Демьянская мегамоноклиналь) Каймысовской НГО и Ляминского района (Красноленинская мегамоноклиза) Фроловской НГО (Рисунок 6.4) [Borisova, 2012; Борисова и др., 2018]. Область распространения нефтей средней смолистости занимает практически всю территорию Сургутского района Среднеобской НГО, северную часть Демьянского и центральную часть Каймысовского районов Каймысовской НГО, а также Каймысовский свод, Верхнедемьянский мегавал, за исключением северной части Нюрольско-Колтогорского района, где локализуются нефти с низким содержанием смол. Единичные залежи таких нефтей встречаются в нижнесреднеюрских отложениях на юго-востоке и севере Западно-Сибирской гемисинеклизы: северная часть Пудинского района Васюганской НГО, северо-западная часть Парабельского и юг Усть-Тымского районов Пайдугинской НГО (Парабельский наклонный мегавал), северная часть Александровского района Васюганской НГО (Александровский свод); северо-запад Ноябрьского района Среднеобской НГО, южная часть Вэнгапурского района Надым-Пурской НГО, южная часть Нурминского района Ямальской НГО и центральная часть Мессовского района Гыданской НГО (Среднемессояхский мезовал).

Аналогично зонам распространения высокосмолистых нефтей расположены и зоны нефтей с высоким содержанием асфальтенов ($>3,00\%$): северо-запад Сургутского (Южно-Надымская мегамоноклиза) и юг Вартовского (Хантейская гемиантеклиза) районов Среднеобской НГО, Юганский (Северо-Демьянская мегамо-

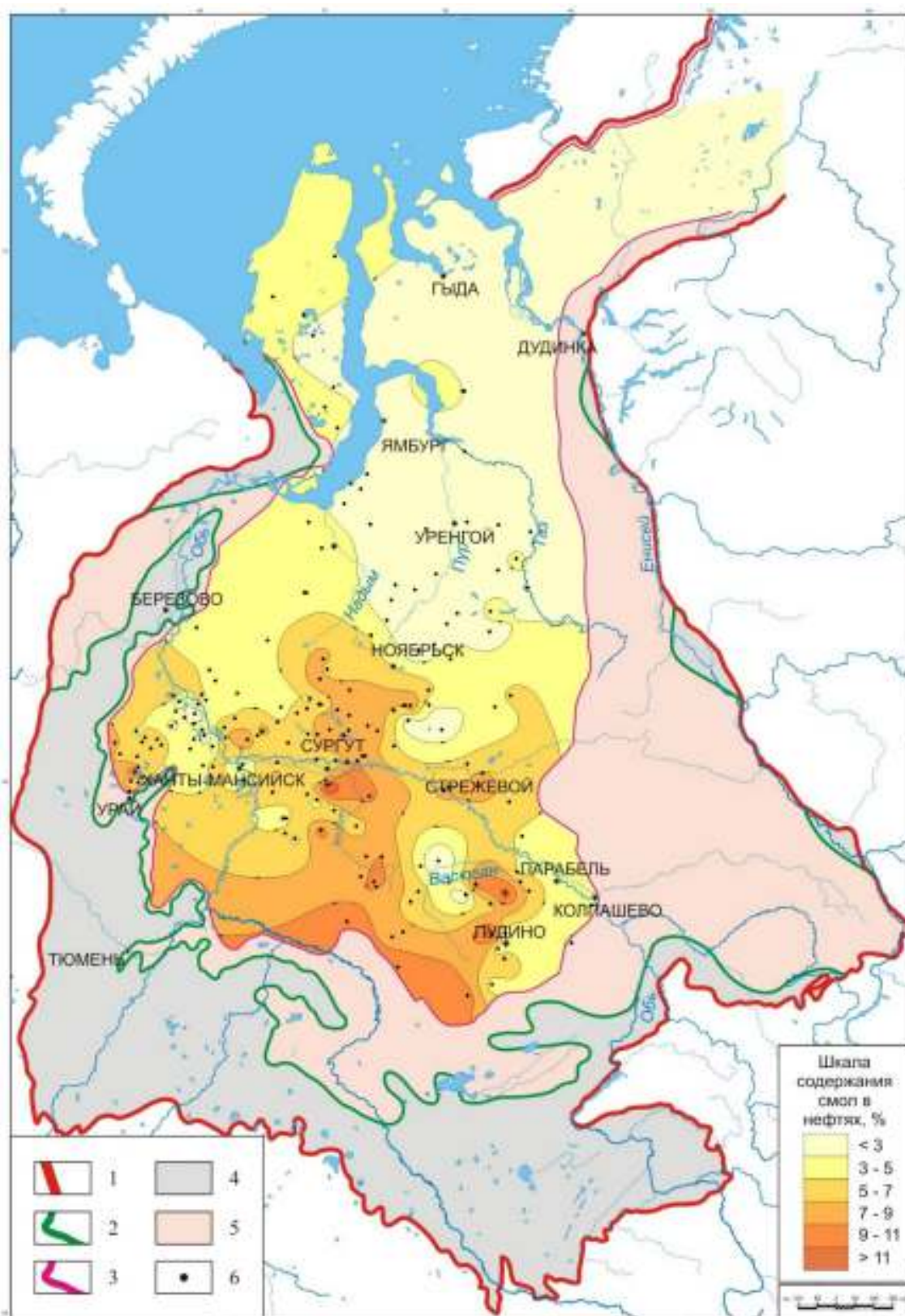


Рисунок 6.4 - Схематическая карта распределения смол в нефтях из среднеюрских отложений Западной Сибири.

Условные обозначения: 1 - граница Западно-Сибирского седиментационного бассейна; 2 - граница распространения ниже-среднеюрских отложений; 3 - граница перспективных для обнаружения залежей нефти и газа территорий в комплексе; 4 - зона отсутствия ниже-среднеюрских отложений в осадочном бассейне; 5 - малоперспективные и бесперспективные земли в ниже-среднеюрских отложениях; 6 - точки отбора проб нефтей на месторождениях.

ноклиналь) район, северная часть Демьянского (Юганская мегавпадина, Верхне-демьянский мегавал), северо-запад Каймысовского (Каймысовский свод) районов Каймысовской НГО (Рисунок 6.5) [Borisova, 2012; Борисова, 2015]. Единичные пробы нефтей с высоким содержанием асфальтенов встречаются на севере Вартовского района (Южно-Надымская мегамоноклиза) Среднеобской НГО, в центральной части Салымского и южной части Приобского районов (Тундринская мегавпадина) Фроловской НГО, а также в Краснотенинском районе Краснотенинской НГО, Шаимском районе Приуральской НГО, на юге Демьянского района Каймысовской НГО. Пробы нефтей с содержанием асфальтенов от 2,0 до 3,0 % локализуются в Сергинском районе Приуральской НГО, в Пудинском и Александровском районах Васюганской НГО. На остальной территории Западной Сибири нефти из нижнесреднеюрских залежей характеризуются содержанием асфальтенов не выше 1,0 %. На севере Надым-Пурской и на юге Гыданской НГО встречаются практически безасфальтенистые нефти.

Нефти верхнеюрского нефтегазоносного комплекса. Зоны распространения верхнеюрских нефтей с высокой концентрацией серы практически совпадают с зонами распространения смолистых нефтей с высоким содержанием асфальтенов [Kontorovich, Borisova et al., 2001]. Высокосернистые нефти (с содержанием серы более 1,5 %) встречаются в восточных частях Сургутского района Среднеобской НГО (Рисунок 6.6). Нефти с содержанием серы от 1,0 до 1,5 % локализуются в Сургутском и на юго-западе Вартовского районов Среднеобской НГО, а также на северо-востоке Демьянского и на северо-западе Каймысовского районов Каймысовской НГО. В северо-восточном направлении (от Среднеобской НГО к Надым-Пурской и Пур-Тазовской НГО) и в юго-восточных районах провинции (от Каймысовской к Васюганской и Пайдугинской НГО) локализуются лёгкие малосернистые нефти (содержание серы не превышает 0,5 %).

В нефтях верхнеюрского нефтегазоносного комплекса содержание смол не менее контрастно, чем в нефтях из нижнесреднеюрских залежей (среднее – 5,5 %). В общем случае, региональная направленность изменения содержания смол, как и

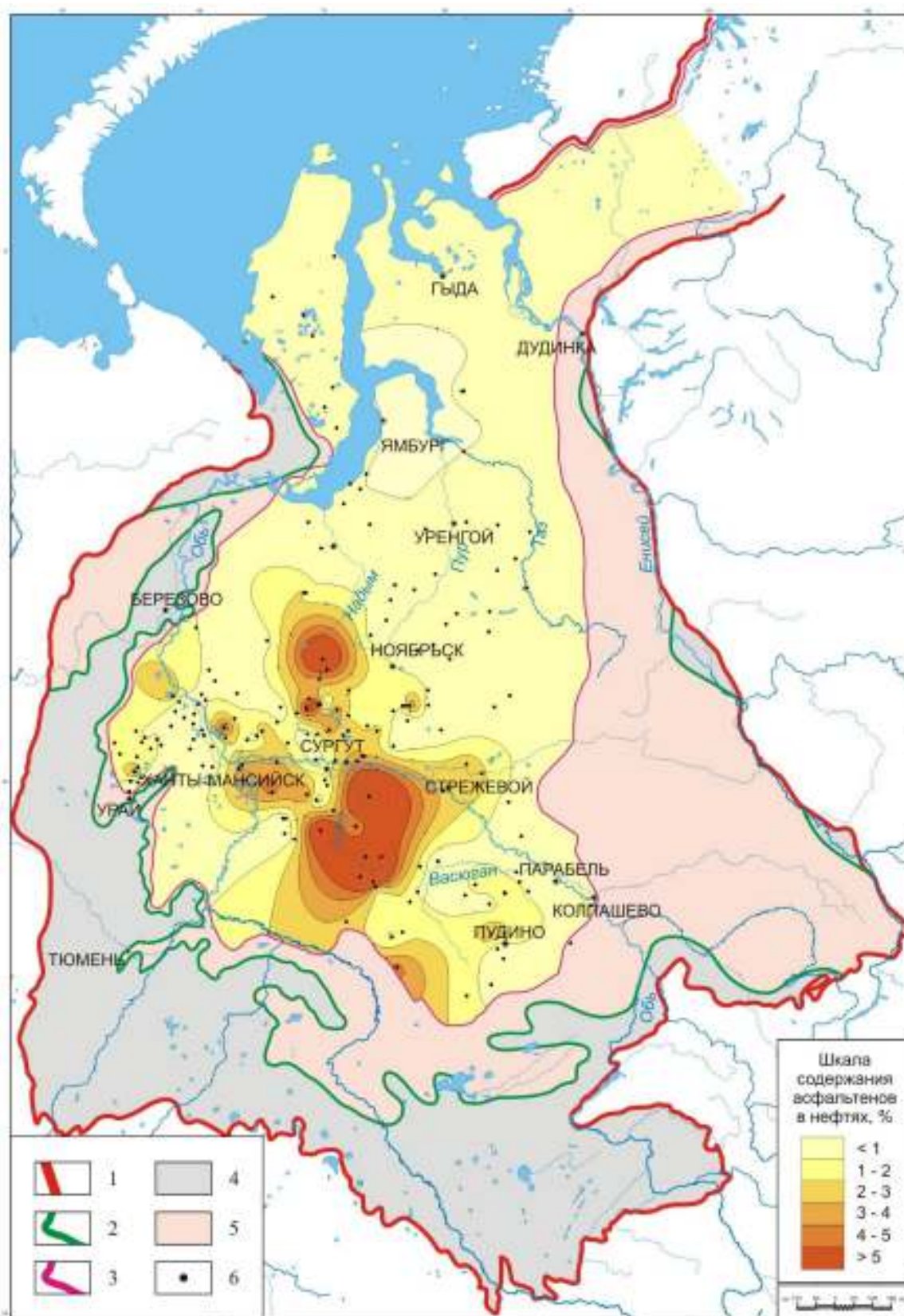


Рисунок 6.5 - Схематическая карта распределения асфальтенов в нефтях из среднеюрских отложений Западной Сибири.

Условные обозначения: 1 - граница Западно-Сибирского седиментационного бассейна; 2 - граница распространения нижне- среднеюрских отложений; 3 - граница перспективных для обнаружения залежей нефти и газа территорий в комплексе; 4 - зона отсутствия нижне- среднеюрских отложений в осадочном бассейне; 5 - малоперспективные и бесперспективные земли в нижне- среднеюрских отложениях; 6 - точки отбора проб нефтей на месторождениях.

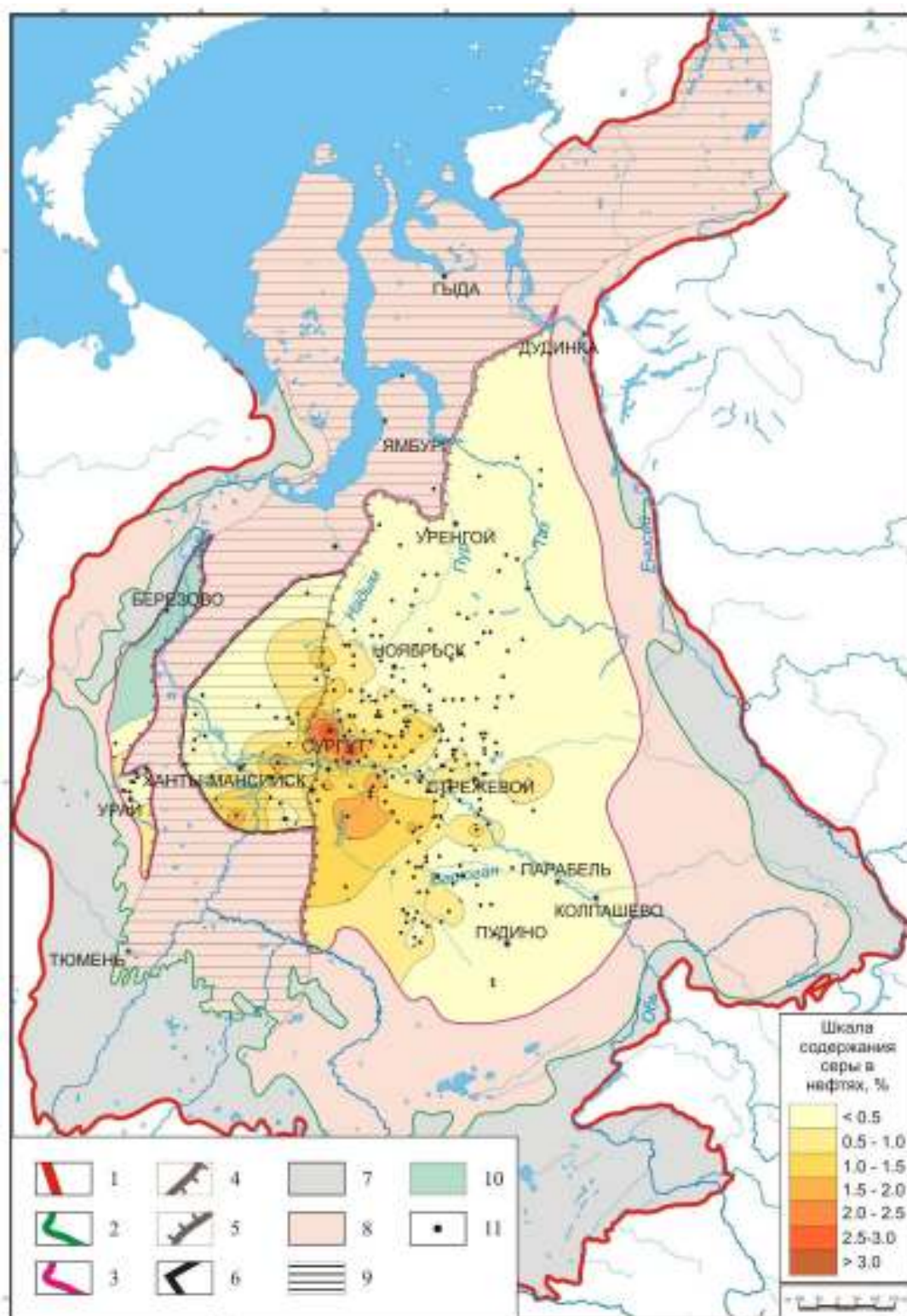


Рисунок 6.6 - Схематическая карта распределения серы в нефтях из верхнеюрских отложений Западной Сибири.

Условные обозначения: 1 - граница Западно-Сибирского седиментационного бассейна; 2 - граница распространения верхнеюрских отложений; 3 - граница перспективных для обнаружения залежей нефти и газа территорий в комплексе; 4 - сплошного распространения песчаников в горизонте Ю1; 5 - распространения песчаников вогулгинской толщи; 6 - области доказанной нефтеносности баженовской и абалакской свит в зоне отсутствия горизонта Ю1 и вогулгинской толщи; 7 - зона отсутствия отложений верхней юры в осадочном бассейне; 8 - малоперспективные и бесперспективные земли в отложениях верхней юры; 9 - область отсутствия песчаников горизонта Ю1 и вогулгинской толщи; 10 - Березовский газоносный район; 11 - точки отбора проб нефтей на месторождениях.

для нефтей нижнесреднеюрского комплекса, выражается в уменьшении этого параметра от нефтеносных центральных и южных районов Западной Сибири к преимущественно газоконденсатоносным северным и арктическим территориям (Рисунок 6.7) [Борисова и др., 2018]. На востоке бассейна (Пайдугинская НГО) возможно обнаружение нефтей с низким содержанием смол ($< 3,0 \%$). Наиболее смолисты ($> 11,0 \%$) нефти Среднеобской, Каймысовской и Фроловской НГО.

Подобная картина характерна и для распределения концентраций асфальтенов в нефтях: на северо-западе Сургутского, на юго-западе Вартовского районов Среднеобской НГО и на севере Демьянского и северо-западе Каймысовского районов Каймысовской НГО встречаются нефти с концентрацией асфальтенов выше $5,0 \%$ (Рисунок 6.8). Единичные пробы нефтей с содержанием асфальтенов свыше $4,0 \%$ располагаются в Салымском районе Фроловской НГО, в Краснотуркменском районе Краснотуркменской, на юге Демьянского района Каймысовской НГО. На большей части востока и северо-востока Западно-Сибирской гемисинеклизы содержание асфальтенов в нефтях не превышает $1,0 \%$ [Kontorovich, Borisova et al., 2001].

Многие из выявленных закономерностей изменения физико-химических свойств нефтей в отложениях верхней юры достаточно широко известны и неоднократно обсуждались. Так, А.Э. Конторовичем и О.Ф. Стасовой (1964, 1978) в центральной части Западной Сибири в пределах Среднеобской и Каймысовской НГО выделяются тяжёлые, высокосернистые, высокосмолистые, малопарафинистые нефти. В северных районах Западной Сибири, по их мнению, накапливались преимущественно лёгкие, малосмолистые, малосернистые и высокопарафинистые нефти. По-видимому, общая взаимосвязь и единый характер изменения параметров нефтей пластов Ю₁ и Ю₀ обусловлены главным образом особенностями условий накопления и фоссилизации исходного ОВ.

Нефти мелового комплекса. Физико-химический состав нефтей меловых отложений рассмотрен для двух нефтегазоносных горизонтов: берриас-готеривского и готерив-аптского.

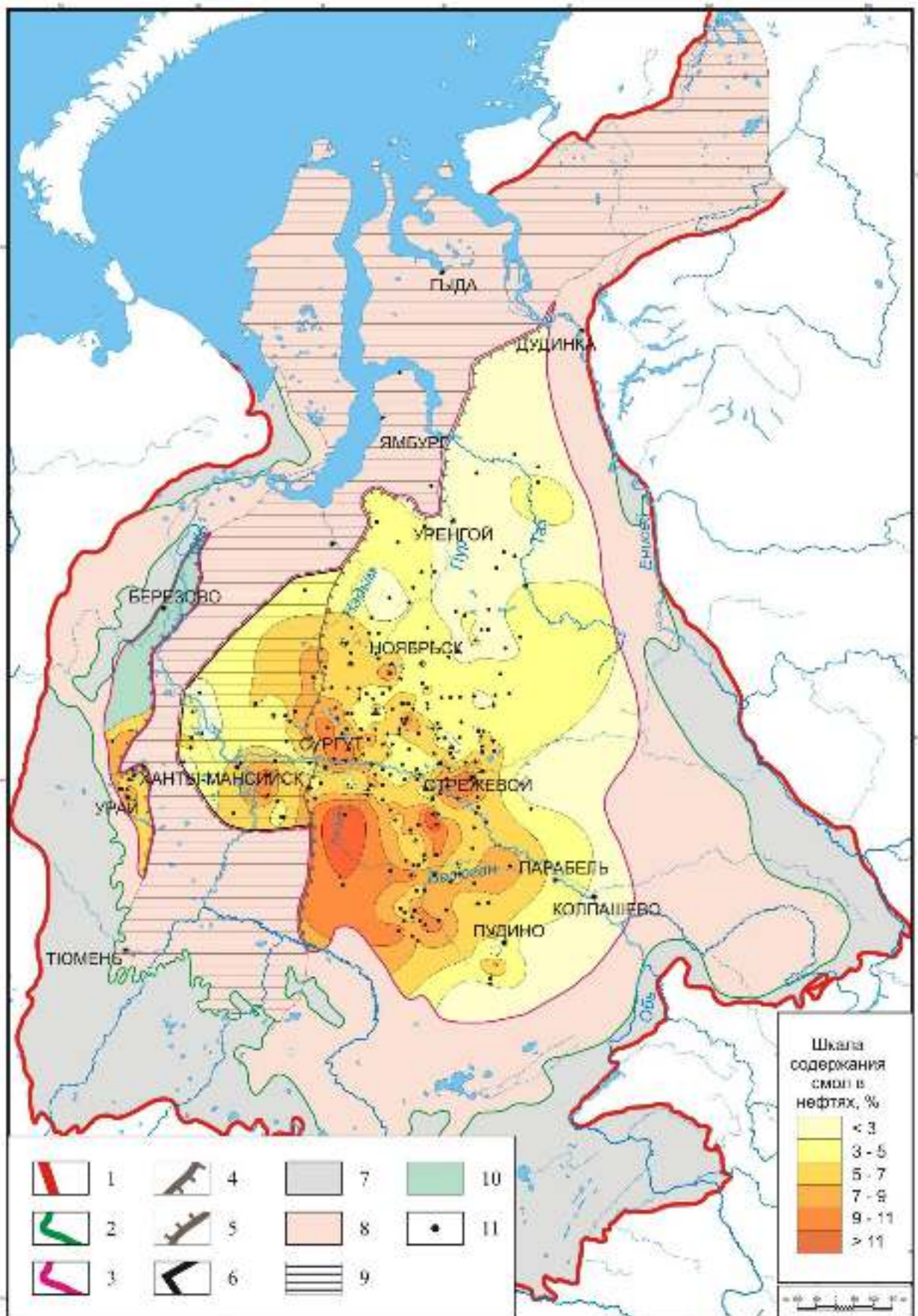


Рисунок 6.7 - Схематическая карта распределения смол в нефтях из верхнеюрских отложений Западной Сибири.

Условные обозначения соответствуют обозначениям рисунка 6.6.

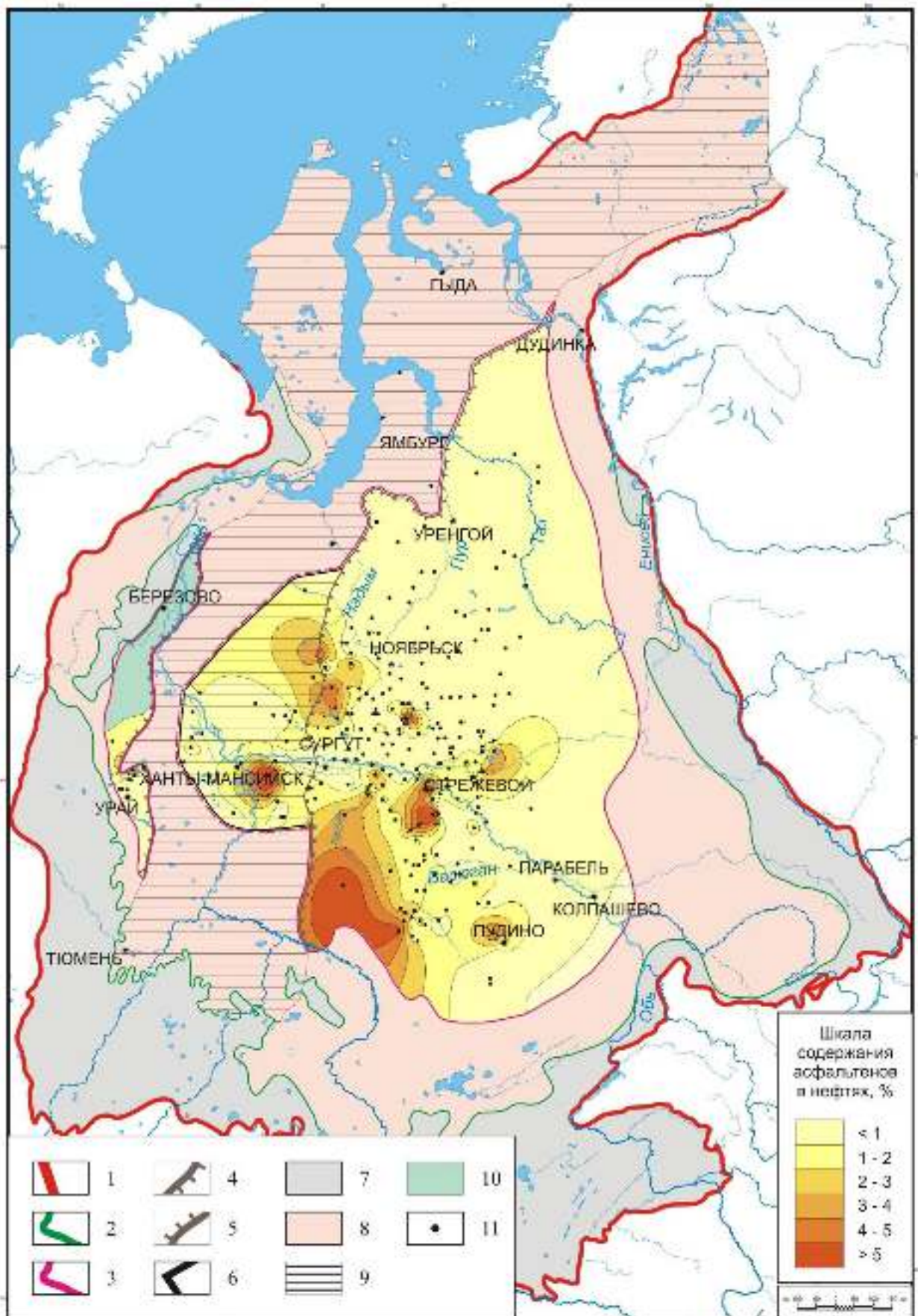


Рисунок 6.8. Схематическая карта распределения асфальтенов в нефтях из верхнеюрских отложений Западной Сибири.

Условные обозначения соответствуют рисунку 6.6.

Нефти берриас-готеривских нефтегазоносных отложений. Основная масса нефтей берриас-готеривского нефтегазоносного горизонта сходна по составу и свойствам с верхнеюрскими нефтями. Однако зоны нефтей с высоким и средним содержанием серы в шельфовых песчаниках берриас-готеривских отложений распространяются в более восточные районы Западной Сибири.

Высокосернистые и сернистые нефти локализуются в Сургутском (Сургутский свод), на востоке Вартовского (Хантейская гемиянтеклиза) районов Среднеобской НГО, на северо-востоке и на западе Салымского района Фроловской НГО (Мансийская синеклиза) (Рисунок 6.9) [Борисова и др., 2011]. Область распространения нефтей средней сернистости (от 0,5 до 1,0 %) кольцом охватывает область высокосернистых и сернистых нефтей. Это нефти Сургутского, большая часть нефтей Ноябрьского, Вартовского (за исключением узкой полосы на севере и северо-востоке) районов Среднеобской НГО, центральной и южной частей Александровского района Васюганской НГО, северной части Нюрольско-Колтогорского и Демьянского районов Каймысовской НГО, Приобского, центральной части Салымского и Уватского районов Фроловской НГО. Единичные пробы нефтей средней сернистости встречаются в юго-восточной части Юильского, на северо-западе Ярудейского районов Фроловской НГО, на юге Губкинского района Надым-Пурской НГО, в юго-восточной части Харампурского района Пур-Тазовской НГО. На севере, северо-востоке и юго-востоке Западной Сибири локализуются малосернистые нефти (содержание серы $< 0,5$ %): Ямальская, Гыданская (Антипаютинская), Пур-Тазовская, Надым-Пурская, Бахилловский, частично Александровский, Среднеवासюганский районы Васюганской НГО, Прииртышский район Каймысовской НГО, Ярудейский, частично Юильский и Салымский районы Фроловской НГО.

Область распространения нефтей берриас-готеривского нефтегазоносного горизонта с содержанием смол $> 5,0$ % захватывает центральные и южные районы Западно-Сибирской гемисинеклизы: Сургутский, большую часть Ноябрьского, Вартовского (за исключением, частично, северо- и северо-восточных частей) районов Среднеобской НГО, восточную часть Бахилловского, Александровский, северную часть Среднеवासюганского районов Васюганской НГО, юго-восточную часть

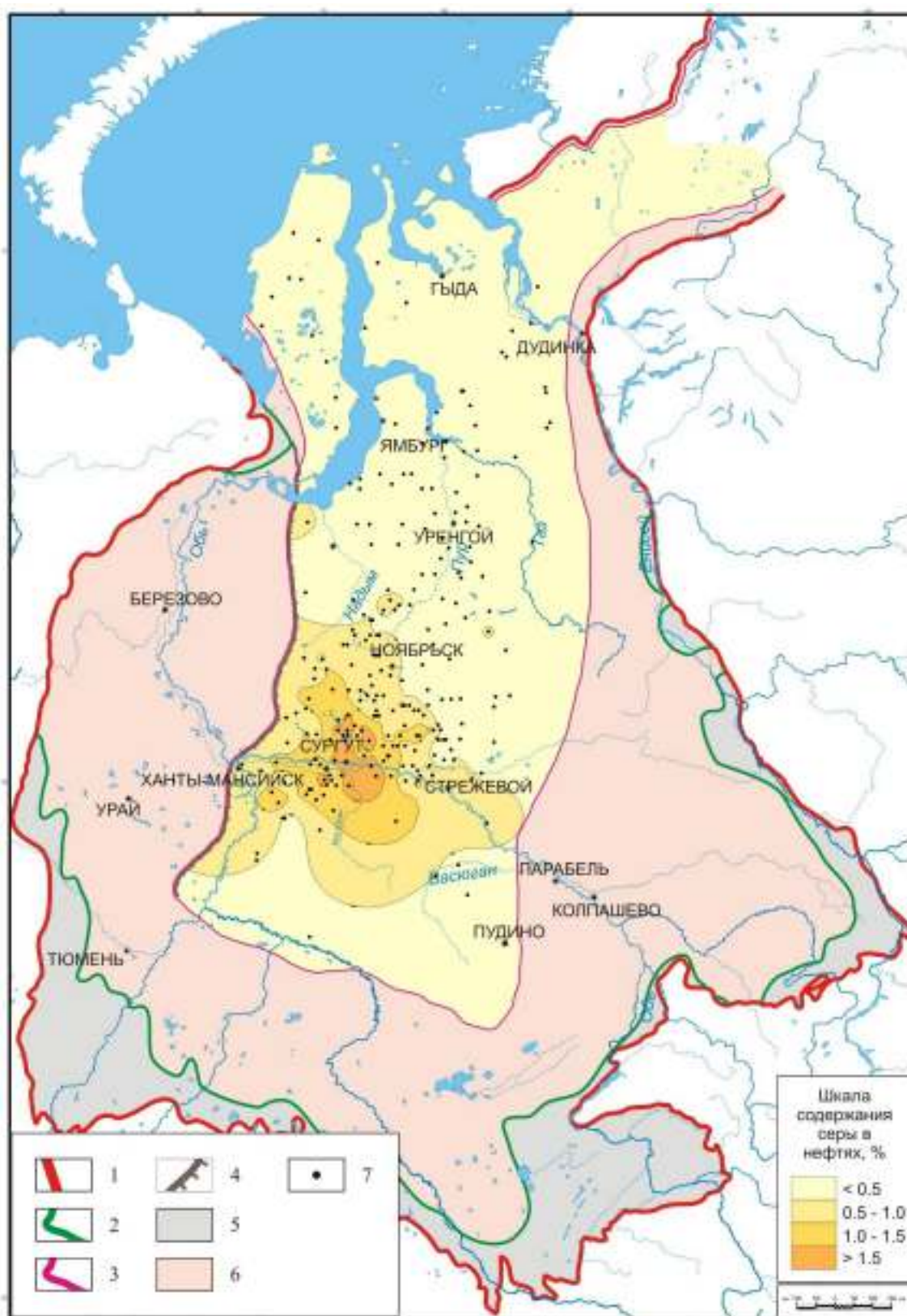


Рисунок 6.9 - Схематическая карта распределения серы в нефтях шельфовых песчаников берриас-готеривских отложений.

Условные обозначения: 1 - граница Западно-Сибирского седиментационного бассейна; 2 - граница распространения нижнемеловых отложений; 3 - граница перспективных для обнаружения залежей нефти и газа территорий в комплексе; 4 - граница распространения шельфовых песчаников; 5 - зона отсутствия отложений нижнего мела в осадочном бассейне; 6 - малоперспективные и бесперспективные земли в берриас-готеривских отложениях; 7 - точки отбора проб нефти на месторождениях.

Юильского, северную и южную часть Приобского, Уватский и северную часть Салымского районов Фроловской НГО. Наиболее смолистые нефти (с содержанием смол $>9,0\%$) локализуются в центральных и южных областях Сургутского района Среднеобской НГО (Рисунок 6.10) [Борисова и др., 2011]. Единичные пробы смолистых нефтей встречаются на западе Вартовского и Ноябрьского районов Среднеобской НГО, на западе Салымского района Фроловской НГО, на западе Нюрольско-Колтогорского района Каймысовской НГО, в юго-восточной части Харампурского района Пур-Тазовской НГО. На большей территории севера Западно-Сибирской гемисинеклизы содержание смол в нефтях менее $3,0\%$: Ямальская НГО (за исключением единичных проб в Южно-Ямальском и Нурминском районах), Гыданская (Антипаютинская) НГО (за исключением единичных проб на западе Гыданского и на востоке Мессовского районов), Пур-Тазовская НГО (за исключением единичных проб на севере Тазовской НГО), Надымский, Уренгойский, север Губкинского районов Надым-Пурской НГО. На юге Средневасюганского района Васюганской НГО, в центральных частях Приобского и Салымского районов Фроловской НГО также встречаются единичные пробы малосмолистых нефтей (с содержанием смол $<3,0\%$). На юге Губкинского, в Вэнгапурском, в Варьеганском районах Надым-Пурской НГО локализуются нефти с содержанием смол от $3,0$ до $5,0\%$, а иногда и выше.

Параллельно с изменением сернистости нефтей закономерно изменяются остальные параметры их состава: содержание асфальтенов, парафинов, выход бензинов и другие. в нефтях севера и востока Западно-Сибирской гемисинеклизы содержание асфальтенов не превышает $1,0\%$: Ямальская, Гыданская (Антипаютинская), Пур-Тазовская, Надым-Пурская (за исключением единичных проб на юге Губкинского и Варьеганского районов), Бахилловский, Средневасюганский, частично Александровский районы Васюганской НГО (Рисунок 6.11) [Борисова и др., 2011]. В центральных районах Западно-Сибирской гемисинеклизы нефти с содержанием асфальтенов $<1,0\%$ также отмечаются на юге, севере и на востоке Вартовского и Сургутского районов Среднеобской НГО и в центральных частях Приобского и Салымского районах Фроловской НГО.

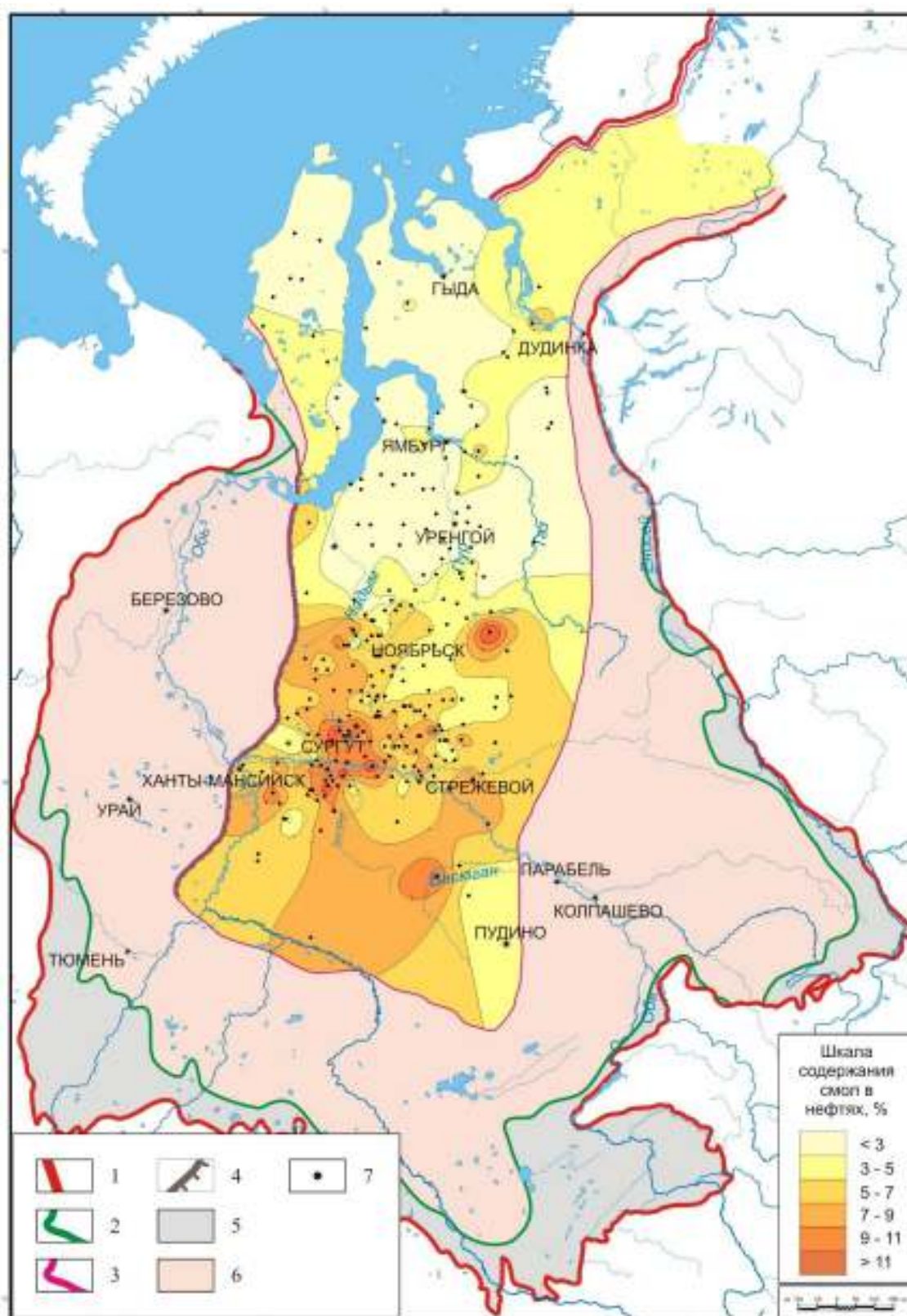


Рисунок 6.10 - Схематическая карта распределения смол в нефтях шельфовых песчаников берриас-готеривских отложений.

Условные обозначения: 1 - граница Западно-Сибирского седиментационного бассейна; 2 - граница распространения нижнемеловых отложений; 3 - граница перспективных для обнаружения залежей нефти и газа территорий в комплексе; 4 - граница распространения шельфовых песчаников; 5 - зона отсутствия отложений нижнего мела в осадочном бассейне; 6 - малоперспективные и бесперспективные земли в берриас-готеривских отложениях; 7 - точки отбора проб нефтей на месторождениях.



Рисунок 6.11 - Схематическая карта распределения асфальтенов в нефтях шельфовых песчаников берриас-готеривских отложений.

Условные обозначения: 1 - граница Западно-Сибирского седиментационного бассейна; 2 - граница распространения нижнемеловых отложений; 3 - граница перспективных для обнаружения залежей нефти и газа территорий в комплексе; 4 - граница распространения шельфовых песчаников; 5 - зона отсутствия отложений нижнего мела в осадочном бассейне; 6 - малоперспективные и бесперспективные земли в берриас-готеривских отложениях; 7 - точки отбора проб нефти на месторождениях.

Нефти с высоким содержанием асфальтенов, достигающим до 5,0 %, встречаются спорадически в Сургутском районе, на юго-востоке Ноябрьского района Среднеобской НГО, на северо-востоке Салымского района Фроловской НГО. На юге Западной Сибири в Уватском, Салымском районах Фроловской НГО, в Демьянском, Пологрудовском, Нюрольско-Колтогорском районах Каймысовской НГО локализуются нефти с содержанием асфальтенов от 2,00 до 3,00 %.

Нефти готерив-аптского нефтегазоносного горизонта. В региональном плане нефти в пластах А и ТП (аналог пластов А на севере) распространены не только в центральной и западной частях бассейна, но и занимают значительную площадь на востоке и на севере Западно-Сибирской гемисинеклизы [Ермилов и др., 2004]. Нефти готерив-аптских отложений в среднем более сернисты, чем нефти берриас-готеривского комплекса. Самые сернистые нефти (содержание серы >2,0 %) этого комплекса локализуются в Уватском районе Фроловской НГО (Рисунок 6.12). В центральной части Западно-Сибирской гемисинеклизы распространены сернистые нефти с содержанием серы от 1,0 до 1,5 % и нефти средней сернистости (содержание серы от 0,5 до 1,0 %): в пределах Сургутского, Вартовского, юга и запада Ноябрьского районов Среднеобской НГО (Сургутский, Нижневартовский своды, Южно-Надымская мегамоноклиналь, Хантейская гемиянтеклиза), южных областей Варьеганского района (Варьеганско-Тагринский мегавыступ) Надым-Пурской НГО, Александровского (Александровский свод), Средневасюганского (Средневасюганский мегавал) районов Васюганского НГО, Демьянского (Юганская мегавпадина), Пологрудовского (Пологрудинский мегавал) районов Каймысовской НГО, центральных и южных районов Приобского, Салымского, Уватского (Тундринская, Юганская мегавпадины, Среднетобольский наклонный мегапрогиб) районов Фроловской НГО. На остальной территории в пределах северной части Западно-Сибирской гемисинеклизы в отложениях готерив-аптского комплекса (Надым-Пурская, Пур-Тазовская, Ямальская и Гыданская (Антипаютинская) НГО) залегают в основном малосернистые нефти (содержание серы <0,5 %). Исключение составляет небольшая группа нефтей средней

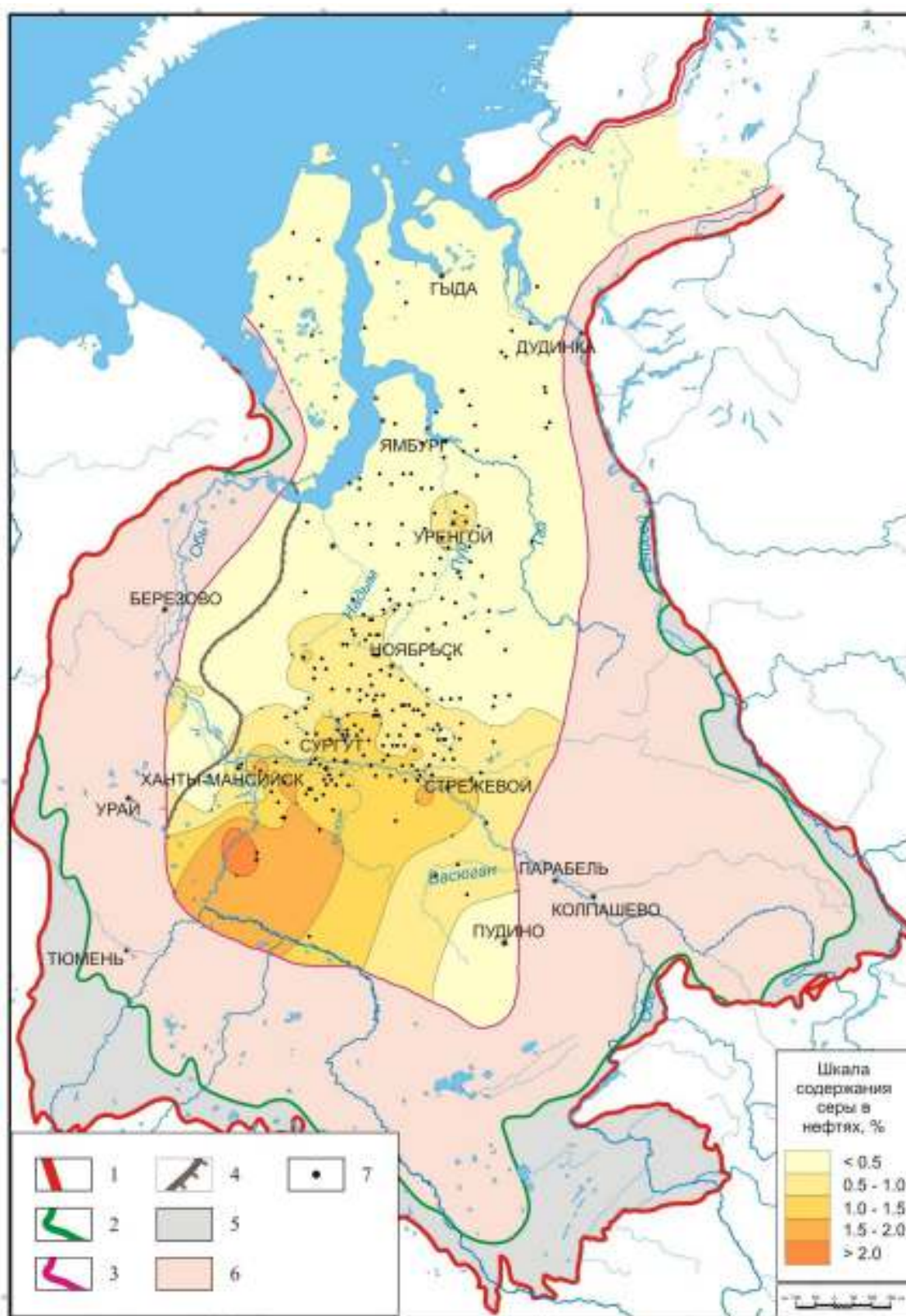


Рисунок 6.12 - Схематическая карта распределения серы в нефтях из готерив-аптских отложений Западной Сибири.

Условные обозначения: 1 - граница Западно-Сибирского седиментационного бассейна; 2 - граница распространения нижнемеловых отложений; 3 - граница перспективных для обнаружения залежей нефти и газа территорий в комплексе; 4 - граница распространения песчаников в пластах группы А; 5 - зона отсутствия отложений нижнего мела в осадочном бассейне; 6 - малоперспективные и бесперспективные земли в готерив-аптских отложениях; 7 - точки отбора проб нефтей на месторождениях.

сернистости юго-востока Уренгойского района Надым-Пурской НГО и запада Тазовского района Пур-Тазовской НГО.

Зональность распределения смол в нефтях готерив-аптского нефтегазоносного комплекса в целом идентична зональности распределения плотности этих нефтей. В северных областях Западно-Сибирской гемисинеклизы распространены малосмолистые нефти (содержание смол $<5,0\%$). Зона распространения нефтей с содержанием смол менее $3,0\%$ совпадает с областью локализации лёгких нефтей (Ямальская, Гыданская НГО и частично Пур-Тазовская (Тазовский и север Сузунского районов) и Надым-Пурская (Надымский, Уренгойский и север Губкинского районов) НГО (Рисунок 6.13). В пределах этих же НГО зона малосмолистых нефтей (с содержанием смол от $3,0$ до $5,0\%$) совпадает с зоной распространения тяжёлых нефтей: Южно-Ямальский район (Южно-Ямальский мезовал) Ямальской НГО, Напалковский (Геофизический мезовал), Мессовский (Мессояхская наклонная гряда) районы Гыданской НГО, Большехетский, юг Сузунского (Тогульский мезомыс), юг Мангазейского (Северо-Красноселькупский мезовыступ) районов Пур-Тазовской НГО.

Смолистые нефти (с содержанием смол $>9,0\%$) в отложениях готерив-аптского нефтегазоносного комплекса встречаются в Сургутском районе (Сургутский свод), в центральной части Вартовского (Нижневартовский свод) района Среднеобской НГО, в Варьеганском (Варьеганско-Тагринский межавыступ) Надым-Пурской НГО, в Юильском (Южно-Надымская мегамоноклиналь), в Салымском (Салымское и Демьянское куполовидные мезоподнятия), в Приобском (Тундринская межавпадина) и Уватском (Среднетобольский наклонный мегапрогиб) районах Фроловской НГО (Рисунок 6.13) [Борисова и др., 2018].

На остальных территориях юга и юго-востока Западно-Сибирской гемисинеклизы нефти характеризуются содержанием смол от $7,0$ до $9,0\%$ (в пределах Юганского, Пологрудовского, Нюрольско-Колтогорского районов Каймысовской НГО, Средневасюганского, севера Александровского, востока Бахилковского районов Васюганской НГО).

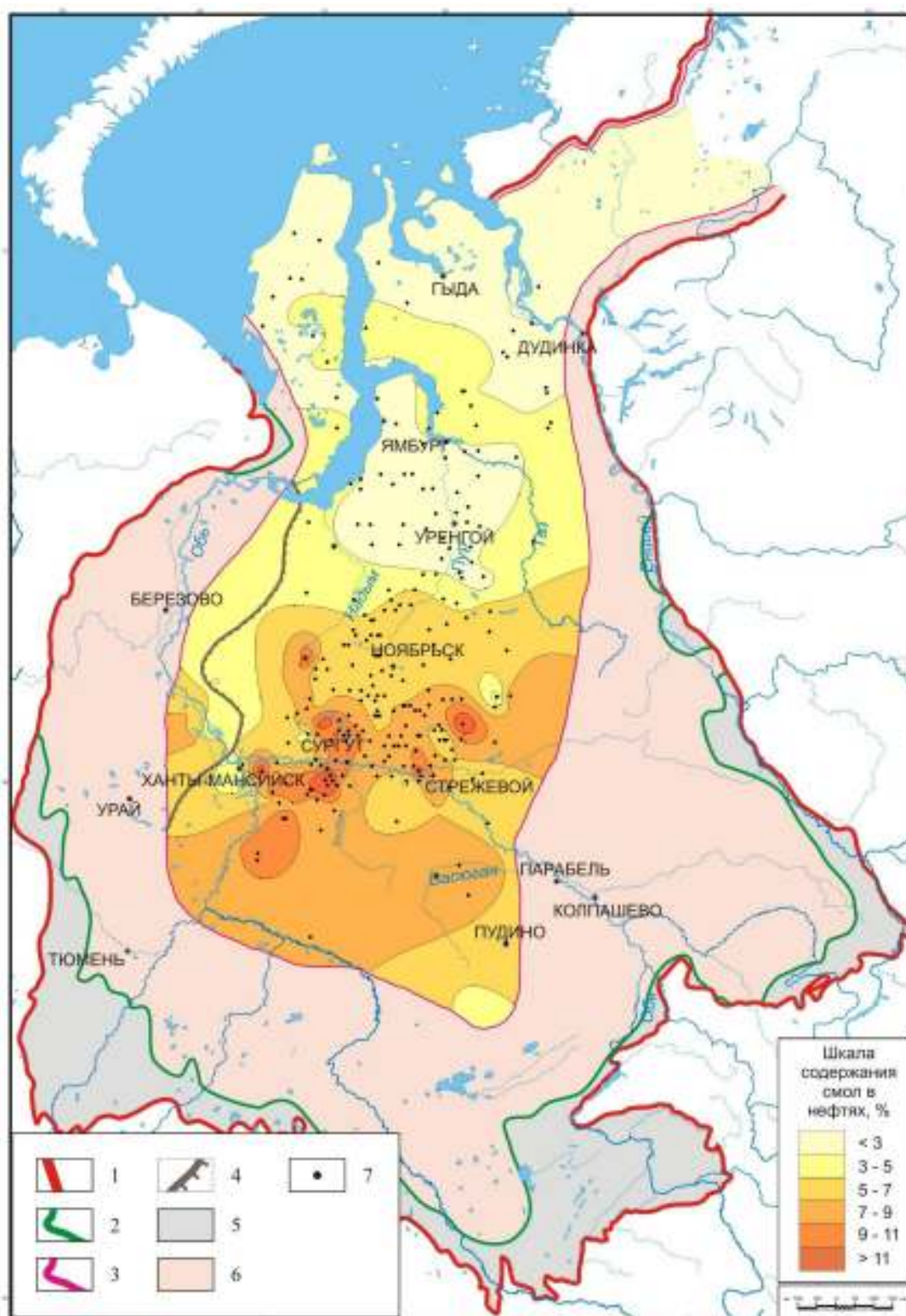


Рисунок 6.13 - Схематическая карта распределения смол в нефтях из готерив-аптских отложений Западной Сибири.

Условные обозначения: 1 - граница Западно-Сибирского седиментационного бассейна; 2 - граница распространения нижнемеловых отложений; 3 - граница перспективных для обнаружения залежей нефти и газа территорий в комплексе; 4 - граница распространения песчаников в пластах группы А; 5 - зона отсутствия отложений нижнего мела в осадочном бассейне; 6 - малоперспективные и бесперспективные земли в готерив-аптских отложениях; 7 - точки отбора проб нефтей на месторождениях.

Нефти с содержанием смол от 5,0 до 7,0 % встречаются в северных и восточных районах Широтного Приобья (Вэнгапурский, юг Губкинского, север Варьеганского районов Надым-Пурской НГО, Ноябрьский, север Сургутского, северо-запад, восток и юг Вартовского районов Среднеобской НГО, север Бахиловского и юг Александровского районов Васюганской НГО).

Для нефтей Западно-Сибирской гемисинеклизы готерив-аптского нефтегазоносного комплекса характерно незначительное содержание асфальтенов: для северных и арктических территорий их содержание не превышает 1,0 % (Ямальская, Гыданская (Антипаютинская), Надым-Пурская (за исключением южных частей Губкинского, Вэнгапурского и Варьеганского районов) и Пур-Тазовская НГО (за исключением единичной пробы нефти Тазовского и нефтей Сузунского районов, где содержание асфальтенов варьирует от 1,0 до 2,0 %) (Рисунок 6.14).

С содержанием асфальтенов от 1,0 до 2,0 % встречаются нефти в Ноябрьском, на севере Сургутского и на севере и востоке Вартовского районов Среднеобской НГО, в Варьеганском районе Надым-Пурской НГО, на севере Александровского, в Средневасюганском районах Васюганской НГО, в Приобском районе Фроловской НГО. Нефти с высоким содержанием асфальтенов (свыше 4,0 %) расположены в центральной части востока Вартовского района (Хантейская гемиянтеклиза) Среднеобской НГО, в Салымском районе (Салымское и Демьянское куполовидные мезоподнятия) Фроловской НГО, в Демьянском районе (Юганская мегавпадина) Каймысовской НГО. На остальных территориях юга Западной Сибири (Уватский район Фроловской НГО, Пологрудовский, Нюрольско-Колтогорский районы Каймысовской НГО) содержание асфальтенов составляет от 2,0 до 4,0 %.

Специфической особенностью многих залежей нефтей пластов группы А является то, что они расположены в горизонтах, где могли развиваться процессы биодегградации (температуры пластов менее 70⁰С). Как известно, под влиянием биодегградации даже неглубокой стадии растёт плотность нефтей, содержание в них асфальтово-смолистых веществ, уменьшается выход лёгких фракций.

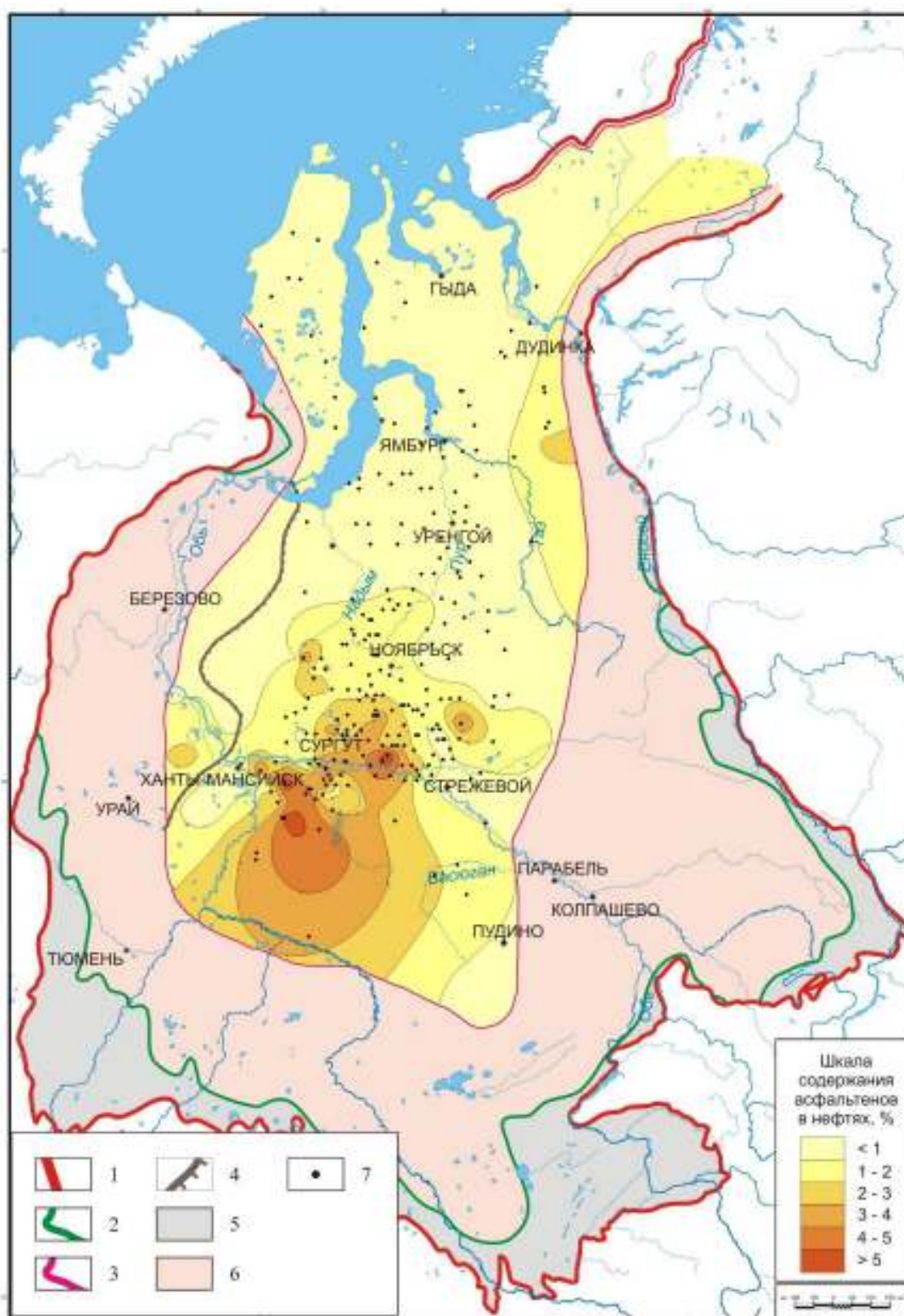


Рисунок 6.14 - Схематическая карта распределения асфальтенов в нефтях из готерив-аптских отложений Западной Сибири.

Условные обозначения: 1 - граница Западно-Сибирского седиментационного бассейна; 2 - граница распространения нижнемеловых отложений; 3 - граница перспективных для обнаружения залежей нефти и газа территорий в комплексе; 4 - граница распространения песчаников в пластах группы А; 5 - зона отсутствия отложений нижнего мела в осадочном бассейне; 6 - малоперспективные и бесперспективные земли в готерив-аптских отложениях; 7 - точки отбора проб нефтей на месторождениях.

6.2. Закономерности изменения состава и структуры асфальтенов нефтей

В разделе 6.1 были рассмотрены региональные закономерности распределения физико-химических характеристик (и в частности, содержания асфальтенов) нефтей различных стратиграфических горизонтов Западной Сибири (1500 проб) (см. рисунки 6.3 - 6.14).

Настоящее исследование предусматривает на выборке из 133 проб выявление важнейших особенностей химической структуры нефтяных асфальтенов (по схеме исследования асфальтенов РОВ), установление корреляционных связей между основными параметрами асфальтенов и химическими характеристиками нефтей, выявление специфических черт асфальтенов нефтей различных генетических фенотипов [Борисова, 2009а, 2010б].

На рисунке 6.15 представлена схематическая карта точек отбора проб нефтей Западной Сибири, в которых были исследованы асфальтены. Информация о возрасте вмещающих нефти отложений и физико-химическая характеристика изученных нефтей были приведены в таблице 2.1. Схема исследования состава и структуры нефтяных асфальтенов была показана на рисунке 2.4. Выделение асфальтенов, аналитические методы и методика их изучения подробно описаны в главе 2.

При сравнении асфальтенов нефтей разных фенотипов автор первоначально придерживался классификации А.Э. Конторовича – О.Ф. Стасовой [Конторович, Стасова, 1978]: нефти подтипа C_1 – нефти, связанные генетически с морскими глубоководными отложениями с сероводородным заражением, нефти подтипов C_2 и A_2 – генетически связаны с морскими отложениями, в которых накапливалось в различной степени смешанное органическое вещество (ОВ) и нефти типа A_1 – неморские, генетически связанные с ОВ высшей наземной растительностью и озёрным планктоном и бентосом. Нефти типа D – биodeградированные нефти. Более подробно типы нефтей Западной Сибири по классификации А.Э. Конторовича – О.Ф. Стасовой 80-х годов прошлого столетия описаны в главе 3. Многочислен-

ные исследования западносибирских нефтей подтвердили верность такой классификации, исследования УВ-части нефтей доказали и то, что источником нефтей типа С, формировавшихся в восстановительных условиях с сероводородным заражением, была баженовская свита, а нефтей Севера Западной Сибири – ОВ высшей наземной растительности и озерного планктона и бентоса. В настоящей работе при разделении нефтей на генотипы, помимо данных по физико-химическим свойствам использованы результаты изучения УВ-биомаркеров. Выделены следующие градации генетических групп нефтей, не измененных биodeградацией: преимущественно аквагенного (30 проб), преимущественно террагенного (5 проб) генотипа и две группы смешанных генотипов – аквагенно-террагенные (33 проб) и террагенно-аквагенные (53 пробы) (см. таблицу 2.1). Особенности состава и структуры асфальтенов биodeградированных нефтей также рассмотрены в работе. Их идентификация проводилась по данным газожидкостной хроматографии.

Согласно физико-химической характеристике (Таблица 6.1, см. таблицу 2.1), изученные нефти террагенного и аквагенно-террагенного типов – самые лёгкие: их плотность в среднем составляет 832 кг/м^3 и 854 кг/м^3 , соответственно. В этих нефтях меньше всего асфальтенов (0,45 и 1,30 %, соответственно), в них мало серы (0,09 и 0,20 %, соответственно) и смол (5,08 и 6,62, соответственно). Нефти аквагенного и террагенно-аквагенного типов тяжелее по плотности – 884 кг/м^3 и 861 кг/м^3 , соответственно. Встречаются нефти этих типов с концентрацией асфальтенов до 11 % (см. табл. 2.1), в среднем в них 3,64 и 2,66 %, соответственно.

Нефти аквагенного и террагенно-аквагенного типов – самые смолистые: в среднем в них содержится 16,7 % и 9,45 % смол, соответственно. Причём, содержание смол в них в среднем почти в 10 раз больше, чем асфальтенов, а концентрация серы колеблется от 0,64 до 2,17 %. Самым высоким содержанием твёрдых парафинов характеризуются нефти террагенного типа (в среднем 20,54 %), а самым низким – биodeградированные нефти (в среднем 0,32 %, чаще – в следовых количествах). Из изученной выборки биodeградированные нефти самые тяжёлые: их плотность в среднем составляет 948 кг/м^3 . Соответственно у нефтей этого типа и



Рисунок 6.15 - Схема отбора проб нефтей на анализ асфальтенов.

самая высокая температура начала кипения – 228 °С (см. таблицу 6.1). По распределению гетероциклических компонентов они как бы занимают промежуточное положение между аквагенными и террагенными нефтями [Борисова, 2009а; Борисова, Фурсенко, 2018].

Таблица 6.1 - Физико-химические характеристики изученных нефтей

Тип нефти	T (°C) начала кипения	% фракции после 300°C	Плотность, кг/м ³	S, %	Парафины, %	Смолы, %	Асфальтены, %	СМ/ АСФ	СМ+ АСФ
Террагенный	76	62	832	0,09	20,54	5,08	0,45	19,22	5,53
Аквагенно-террагенный	90	50	854	0,20	4,31	6,62	1,30	5,66	7,92
Среднее	83	56	843	0,15	12,43	5,85	0,88	12,44	6,26
Аквагенный	121	58	884	1,18	3,44	16,7	3,64	11,11	20,34
Террагенно-аквагенный	106	55	861	0,95	3,64	9,45	2,66	6,78	12,11
Среднее	114	57	873	1,07	3,54	13,1	3,15	8,95	16,23
Биодеградированный	228	83	948	0,53	0,64	13	3,14	4,69	16,15

По химической структуре изученные нефтяные асфальтены представляют собой высокомолекулярные гетероуглеводородистые соединения. Их молекулярная масса, измеренная для небольшой группы нефтей разных типов методом криоскопии в нафталине, варьирует от 1700 до 3400 ат. ед. массы (Таблица 6.2). Каркас молекул асфальтенов образуют атомы углерода (120-125 атомов на среднюю молекулу) и водорода (140-250 атомов). По массе они составляют 76,0-89,7 % и 7,1-

9,7 %, соответственно (Таблица 6.3). Средний элементный состав асфальтенов западносибирских нефтей различных генотипов представлен в таблице 6.4 и на рисунке 6.16.

Таблица 6.2 - Молекулярная масса (А.Е.М) и элементный состав (мас. %) асфальтенов нефтей

Площадь, скважина, глубина отбора, м	Возраст	Молекулярная масса	C	H	S	N	O	Эмпирическая формула $C_nH_mS_pN_qO_r$	(H/C) _{ат}
Северо-Останинская, 3, 2793-2842	Pz	2384	83,24	7,90	1,19	0,97	6,70	$C_{165}H_{188}S_{0.8}N_{1.7}O_{18.0}$	1,14
Калиновская, 6, 2990-3005	Pz	2257	85,53	8,38	1,29	0,54	4,26	$C_{160}H_{190}S_{0.7}N_{1.2}O_{8.3}$	1,18
Катыльгинская, 96, 2501-2505	J ₃	3255	81,59	8,15	3,12	1,28	5,86	$C_{221}H_{265}S_{3.2}N_{3.1}O_{11.9}$	1,19
Федоровская, 64, 2270-2292	K _{1v}	2204	81,66	8,05	3,74	0,88	5,67	$C_{150}H_{177}S_{2.6}N_{1.4}O_{7.8}$	1,18
Ереминская, 5, 612-628	K _{1a}	2436	87,07	7,52	1,87	0,87	2,71	$C_{177}H_{183}S_{1.4}N_{1.5}O_{4.1}$	1,04
Новопортовская, 46, 888-897	K _{2c}	1738	85,38	8,23	0,91	1,02	4,46	$C_{124}H_{143}S_{0.5}N_{1.3}O_{4.9}$	1,16

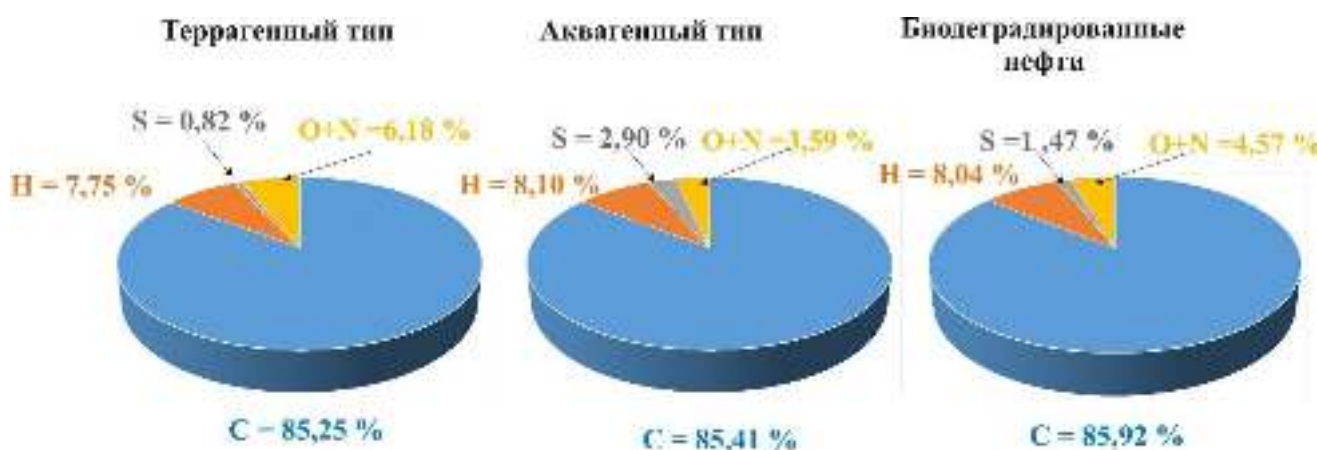


Рисунок 6.16 – Циклограммы элементного состава нефтей различных генотипов.

Из полученных автором результатов видно, что по элементному составу асфальтены нефтей отдельных фенотипов различаются, хотя и незначительно.

Богаче всего углеродом и кислородом и беднее водородом нефти террагенного типа. Асфальтены нефтей аквагенного типа статистически обеднены кислородом и обогащены водородом, серой и, возможно, азотом. В средней молекуле асфальтенов присутствует от 0-1 до 3-4 атомов серы, от 0-1 до 3-4 атомов азота и до 18-20 атомов кислорода [Борисова, 2009а].

Таблица 6.3. - Элементный и изотопный составы асфальтенов

№ п/п	Площадь, скважина	Глубина отбора, м	Возраст	Элементный состав (мас. %)					(H/C) _{ат}	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
				C	H	S	N	N+O+S		
1	Калиновая, 6	2990-3005	Pz	85,5	8,4	1,3	0,5	6,1	1,18	-27,2
2	Северо-Останинская, 3	2793-2842	Pz	83,2	7,9	1,2	1,0	8,9	1,14	нет данных
3	Северо-Демьяновская, 5	2952-3100	J ₂	87,1	7,6	2,1	нет данных	5,3	1,04	-27,5
4	Средненазымская, 225	2952-2966	J ₂	88,3	8,2	1,7		3,5	1,12	нет данных
5	Верхнеколикъеганская, 233	2894-2900	J ₂	88,8	7,1	1,2		4,1	0,96	-28,0
6	Средненазымская, 216	2833-2844	J ₂	87,3	7,6	1,8		5,1	1,05	-27,7
7	Средненазымская, 215	2827-2854	J ₂	86,6	7,9	2,0		5,5	1,10	нет данных
8	Западно-Конитлорская, 156	2804-2816	J ₂	87,0	8,0	2,6		5,0	1,11	
9	Средненазымская, 215	2799-2814	J ₂	86,0	7,6	2,7		6,5	1,06	
10	Средненазымская, 215	2779-2790	J ₂	87,3	7,9	2,0		4,8	1,09	
11	Средненазымская, 216	2759-2770	J ₁₋₂	87,0	7,6	2,1		5,5	1,04	-27,1
12	Восточно-Тайлаковская, 171	2741-2756	J ₂	88,6	8,7	3,1		2,8	1,18	нет данных
13	Яккуньяхская, 193	2741-2754	J ₁₋₂	84,5	7,6	нет данных	0,8	8,0	1,07	
14	Западно-Ютымская, 131	2716-2726	J ₂	87,0	8,0	3,0	нет данных	5,0	1,10	
15	Тайлаковская, 186	2713-2719	J ₁₋₂	87,4	7,9	3,0		4,8	1,08	
16	Тайлаковская, 186	2690-2607	J ₁₋₂	87,8	8,0	2,9		4,3	1,09	
17	Тайлаковская, 186	2660-2679	J ₁₋₂	87,5	8,2	2,6		4,3	1,13	
18	Новоютымская, 46	2620-2633	J ₁₋₂	87,7	8,4	3,2	нет данных	4,0	1,15	
19	Рогожниковская, 729	2568-2607	J ₁₋₂	87,9	7,8	1,6		5,5	1,06	-28,0
20	Новоютымская, 40	2545-2578	J ₂	87,0	8,2	2,8		4,9	1,13	нет данных
21	Верхнеколикъеганская, 228	2502-2510	J ₂	86,0	8,5	0,7		5,5	1,18	

Продолжение таблицы 6.3 - Элементный и изотопный составы асфальтенов

№ п/п	Площадь, скважина	Глубина отбора, м	Возраст	Элементный состав (мас. %)					(H/C) _{ат}	δ ¹³ C, ‰
				C	H	S	N	N+O+S		
22	Кошильская, 337	2308-2316	J ₁₋₂	87,5	7,8	1,2	нет данных	4,6	1,07	-26,8
23	Новопортовская, 128	2050-2059	J ₂	83,1	7,9	1,6		9,0	1,13	нет данных
24	Имилорская, 540	3072-3084	J ₃₀	87,1	7,6	2,2		6,3	1,04	нет данных
25	Ярайнерская, 13	2984-2987	J ₃₀	85,6	9,7	0,8		4,8	1,35	
26	Новогодняя, 167	2980-2984	J ₃₀	84,7	8,0	0,5		7,3	1,13	
27	Ярайнерская, 28	2937-2940	J ₃₀	85,6	8,1	1,1		6,3	1,14	
30	Восточно-Ягунская, 250	2861-2866	J ₃₀	83,7	8,4	1,7	нет данных	7,9	1,20	
31	Восточно-Ягунская, 253	2836-2840	J ₃₀	84,9	8,1	2,1		7,1	1,14	
32	Южно-Конитлорская, 92	2835-2840	J ₃₀	88,2	8,3	1,9		3,5	1,13	
33	Новопокурская, 245	2834-2840	J ₃₀	82,1	7,5	нет данных	1,1	10,4	1,10	
34	Новопокурская, 279	2831-2836	J ₃₀	82,0	7,9		1,2	10,1	1,16	
35	Восточно-Придорожная, 86	2825-2827	J ₃₀	84,9	8,5	2,7	нет данных	6,7	1,20	
36	Коголымская, 27	2804-2809	J ₃₀	87,5	7,7	1,7		5,3	1,05	
37	Восточно-Ягунская, 253	2800-2820	J ₃₀	87,7	7,4	1,9		4,9	1,01	
38	Юрьевская, 7	2787-2796	J ₃₀	82,3	8,3	3,1		9,4	1,21	-30,5
39	Восточно-Тайлаковская, 171	2765-2778	J ₃₀	87,7	8,1	2,6		4,2	1,11	нет данных
40	Никольская, 709	2736-2740	J ₃₀	87,3	7,5	нет данных	0,9	7,1	1,03	-25,2
41	Ледяная, 490	2676-2680	J ₃₀	83,1	7,7		1,3	9,2	1,11	нет данных
42	Катыльгинская, 96	2501-2505	J ₃₀	81,6	8,2		3,1	1,3	10,3	1,20

Продолжение таблицы 6.3 - Элементный и изотопный составы асфальтенов

№ п/п	Площадь, скважина	Глубина отбора, м	Возраст	Элементный состав (мас. %)					(H/C) _{ат}	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$
				C	H	S	N	N+O+S		
43	Урненская, 25	2366-2381	J _{3o}	86,7	8,0	3,0	нет данных	5,4	1,10	нет данных
44	Кошильская, 304	2300-2318	J _{3o}	88,6	8,2	1,7		3,2	1,11	-29,8
45	Имилорская, 514	2893-2898	J3v	87,0	7,8	1,4		5,2	1,08	нет данных
46	Имилорская, 533	2960-2966	J3v	87,9	8,2	1,6		3,9	1,12	
47	Имилорская, 513	2992-3018	J3v	85,9	7,6	2,0		6,4	1,07	
48	Имилорская, 531	2996-3017	J3v	89,5	8,0	2,3		2,5	1,08	
50	Среднеазымская, 216	2759-2780	J3v	85,9	7,3	данных	1,0	6,8	1,02	
51	Тарховская, 18	2567-2585	J3v	82,8	7,9		1,2	9,3	1,15	
52	Федоровская, 97	2802-2821	J3v	84,3	7,7	2,8	нет данных	8,0	1,10	нет данных
53	Западно-Имилорская, 89	2894-2906	K _{1b-v}	86,6	7,7	2,1		5,7	1,07	
54	Западно-Имилорская, 89	2911-2926	K _{1b-v}	84,8	8,1	1,9		7,1	1,15	
55	Новопокурская, 245	2739-2752	K _{1b-v}	80,0	8,3	нет данных	1,4	11,7	1,24	-30,0
56	Федоровская, 69	2720-2724	K _{1b-v}	86,3	8,1	3,6	нет данных	5,6	1,12	нет данных
57	Федоровская, 97	2730-2736	K _{1b-v}	83,5	7,5	3,1		9,0	1,07	
58	Валюнинская, 265	2754-2763	K1v	87,6	8,2	1,5		4,2	1,12	
59	Восточно-Придорожная, 80	2288-2293	K1v	86,6	8,1	2,1		5,4	1,12	
60	Восточно-Придорожная, 86	2451-2463	K1v	85,7	8,4	2,3		5,9	1,18	
61	Вэнгапуровская, 198	2909-2921	K1v	85,8	8,0	1,1		6,2	1,12	
62	Западно - Ноябрьская, 723	2536-2538	K1v	87,5	8,0	2,3		4,5	1,09	нет данных
63	Западно-Салымская, 276	2284-2293	K1v	85,1	8,8	3,4		6,5	1,24	-30,3
64	Западно - Варьеганская, 235	2802-2805	K1v	86,9	8,2	1,6		4,8	1,14	-31,1

Продолжение таблицы 6.3 - Элементный и изотопный составы асфальтенов

№ п/п	Площадь, скважина	Глубина отбора, м	Возраст	Элементный состав (мас. %)					(H/C) _{ат}	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
				C	H	S	N	N+O+S		
65	Западно-Ноябрьская, 732	2579-2583	K1v	87,0	8,0	2,5	нет данных	5,3	1,10	-29,8
66	Западно-Ноябрьская, 706	2751-2754	K1v	86,0	7,4	нет данных	1,3	6,6	1,04	нет данных
67	Западно-Ноябрьская, 707	2758-2764	K1v	86,6	7,3		1,2	6,1	1,01	-27,7
68	Западно - Ноябрьская, 711	2774-2776	K1v	84,8	7,5		1,2	7,7	1,07	нет данных
69	Западно-Пихтовая, 300	2593-2613	K1v	85,2	8,4	2,6	нет данных	6,4	1,18	
70	Западно-Салымская, 276	2768-2776	K1v	85,3	7,7	2,8		4,2	1,09	
71	Имилорская, 519	2440-2443	K1v	87,8	7,7	1,6		4,5	1,05	
72	Имилорская, 514	2813-2824	K1v	89,5	8,2	1,8		2,3	1,10	
73	Имилорская, 517	2898-2904	K1v	88,0	8,4	0,8		3,6	1,14	
74	Коголымская, 27	2702-2708	K1v	85,0	7,8	1,9		7,3	1,09	
75	Комсомольская, 398	2343-2348	K1v	88,0	8,5	1,8		3,5	1,16	-30,8
76	Новоаганская, 201	2296-2300	K1v	80,3	8,2	2,9		11,5	1,23	-30,4
77	Новопокурская, 245	2739-2747	K1v	81,6	8,3	нет данных	1,3	10,1	1,22	нет данных
78	Северо-Селияровская, 88	2306-2316	K1v	86,9	8,4	2,9	нет данных	4,7	1,16	
79	Северо-Уренгойская, 465	3258-3266	K1v	85,5	7,2	нет данных	0,8	7,3	1,00	-27,2
80	Сугмутская, 460	2750-2766	K1v	86,2	7,6	2,3	нет данных	6,2	1,06	нет данных
81	Тайлаковская, 192	2544-2550	K1v	88,0	8,3	2,5		3,7	1,14	
82	Тевлинская, 8	2460-2519	K1v	86,1	7,9	1,2		6,0	1,10	
83	Усть-Вахская, 634	2396-2400	K1v	86,8	7,7	нет данных	1,2	5,5	1,07	-28,6

Продолжение таблицы 6.3 - Элементный и изотопный составы асфальтенов

№ п/п	Площадь, скважина	Глубина отбора, м	Возраст	Элементный состав (мас. %)					(H/C) _{ат}	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
				C	H	S	N	N+O+S		
84	Федоровская, 64	2270-2292	K1v	81,7	8,1	3,7	0,9	10,3	1,18	-30,2
85	Федоровская, 64	2272-2292	K1v	84,5	7,9	2,7	нет данных	7,6	1,12	нет данных
86	Федоровская, 97	2296-2307	K1v	84,2	7,9	3,1		7,9	1,12	
87	Федоровская, 97	2314-2317	K1v	83,9	8,1	3,0		8,0	1,16	
88	Федоровская, 47	2676-2684	K1v	83,5	8,2	3,1		8,4	1,17	-30,4
89	Эргинская, 41	2699-2720	K1v	86,0	8,3	2,4		5,7	1,16	нет данных
90	Южная, 409	2370-2374	K1v	89,3	8,4	1,9		2,3	1,13	
91	Ягунская, 152	2357-2361	K1v	84,7	7,8	1,7		7,5	1,11	
92	Новоаганская, 199	1862-1866	K1v-h	87,4	8,5	1,9		4,1	1,17	
93	Полуденная, 311	1724-1750	K1v-h	80,9	7,5	нет данных	1,0	11,7	1,11	
94	Полуденная, 320	1728-1750	K1v-h	83,6	8,0		1,2	8,3	1,15	
95	Северо-Ореховская, 555	1725-1728	K1v-h	86,9	7,9	2,5	нет данных	5,2	1,09	нет данных
96	Северо-Ореховская, 559	1735-1739	K1v-h	85,8	9,1	3,7		5,1	1,27	-29,5
97	Северо-Ореховская, 506	1741-1750	K1v-h	84,7	7,8	нет данных	1,2	7,6	1,10	нет данных
98	Восточно-Эргинская, 64	2704-2735	K ₁ h	86,1	8,6	2,6	нет данных	5,3	1,20	-28,9
99	Комсомольская, 159	2286-2290	K ₁ h	89,7	9,0	1,9		1,9	1,20	нет данных
100	Приобская, 464	2475-2484	K ₁ h	83,3	8,6	2,7		8,1	1,24	-30,0
101	Сугмутская, 476	2800-2812	K ₁ h	87,3	7,5	2,7		5,2	1,03	нет данных
102	Сугмутская, 451	2802-2816	K ₁ h	86,0	7,8	1,3		6,2	1,09	-29,7

Продолжение таблицы 6.3 - Элементный и изотопный составы асфальтенов

№ п/п	Площадь, скважина	Глубина отбора, м	Возраст	Элементный состав (мас. %)					(H/C) _{ат}	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
				C	H	S	N	N+O+S		
103	Сугмутская, 458	2811- 2820	K ₁ h	86,0	7,6	2,0	нет данных	6,4	1,05	нет данных
104	Сугмутская, 422	2815- 2824	K ₁ h	89,6	8,3	1,9		2,1	1,11	
105	Суторминская, 96	2310- 2320	K ₁ h	84,4	7,7	1,8		7,9	1,08	
106	Суторминская, 96	2523- 2530	K ₁ h	87,7	7,5	1,9		4,9	1,02	
107	Суторминская, 96	2612- 2620	K ₁ h	87,7	7,8	1,8		4,5	1,06	
108	Суторминская, 98	2620- 2630	K ₁ h	87,7	7,4	1,0		5,0	1,01	
109	Тромъеганская, 7	2385- 2392	K ₁ h	86,5	7,9	1,8		5,6	1,09	нет данных
110	Федоровская, 75	2042- 2045	K ₁ h	85,3	8,6	4,7		6,2	1,21	
111	Эргинская, 41	2400- 2410	K ₁ h	84,2	8,3	3,9		7,5	1,18	-29,7
112	Федоровская, 75	1891- 1897	K1br	85,8	8,1	3,2		6,2	1,13	нет данных
113	Федоровская, 97	1892- 1894	K1br	86,9	7,9	2,9		5,2	1,09	
114	Губкинская, 642	1396- 1398	K1a	82,4	8,9	0,7		8,8	1,30	
115	Каменная, 580	1481- 1486	K1a	87,6	8,2	2,2		4,3	1,12	
116	Пальяновская, 583	1434- 1439	K1a	85,9	8,1	нет данных	1,1	6,1	1,13	
117	Пальяновская, 447	1467- 1474	K1a	88,2	8,8	1,2	нет данных	3,0	1,19	
118	Северо- Ореховская, 564	1747- 1750	K1a	85,5	8,0	2,5		6,6	1,12	
119	Чумпасская, 210	1752- 1756	K1a	84,9	7,8	нет данных	1,2	7,3	1,10	
120	Чумпасская, 181	1766- 1772	K1a	84,6	7,8		1,2	7,6	1,10	
121	Пальяновская, 582	1450- 1452	K1a-al	85,7	8,0		1,1	6,3	1,12	

Продолжение таблицы 6.3 - Элементный и изотопный составы асфальтенов

№ п/п	Площадь, скважина	Глубина отбора, м	Возраст	Элементный состав (мас. %)					(H/C) _{ат}	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
				C	H	S	N	N+O+S		
122	Ванъеганская, 140	972-982	K2с	88,2	8,8	1,7	нет данных	3,0	1,20	нет данных
123	Ереминская, 5	612-625	K2с	87,1	7,5	1,9	0,9	5,5	1,04	-25,0
124	Мессояхская, 31	897-899	K2с	86,2	8,1	1,0	нет данных	5,8	1,12	-28,8
125	Новоаганская, 201	1204-1207	K2с	88,2	8,7	0,8		3,0	1,19	нет данных
126	Новоаганская, 196	1302-1307	K2с	85,2	8,0	нет даннь	x 1,1	6,9	1,13	
127	Новоаганская, 197	1574-1578	K2с	84,1	8,1	1,3	нет данных	7,8	1,16	-27,8
128	Новоаганская, 197	1734-1738	K2с	86,0	8,2	1,8		5,8	1,15	нет данных
129	Новопортовская, 46	888-897	K2с	85,4	8,2	0,9	1,0	6,4	1,16	-27,8
130	Среднемессояхская, 25	887-894	K2с	83,6	7,5	1,3	нет данных	8,9	1,08	-27,0

Таблица 6. 4 - Элементный состав асфальтенов нефтей различных генетических типов (средние данные)

Тип нефти	C	H	S	N+O	(H/C) _{ат}
Террагенный	85,25	7,75	0,82	6,18	1,09
Аквагенно-террагенный	86,72	7,94	1,70	3,66	1,10
среднее	85,99	7,85	1,26	4,92	1,10
Аквагенный	85,41	8,10	2,90	3,59	1,14
Террагенно-аквагенный	85,41	8,02	2,19	4,38	1,13
среднее	85,41	8,06	2,55	3,99	1,14
Биодеградированный	85,92	8,04	1,47	4,57	1,12

Соотношение атомов углерода и водорода (0,96 – 1,35) (см. таблицу 6.3) указывает на существенный вклад ароматических блоков в структуре асфальтенов. Об этом же свидетельствуют и данные ЯМР-спектроскопии (Таблицы 6.5-6.7): в

составе углеводородистых структур среднее содержание ароматического углерода составляет от 46,34 до 52,33 %.

Таблица 6.5 - Распределение углерода в асфальтенах нефтей Западной Сибири

№п/п	Возраст	C ^α	C ^β _{CH2+CH}	C ^β _{CH3}	CAI	C(CHar)	CAr(π)	CAr(κ)	CAr	CAr(3)/CAr(π)	CAr(κ)/CAr	CAr/C	CNn/C
1	Pz	8,0	27,4	12,6	48,0	12,1	20,1	17,4	37,5	0,54	0,54	0,44	0,36
2	Pz	12,5	21,0	6,6	40,1	13,1	25,6	17,5	43,1	0,49	0,41	0,52	0,35
3	J ₂	3,0	26,8	8,3	38,1	6,3	9,1	39,9	49,0	0,32	0,81	0,56	0,32
5	J ₂	2,4	31,6	4,9	38,8	2,7	5,0	44,9	44,9	0,47	0,90	0,56	0,18
7	J ₂	5,6	25,5	5,5	36,6	12,7	18,1	31,2	49,3	0,31	0,63	0,57	0,23
13	J ₁₋₂	2,4	29,1	8,8	40,4	0,9	3,3	40,8	44,1	0,74	0,92	0,52	0,30
15	J ₁₋₂	5,7	32,9	4,2	42,8	4,6	10,3	34,3	44,6	0,56	0,77	0,51	0,17
19	J ₁₋₂	11,3	26,3	4,1	41,8	7,5	18,8	25,9	44,8	0,60	0,58	0,52	0,18
21	J ₂	3,4	34,3	6,3	43,9	7,4	10,8	31,4	42,1	0,31	0,74	0,50	0,20
23	J ₂	8,4	27,7	4,6	40,7	8,0	16,5	26,0	42,5	0,51	0,61	0,51	0,19
24	J ₃₀	1,6	29,3	7,9	38,8	5,8	7,4	39,9	47,3	0,21	0,84	0,55	0,27
25	J ₃₀	4,8	39,6	5,7	50,2	9,1	13,9	21,4	35,4	0,35	0,61	0,41	0,17
26	J ₃₀	2,4	20,8	12,8	35,9	24,3	26,3	22,5	57,6	0,09	0,46	0,58	0,39
27	J ₃₀	2,0	21,1	9,7	32,7	22,4	24,4	28,5	52,9	0,08	0,54	0,62	0,43
28	J ₃₀	8,9	23,8	3,8	36,5	9,4	18,4	24,9	43,3	0,49	0,58	0,54	0,18
29	J ₃₀	2,6	27,4	6,7	36,7	4,9	7,4	32,0	39,4	0,33	0,80	0,52	0,26
30	J ₃₀	11,2	28,1	9,5	48,8	12,9	24,1	10,8	34,9	0,46	0,31	0,52	0,33
31	J ₃₀	14,4	29,4	4,7	48,5	13,5	27,9	8,5	36,4	0,52	0,23	0,49	0,18
33	J ₃₀	2,2	31,9	7,1	41,2	0,7	3,0	37,9	40,9	0,75	0,93	0,50	0,24
34	J ₃₀	5,8	31,0	5,1	41,9	6,3	12,0	28,1	40,1	0,48	0,70	0,49	0,19
36	J ₃₀	7,5	23,2	6,0	36,7	7,5	15,0	35,4	50,4	0,42	0,70	0,65	0,27
37	J ₃₀	11,4	23,8	4,1	39,3	8,6	20,0	28,5	48,4	0,57	0,59	0,55	0,19
40	J ₃₀	6,6	28,3	5,0	39,9	6,4	13,0	32,4	45,4	0,51	0,71	0,53	0,21
41	J ₃₀	2,7	30,8	6,9	40,4	4,5	7,2	30,5	37,7	0,37	0,81	0,48	0,24
42	J ₃₀	10,7	25,8	7,0	43,5	7,6	18,3	19,8	38,1	0,58	0,52	0,47	0,32
46	J3v	13,0	19,6	7,6	40,2	10,4	23,3	24,4	47,7	0,56	0,51	0,54	0,37
49	J3v	0,3	34,1	6,5	40,9	2,1	2,4	35,3	37,7	0,14	0,93	0,48	0,21
51	J3v	1,3	33,7	8,0	43,0	1,1	2,4	37,3	39,7	0,54	0,94	0,48	0,24
52	J3v	13,5	26,3	5,6	45,4	13,6	27,1	11,8	38,9	0,49	0,30	0,46	0,23
53	K _{1b-v}	0,6	34,2	5,1	39,9	7,5	8,1	38,6	46,7	0,08	0,83	0,54	0,20

Продолжение таблицы 6.5 - Распределение углерода в асфальтенах нефтей Западной Сибири

№п/п	Возраст	C ^a	C ^{βγ} _{CH₂-CH}	C ^{βγ} _{CH₃}	CAI	C(CHAr)	CAr(π)	CAr(κ)	CAr	CAr(3)/CAr(π)	CAr(κ)/CAr	CAr/C	CNn/C
54	K _{1b-v}	10,3	26,1	5,2	41,5	9,3	19,6	23,7	43,3	0,53	0,55	0,51	0,22
55	K _{1b-v}	2,4	33,6	7,3	43,4	2,0	4,5	32,2	36,7	0,55	0,88	0,46	0,23
56	K _{1b-v}	12,7	24,6	5,4	42,7	21,2	33,8	9,8	43,6	0,37	0,22	0,51	0,23
57	K _{1b-v}	17,0	25,1	3,2	45,3	13,3	30,2	8,1	38,3	0,56	0,21	0,46	0,16
58	K _{1v}	6,3	28,1	10,7	45,1	8,0	14,2	28,3	42,5	0,44	0,67	0,49	0,26
61	K _{1v}	4,1	20,5	10,9	35,4	14,3	18,4	32,0	50,4	0,22	0,63	0,59	0,49
64	K _{1v}	2,9	26,7	11,4	41,0	5,7	8,6	37,4	46,0	0,33	0,81	0,53	0,40
66	K _{1v}	1,3	30,9	6,0	38,1	7,2	8,5	39,4	47,9	0,15	0,82	0,56	0,21
67	K _{1v}	5,0	29,1	4,7	38,8	5,3	10,4	37,5	47,9	0,49	0,78	0,55	0,18
68	K _{1v}	2,0	25,2	10,8	38,0	4,0	6,0	40,8	46,8	0,33	0,87	0,55	0,25
74	K _{1v}	8,3	18,7	6,9	33,9	17,9	26,2	24,9	51,1	0,32	0,49	0,60	0,36
76	K _{1v}	4,7	24,1	9,4	38,2	13,0	17,7	24,4	42,1	0,27	0,58	0,52	0,37
77	K _{1v}	3,2	35,1	5,9	44,2	1,9	5,1	32,2	37,3	0,63	0,86	0,46	0,19
78	K _{1v}	4,7	33,8	5,9	44,5	5,9	10,6	31,8	42,4	0,44	0,75	0,49	0,20
79	K _{1v}	5,7	28,2	4,6	38,6	3,7	9,4	37,5	46,9	0,61	0,80	0,55	0,19
82	K _{1v}	17,3	26,1	4,4	47,9	9,9	27,2	11,0	38,3	0,63	0,29	0,44	0,19
83	K _{1v}	1,6	27,7	9,5	38,8	0,9	2,6	45,4	47,9	0,64	0,95	0,55	0,33
84	K _{1v}	11,7	24,6	7,8	44,1	12,6	24,3	13,3	37,6	0,48	0,35	0,46	0,47
85	K _{1v}	13,9	27,8	4,9	46,6	13,9	27,8	10,2	37,9	0,49	0,27	0,45	0,20
86	K _{1v}	6,7	25,9	11,0	43,6	13,9	20,6	20,1	40,6	0,32	0,49	0,48	0,40
87	K _{1v}	9,3	30,7	7,5	47,6	13,2	22,6	13,7	36,2	0,41	0,37	0,43	0,25
88	K _{1v}	9,8	31,9	6,2	48,0	14,8	24,6	10,9	35,5	0,40	0,31	0,42	0,21
91	K _{1v}	15,9	26,9	4,6	47,4	11,8	27,6	9,7	37,3	0,57	0,26	0,44	0,19
92	K _{1v-h}	6,4	21,9	3,7	32,0	34,7	41,1	14,3	55,5	0,16	0,26	0,63	0,19
93	K _{1v-h}	4,3	29,0	6,4	39,7	3,5	7,7	33,4	41,2	0,55	0,81	0,51	0,24
94	K _{1v-h}	2,2	33,5	7,8	43,5	3,4	5,6	34,5	40,1	0,40	0,86	0,48	0,24
97	K _{1v-h}	2,2	34,2	5,8	42,1	1,5	5,2	37,3	42,5	0,41	0,88	0,50	0,19
99	K _{1h}	4,9	28,2	5,8	38,9	20,6	25,5	25,4	50,9	0,19	0,50	0,57	0,22
102	K _{1h}	6,9	31,3	4,7	42,9	3,3	10,2	33,0	43,1	0,68	0,76	0,50	0,18

Продолжение таблицы 6.5-Распределение углерода в асфальтенах нефтей Западной Сибири

№п/п	Возраст	C ^α	C ^{βγ} _{CH₂+CH}	C ^{βγ} _{CH₃}	CAI	C(CHar)	CAr(п)	CAr(к)	CAr	CAr(з)/CAr(п)	CAr(к)/CAr	CAr/C	CNn/C
105	K _{1h}	6,6	25,6	9,0	41,3	16,4	23,1	20,1	43,2	0,28	0,46	0,51	0,34
106	K _{1h}	11,9	23,0	5,4	40,3	16,1	28,0	19,5	47,4	0,25	0,41	0,54	0,24
107	K _{1h}	6,0	24,6	10,4	41,0	13,7	19,7	27,0	46,8	0,31	0,58	0,53	0,40
108	K _{1h}	6,9	25,6	7,2	39,7	14,4	21,4	26,7	48,0	0,32	0,55	0,55	0,28
109	K _{1h}	17,2	23,1	4,7	44,9	14,5	31,7	9,9	41,6	0,54	0,24	0,48	0,22
110	K _{1h}	12,6	30,4	6,7	49,7	13,9	26,5	9,0	35,5	0,48	0,25	0,42	0,23
112	K _{1br}	9,4	25,6	5,4	40,4	22,2	31,6	14,9	46,5	0,30	0,32	0,54	0,22
113	K _{1br}	13,7	28,2	5,4	47,2	14,4	28,0	10,5	38,6	0,48	0,27	0,45	0,21
114	K _{1a}	13,0	30,7	5,4	49,1	3,5	16,4	16,8	33,3	0,79	0,51	0,40	0,20
115	K _{1a}	2,6	29,3	11,1	43,0	12,2	14,7	29,9	44,6	0,18	0,67	0,51	0,26
116	K _{1a}	3,7	35,1	4,5	43,3	6,0	9,7	32,9	42,6	0,38	0,77	0,50	0,16
117	K _{1a}	2,8	36,3	7,1	46,1	5,6	8,4	33,7	42,1	0,33	0,80	0,48	0,23
118	K _{1a}	8,4	26,1	7,8	42,3	3,4	11,7	31,5	43,2	0,71	0,73	0,51	0,30
120	K _{1a}	4,9	31,0	5,9	41,7	3,7	8,6	34,3	42,9	0,56	0,80	0,51	0,21
121	K _{1a-al}	1,3	33,7	7,0	41,9	5,2	6,5	37,3	43,8	0,20	0,85	0,51	0,22
122	K _{2c}	6,7	24,1	10,7	41,5	12,1	18,7	27,9	46,7	0,36	0,60	0,53	0,42
123	K _{2c}	8,3	25,6	7,1	41,0	11,0	19,3	26,8	46,1	0,43	0,58	0,53	0,38
124	K _{2c}	10,2	26,2	5,2	41,6	8,2	18,4	26,2	44,6	0,56	0,59	0,52	0,22
125	K _{2c}	2,4	17,1	13,0	32,6	26,9	29,3	26,4	55,7	0,08	0,47	0,63	0,67
126	K _{2c}	4,7	30,3	6,9	41,9	5,5	10,1	33,1	43,2	0,46	0,77	0,51	0,24
127	K _{2c}	4,3	23,0	10,4	37,7	11,8	16,1	30,3	46,4	0,27	0,65	0,55	0,42
128	K _{2c}	7,1	23,2	9,4	39,7	10,1	17,2	29,2	46,3	0,41	0,63	0,54	0,38
129	K _{2c}	14,3	30,2	8,5	53,0	14,4	28,7	3,7	32,4	0,50	0,11	0,38	0,47
130	K _{2c}	6,8	26,2	4,9	37,8	9,7	16,5	29,2	45,7	0,41	0,64	0,55	0,21

*Примечание. Нумерация образцов нефтей соответствует нумерации образцов таблицы 6.3.

C^α -концентрация углерода в насыщенных группах, находящихся в α-положении к ароматическому кольцу; C^{βγ}_{CH₂+CH} и C^{βγ}_{CH₃} - концентрация углерода в насыщенных группах, находящихся в β-, γ-положении к ароматическому кольцу; C ar(к)-концентрация углерода в узлах конденсации ароматических структур; C ar(з)-концентрация углерода в периферийных позициях ароматических структур; C ar(п)-концентрация углерода в замещенных положениях ароматических структур.

Таблица 6.6 - Средние данные по распределению углерода в асфальтенах нефтей разных фенотипов (масс %)

Тип нефти	Алифатические структуры				Ароматические структуры				
	C^{α}	$C_{(CH_2+CH)}^{\beta\gamma}$	$C_{(CH_3)}^{\beta\gamma}$	C_{Al}	$C_{Aro(a)}$	$C_{(CHar)}$	$C_{Aro(b)}$	$C_{Aro(c)}$	C_{Ar}
Террагенный	7,9	30,7	9,1	47,7	20,9	13,0	7,9	31,4	52,3
Аквагенно-террагенный	6,3	33,4	8,4	48,0	18,6	12,3	6,3	33,4	52,0
Среднее	7,1	32,0	8,7	47,8	19,7	12,7	7,1	32,4	52,2
Аквагенный	13,7	32,7	7,2	53,7	30,3	16,6	13,7	16,0	46,3
Террагенно-аквагенный	7,0	33,9	8,0	48,9	16,0	9,0	7,0	35,1	51,1
Среднее	10,4	33,3	7,6	51,3	23,2	12,8	10,4	25,6	48,7
Биодеградированный	9,3	31,0	9,2	49,5	21,4	12,2	9,3	29,1	50,5

Таблица 6.7 - Показатели структуры асфальтенов западносибирских нефтей

Тип нефти	CNn/C*	CAr/C	CAr(з)/CAr(п)	CAr(к)/CAr	ΔB_{pp} , мТ	ПМЦ* 10^{-18} , г $^{-1}$	СТС* 10^{-17} , г $^{-1}$
Террагенный	0,28	0,52	0,42	0,61	0,51	6,48	отсутствует
Аквагенно-террагенный	0,26	0,52	0,34	0,64	0,52	5,24	1,70
Среднее	0,27	0,52	0,38	0,63	0,52	5,86	
Аквагенный	0,25	0,46	0,47	0,34	0,55	6,05	12,20
Террагенно-аквагенный	0,25	0,51	0,45	0,68	0,55	6,14	9,22
Среднее	0,25	0,49	0,46	0,51	0,55	6,09	10,71
Биодеградированный	0,35	0,51	0,43	0,56	0,52	5,21	1,30

*Примечание: CNn/C - доля нафтеновых структур; CAr/C - доля ароматических структур;
 CAr(з)/CAr(п) - степень замещения алифатическими заместителями;
 CAr(к)/CAr - степень конденсированности ароматических структур;
 ΔB_{pp} мТ - ширина сигнала ЭПР; ПМЦ* 10^{-18} , г $^{-1}$ - количество парамагнитных центров;
 СТС* 10^{-17} , г $^{-1}$ - сверхтонкая структура V^{4+} в спектре ЭПР.



Рисунок 6.17 – Циклограммы распределения углерода в асфальтенах нефтей разных генетических типов:

1 – в насыщенных группах, находящихся в α -положении к ароматическому кольцу; 2 – $C^{\beta\gamma}(\text{CH}+\text{CH}_2)$ в насыщенных группах, находящихся вдали от ароматического кольца; 3 – $C^{\beta\gamma}(\text{CH}_3)$ в метильных группах, находящихся вдали от ароматического кольца; 4 – в периферийных позициях ароматических структур; 5 – в узлах конденсации ароматических структур.

Богаче всего ароматическими структурами асфальтены нефтей террагенного типа, беднее (<50 %) - аквагенного типа. С помощью ЯМР-спектроскопии можно детально рассмотреть строение ароматических ядер асфальтенов. В нефтях террагенного, террагенно-аквагенного типов, а также в биodeградиrowанных нефтях

свыше 50 % атомов углерода, входящих в ароматические структуры, находится в узлах конденсации (Рисунок 6.17, см. таблицы 6.6, 6.7), менее всего конденсированы ароматические структуры нефтей аквагенного типа. В асфальтенах этих нефтей наибольшая доля атомов водорода, связанных с периферическими атомами углерода, замещена алифатическими структурами – в среднем 13,73 % [Борисова, 2009а].

О содержании ароматических структур в асфальтенах можно судить по значительной интенсивности полос поглощения в инфракрасной области: 750, 810, 870, 1560, 1600, 3030 см^{-1} (см. рисунок 2.5), причём полосы поглощения 810 и 870 см^{-1} указывают на наличие сильно замещенных ароматических структур [Глебовская, 1971; Борисова, 2012]. В составе алифатических и алициклических структур нефтяных асфальтенов преобладают метиленовые группы, причём большая их часть находится в цепях и кольцах вдали от ароматических структур (ЯМР-спектроскопия) (см. рисунок 2.5, таблицы 6.5, 6.6). На ИК-спектрах асфальтенов наблюдаются интенсивные полосы поглощения метильных и метиленовых групп – 1370, 1460, 2859, 2870, 2925, 2957 см^{-1} . О присутствии в структуре асфальтенов длинных неразветвленных алифатических цепей с числом метиленовых групп $>4-5$ свидетельствует наличие в их инфракрасных спектрах полосы поглощения в области 720 см^{-1} . Интенсивность этой полосы особенно высокая в асфальтенах нефтей террагенного типа. Для асфальтенов биodeградированных нефтей характерно слабое поглощение в области 960 см^{-1} , что может косвенно свидетельствовать о существенной роли нафтеновых структур в насыщенной углеводородистой части молекул асфальтенов этого типа нефтей. Большей ролью конденсированных циклоалифатических структур в биodeградированных нефтях можно объяснить и повышенную концентрацию в них метильных групп вдали от ароматических ядер. Меньше всего таких группировок в нефтях аквагенного типа. Для асфальтенов нефтей этого типа характерна повышенная концентрация метильных групп в α -положении (см. таблицу 6.6) [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987].

Таким образом, опираясь на результаты ЯМР- и ИК-спектроскопии автор показал, что наряду с ароматическим каркасом в молекулах асфальтенов значительную роль играют насыщенные углеводородные структуры, причём в каждом из типов нефтей последние обладают определённой спецификой. В частности, в асфальтенах нефтей террагенного типа можно предполагать сравнительно большую, чем в других типах, роль длинных неразветвленных алифатических цепей. В асфальтенах нефтей аквагенного типа таких структур, видимо, относительно меньше и повышена роль коротких цепочек, в частности, метильных и метиленовых групп в α -положении. В биodeградируемых нефтях, судя по данным ЯМР-спектроскопии о вкладе нафтеновых структур (см. таблицу 6.7) и по относительно повышенному пику поглощения циклановых конденсированных структур в ИК-спектре, значительную роль играют алициклические структуры.

В соответствии с результатами элементного анализа на ИК-спектрах асфальтенов фиксируются и структурные группы, содержащие гетероэлементы [Глебовская, 1971; Ермакова, 1980 и др.]. Полосы поглощения 1280, 1330, 1660 и 3480 см^{-1} обычно относят к структурам типа карбазола и индола, а полосу 3100–3500 см^{-1} – к водородным связям NH [Сергиенко и др., 1979 и др.]. Среди сернистых соединений наиболее отчетливо фиксируются сульфоксидные группы. Кислород распределен в основном между тремя функциональными группами: гидроксильной (3400 см^{-1}), карбонильной (1700–1720 см^{-1}), связанной преимущественно с ароматическими структурами и сложнэфирной (1740 см^{-1}) (при наличии полосы 1250 см^{-1}) [Посадов, Поконова, 1977а]. Содержание кислорода в гидроксильных группах асфальтенов исследованных нефтей в целом близко между собой и не превышает 1,7 %. В асфальтенах нефтей аквагенного типа содержание кислорода в карбонильных группах самое высокое и достигает 6,0 %. Этот факт в сочетании с высокой ролью азот- и серусодержащих групп в исследованных асфальтенах нефтей этого типа подтверждает аквагенный источник этих нефтей. В асфальтенах нефтей террагенного типа и биodeградируемых нефтей содержание кислорода в гидроксильных группах, как правило, выше, чем в карбонильных, что, возможно, свидетельствует о террагенном источнике этих нефтей, так как, по мнению некоторых

авторов, обогащенность фенольными гидроксилами свойственна террагенному органическому веществу [Ермакова, 1980]. Кроме того, в асфальтенах некоторых нефтей террагенного типа на ИК-спектрах отмечается высокий вклад фталатов. Присутствие эфиров ароматического строения также указывает на резкоокислительные условия в диагенезе [Глебовская, 1971; Ермакова, 1980; Борисова, 2009а и др.].

Дополнительную ценную информацию о составе углеводородистых структур асфальтенов дает изучение продуктов их аквапиролиза [Петров, 1984; Гордадзе, Петров, 1986; Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Гордадзе, 2002]. Непосредственно изучить в этом плане асфальтены тех же нефтей, которые были описаны выше, ввиду недостатка вещества не удалось. А.Э.Конторовичем с сотрудниками [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987] были изучены продукты пиролиза асфальтенов средней пробы нефтей Сургутского свода (аквагенный тип). Исследованные асфальтены содержали 86,8 % углерода, 7,8 % водорода, 2,4 % серы, 0,9 % азота.

В составе пиробитума насыщенные углеводороды составили 12,1 %, ароматические – 12,3 %, смолы – 8,5 %, асфальтены – 47,1 %. По данным ИК-спектрометрии во фракции насыщенных углеводородов фиксируются метильные группы (23,7 %), из которых около четверти (6,2 %) представлены геминальными, метиленовые группы составляют 64,0 %. Среди насыщенных углеводородов были идентифицированы n -алканы C_{13} - C_{35} . В их составе в максимальных концентрациях ($>8,0$ %) на сумму углеводородов этого гомологического ряда присутствовали углеводороды C_{16} - C_{18} , больше всего (9,8 %) углеводородов C_{18} . Среди изопреноидов идентифицированы углеводороды C_{15} , C_{16} , C_{18} , C_{19} и C_{20} . Фитан присутствовал в следовых количествах [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987]. «Нафтенный горб», фиксируемый на хроматограмме, указывает на значительную роль цикланов в насыщенных высокомолекулярных продуктах пиролиза асфальтенов нефти [Петров, 1984 и др.].

В ароматической фракции би-, три- и тетрациклические арены составили 55,3 %. Среди них преобладают нафталиновые (13,3 %) и фенантроновые (14,5 %

на ароматическую фракцию) углеводороды, хризены и пирены содержатся в концентрации 2,3 % и 2,4 %, соответственно. Меньше всего среди этих соединений антраценов – 0,7 %. По данным низкотемпературной люминесценции полициклические арены, в составе нафтоароматической фракции пиробитума отсутствуют [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987].

Интересную информацию о низкомолекулярных продуктах пиролиза асфальтенов получили исследователи калифорнийской нефти [Savage et al., 1985], которая, судя по высокому содержанию серы и ванадия, подобна нефтям аквагенного типа Западной Сибири. Пиролиз асфальтенов из калифорнийской нефти проводился при температурах от 350 до 565⁰С. Среди газообразных продуктов термолитиза идентифицированы H₂S, CO₂ и вся гамма газообразных углеводородных газов. В наибольшей концентрации выделяется метан, концентрация остаточных углеводородных газов (C₂ - C₄) убывает с ростом их молекулярной массы в соотношении 1: 0,42: 0,22: 0,07. Метан при температуре 400⁰С образуется в концентрации 0,7% от массы асфальтенов. В составе высококипящих углеводородов в продуктах термолитиза калифорнийской нефти отмечаются н-алканы. Из аренов в термолитизате идентифицированы толуол, ксилол, нафталин, фенантрен, пирен. Авторы считают [Savage et al., 1985], что соответствующие структуры присутствуют в молекуле асфальтенов и связаны с карбоциклическими ядрами алифатическими и гетероатомными связями.

Продукты пиролиза асфальтенов нефти из сеноманских отложений Русского месторождения изучили О.А. Арефьев, В. М. Макушина, Ал. А. Петров [Петров, 1984 и др.]. Это типичная нефть нафтового основания, своего рода эталон нефтей типа D. В продуктах пиролиза асфальтенов русской нефти 40 % насыщенных углеводородов составляют алканы, в том числе 25 % от их массы нормального строения. Среди последних в наибольшей концентрации присутствуют углеводороды н-C₁₅, н-C₁₇ и н-C₁₉. Изопреноиды представлены углеводородами состава C₁₄, C₁₆ и C₁₈-C₂₃. Соотношение пристан/фитан близко к единице. Среди цикланов (их 60 % от массы насыщенных углеводородов) больше всего соединений, содержа-

щих два кольца, одно- и трехкольчатых примерно поровну, меньше тетра- и пентакольчатых. Наличие в продуктах пиролиза асфальтенов биodeградируемых нефтей всего комплекса углеводов, свойственных "нормальной" нефти зоны мезокатагенеза, ранее на примере асфальтенов нефти месторождения Прадхо-Бей было показано и И. Рубинштейном и др. [Rubinstein et al., 1979].

В отличие от спектральных методов, с помощью которых может быть выявлена специфичность алифатических и алициклических структур асфальтенов нефтей разных типов и их связь с типом нефти, результаты детального исследования углеводородных продуктов пиролиза прямо подтверждают их генетическое единство с углеводородами нефти. Известно, что в нефтях аквагенного типа среди n -алканов преобладают соединения C_{16} - C_{19} , много изо- и циклоалифатических углеводов, причём среди первых значительное содержание соединений с изопреноидной структурой, а ароматические структуры малоcondensированы. В них среди би-, три- и тетрациклических углеводов преобладают соединения гомологических рядов нафталина и фенантрена [Конторович и др., 1975; Конторович и др., 1974a]. Именно такая структура углеводов характерна и для продуктов пиролиза асфальтенов нефтей аквагенного типа [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987]. Отличным является лишь соотношение пристана/фитана, которое в нефтях этого типа обычно меньше единицы. В углеводородных продуктах пиролиза асфальтенов биodeградируемых нефтей, как и в углеводородах нефтей этого типа, среди насыщенных соединений преобладают цикланы. Вместе с тем, в них идентифицированы n -алканы и изопреноидные углеводороды, что не характерно для самих нефтей. Учитывая сильное воздействие на нефти процессов биodeградации, Ал. А. Петров полагал, что на асфальтены бактерии оказали меньшее воздействие, чем на углеводороды [Петров, 1984 и др.]. Крайне важно, что в составе алифатических и алициклических структур асфальтенов весьма значительную роль играют УВ-биомаркеры – n -алканы, изопреноиды, а также, как показало изучение асфальтенов нефтей других районов, стераны и гопаны [Петров, 1984 и др.].

Наследуют углеродный скелет терпеноидов и стероидов живого вещества и ароматические блоки асфальтенов [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987]. Среди ароматических структур продуктов пиролиза асфальтенов резко доминируют, как и в углеводородах нефтей и битумоидов органического вещества, соединения, относящиеся к гомологическим рядам нафталина, фенантрена, а также хризена и пирена. Источником гомологических рядов этих углеводородов в нефтях и этих ароматических ядер в асфальтенах были, несомненно, для нафталиновых углеводородов – бициклические сесквитерпеноиды, для нафталиновых и фенантrenoновых – дитерпеноиды и стероиды, для перечисленных, а также хризеновых углеводородов – тритерпеноиды. Эти же компоненты липоидов живого вещества давали начало алифатическим изопреноидам, нафтеновым углеводородам и блокам – стеранам и гопанам. В этой связи ароматические блоки молекул асфальтенов являются, видимо, как правило, гибридными, то есть содержат как ароматические, так и нафтеновые циклы. Среди углеводородов нефти такие соединения хорошо известны.

Таким образом, молекулы асфальтенов представляют собой нерегулярные геосополимеры или, используя терминологию Н. Б. Вассоевича, А.Н.Гусевой и И.Е.Лейфмана [Вассоевич, Гусева, Лейфман, 1982] и А.Э. Конторовича и др. [Конторович и др., 1974а; Конторович, 2004 и др.], нерегулярные геосополимерлипоидины, основу которых образуют карбо-, в меньшей мере гетероциклические (азот-, кислород-, серосодержащие) ката- и периконденсированные ядра с разным соотношением бензольных, нафтеновых (пяти- и шестичленных) и гетероциклов при преобладании, как правило, первых. Углеродный скелет карбоциклических мономеров асфальтенов наследует, по крайней мере, частично структуру липоидов-стероидов, тритерпеноидов и др. (Рисунок 6.18). Периферия молекул сополимера сформирована различной длины алкильными заместителями нормального и изопреноидного строения. Часть мономеров представляет собой структуры, новообразованные в диагенезе и катагенезе [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987].

Изучение изотопного состава углерода асфальтенов и его связи с атомным и молекулярным составом показало, что нефтяные асфальтены «запоминают» в

виде соотношения изотопов некоторые особенности биохимии живого вещества. Изотопный состав углерода нефтяных асфальтенов был приведен в таблице 6.3.

Асфальтены обогащены изотопом ^{13}C (от -28,9 до -25,0 ‰) по сравнению с самой нефтью. Причём, при удалении асфальтогеновых кислот из фракции асфальтенов изотопный состав углерода сильно облегчался, по-видимому, за счёт уменьшения содержания карбонильных и карбоксильных групп, имеющих тяжёлый изотоп ^{13}C .

Наблюдается корреляция между данными изотопного анализа, молекулярным весом и основными структурными параметрами, полученными методом ЯМР-спектроскопии.

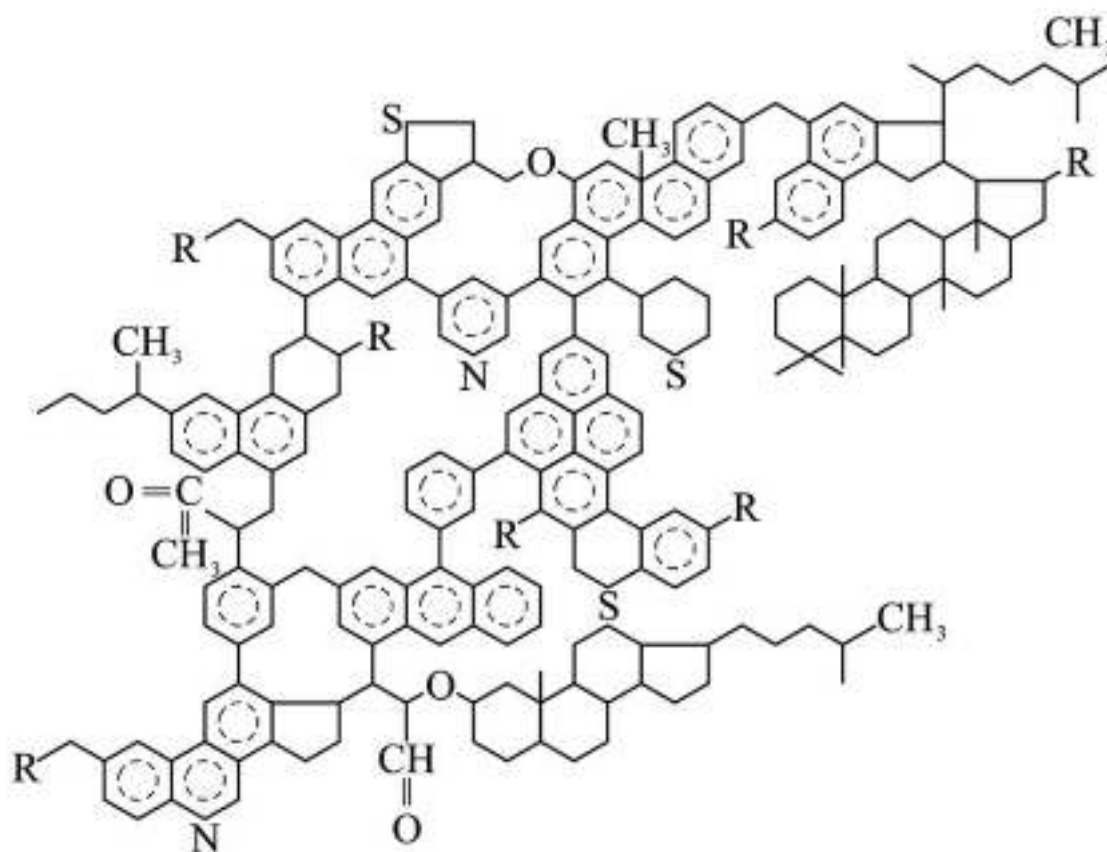


Рисунок 6.18 - Модель строения мономолекулярного слоя нефтяных асфальтенов (на примере асфальтенов из нефти Катильгинского месторождения с молекулярным весом 3200 А.Е.М).

Асфальтены с большим молекулярным весом и высокой степенью ароматичности имеют более тяжелый по изотопам состав углерода (см. таблицы 6.3, 6.4, 6.7). Таким относительно изотопно тяжёлым составом углерода характеризуются

асфальтены нефтей террагенного типа (за счёт наличия большого количества кислородсодержащих групп).

Известно, что асфальтены характеризуются макромолекулярной структурой [Yen, Erdman, Pollack, 1961; Посадов, Поконова, 1977а; Сергиенко, Таимова, Талалаев, 1979; Камьянов, Аксенов, Титов, 1983; Борисова, 1981; Спейт, Поконова, 1982; Поконова, 2004 и др.]. На рисунке 6.19 показана графитоподобная структура нефтяных асфальтенов, полученная автором методом рентгеноструктурного анализа асфальтенов западносибирских нефтей [Борисова, 1981; Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Борисова, 2009а и др.].

Средние данные основных показателей макроструктуры асфальтенов нефтей разных фенотипов имеют близкие значения (Таблицы 6.8, 6.9.), однако некоторые различия в структуре макромолекул асфальтенов необходимо отметить.

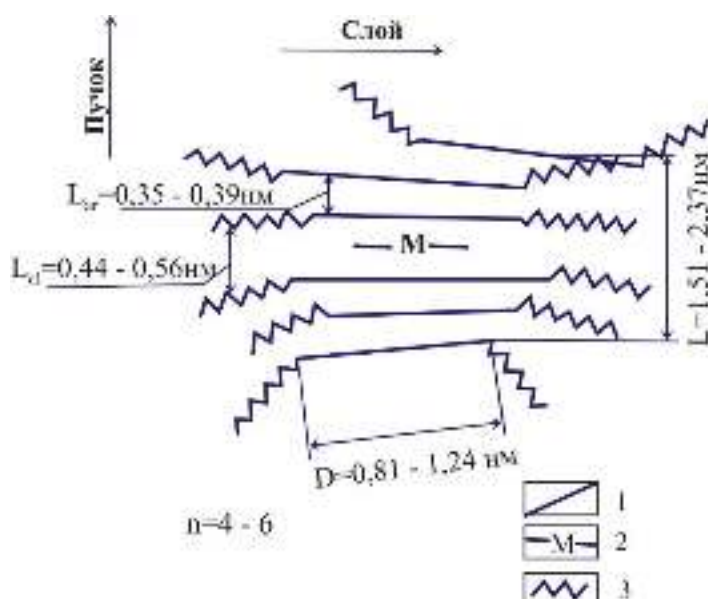


Рисунок 6.19 - Макромолекулярное строение нефтяных асфальтенов: 1 - конденсированные нафтоароматические ядра; 2 - металлопорфириновые комплексы; 3 - алифатические цепи; L_{ar} - расстояние между ароматическими слоями; L_{al} - расстояние между алифатическими ответвлениями; D - диаметр конденсированных ароматических ядер; L - толщина частицы асфальтенов; n - количество слоёв.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, макромолекула асфальтенов включает 4-6 компланарно расположенных пластин, химическая структура которых рассмотрена выше. Меньше всего таких слоёв (пластин) (в среднем четыре) в биodeградированных нефтях, в нефтях аквагенного и террагенного типов их в среднем пять или, что реже, шесть. Диаметр пластин варьирует в пределах 0,8-1,8

нм, причём более крупные пластины (до 1,8 нм) отмечены в асфальтенах нефтей аквагенного типа [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Борисова, 2004]. Расстояние между отдельными пластинами в макромолекулах (d_{002}) изменяется от 0,347 до 0,398 нм, расстояние между алифатическими ответвлениями – от 0,439 до 0,558 нм. Некоторые особенности химической структуры асфальтенов нефтей разных типов наблюдаются и в макромолекулярной структуре.

Большое количество полициклических нафтеновых образований в структуре ядра асфальтенов биodeградируемых нефтей типа, в силу специфики их стереохимии, препятствует плотной упаковке пластин, и, как следствие, уменьшает общее число слоёв в макромолекуле.

Таблица 6.8 - Структура асфальтенов западносибирских нефтей по данным рентгеноструктурного анализа

Площадь	N скв.	Глубина отбора, м	Возраст	Тип нефти*	la _g , нм	la _l , нм	L, нм	D, нм	n
Тевлинская	8	2460-2519	K _{1v}	A	0,39	0,52	2,25	0,91	5,82
Ягунская	152	2357-2361	K _{1v}	A	0,40	0,56	2,21	0,92	5,52
Калиновская	6	2990-3005	Pz	T-A	0,37	0,44	1,93	1,23	5,22
Федоровская	75	1891-1897	K _{1br}	T-A	0,36	0,49	2,11	1,11	5,91
Федоровская	97	2730-2736	K _{1b-v}	T-A	0,38	0,52	2,10	0,82	5,56
Федоровская	64	2270-2292	K _{1v}	T-A	0,38	0,45	1,94	1,52	5,09
Коголымская	27	2804-2809	J _{3o}	T-A	0,37	0,50	2,34	1,11	6,25
Катыльгинская	96	2501-2505	J _{3o}	T-A	0,35	0,46	1,85	1,80	5,33
Коголымская	27	2702-2708	K _{1v}	T-A	0,38	0,52	2,18	1,06	5,72
Северо-Останинская	3	2793-2842	Pz	T	0,37	0,47	1,81	1,04	4,90
Суторминская	98	2620-2630	K _{1h}	A-T	0,36	0,51	1,94	0,85	5,43
Суторминская	96	2612-2620	K _{1h}	A-T	0,39	0,52	1,70	1,24	4,40
Суторминская	96	2523-2530	K _{1h}	A-T	0,40	0,51	2,37	1,20	5,50
Тромъеганская	7	2385-2392	K _{1h}	A-T	0,39	0,54	2,22	0,90	5,72
Суторминская	96	2310-2320	K _{1h}	A-T	0,36	0,48	1,96	0,85	5,49
Новопортовская	46	888-897	K _{2c}	Б	0,37	0,47	1,51	1,05	4,06
Ереминская	5	612-625	K _{2c}	Б	0,38	0,45	1,56	1,40	4,08

*Примечание: А – аквагенный, Т – террагенный, Т-А – Террагенно-аквагенный, А-Т - Аквагенно-террагенный, Б - Биodeградируемый

Таблица 6.9 - Показатели макроструктуры асфальтенов западносибирских нефтей разных фенотипов по данным рентгеноструктурного анализа (средние данные)

Тип нефти	l_{ar} , нм	l_{al} , нм	L , нм	D , нм	n
Террагенный	0,37	0,47	1,81	1,04	5
Аквагенно-террагенный	0,37	0,51	2,04	1,01	5
Среднее	0,37	0,49	1,92	1,02	5
Аквагенный	0,39	0,54	2,23	0,91	6
Террагенно-аквагенный	0,38	0,50	1,86	1,15	5
Среднее	0,39	0,52	2,05	1,03	5
Биодеградированный	0,38	0,46	1,54	1,23	4

Так как величина d_{002} тесно связана с плоской формой ароматического слоя, то присутствие гетероатомов и насыщенных структур препятствует тесному сближению слоёв и приводит к смещению максимума пика 002 к 0,380 нм. Такая картина наблюдается для асфальтенов некоторых изученных нефтей, где по данным элементного анализа отмечено высокое содержание гетероатомов. С другой стороны, наличие в структуре асфальтенов значительных по диаметру слоёв, как правило, способствует увеличению сил притяжения между слоями и при этом d_{002} приближается к пределу, характерному для графита – 0,335 нм. Таким примером могут служить асфальтены из нефти Катильгинского месторождения, где диаметр ароматического слоя наибольший – 1,8 нм, и соответственно, наименьшее расстояние и между слоями – 0,350 нм. Отмечается корреляция между средней толщиной пачки (L) и количеством слоёв в пачке (n): увеличение значения L ведет к увеличению количества слоёв в пачке (см. таблицу 6.9). Так нефти нафтенного основания (биодеградированный тип) имеют, как правило, асфальтены с меньшей толщиной частиц и соответственно меньшим количеством слоёв в них по сравнению с нефтями аквагенного типа [Борисова, 1981].

Таким образом, проведённые автором исследования подтверждают существующую точку зрения [Посадов, Поконова, Проскуряков, 1974а; Махонин, Пет-

ров, 1975 и др.] о том, что нефтяные асфальтены обладают слабо выраженной кристалличностью. Так И.А.Посадов и др. [Посадов, Поконова, Проскуряков, 1974а] при изучении асфальтенов методом дифрактометрии охарактеризовал их структуры как «протурбостратные: плохо сформированные кристаллоподобные системы, имеющие значительные и многочисленные микронапряжения и микродеформации». Действительно, для структуры асфальтенов характерно наличие плохо сформированных плоскостей, не содержащих организованной гексагональной сетки. Авторы работы [Посадов, Поконова, 1977а] предполагают, что в асфальтенах формирование гексагональной структуры происходит позже размещения слоёв в пакеты.

Интересно отметить, что, изучая асфальтены кичикбельских нефтей Таджикистана и обнаружив их «гроздевидное» строение, авторы работы [Елисеев и др., 1978] пришли к выводу, что макромолекула асфальтенов не обязательно слоиста: в зависимости от природы нефти она может иметь строение «монослоя» (или «грозди») или слоистой пачки. В последние же годы с использованием двойных растворителей (толуол – н-гептан, толуол – н-пентан и др.) авторами ряда работ [Spiecker, Gawrys, Kilpatrick, 2003; Ганеева, 2012 и др.] показано, что асфальтены могут существовать в двух типах молекулярных структур – «континент» и «архипелаг».

Дополнительную информацию о надмолекулярной организации дает изучение асфальтенов под электронным микроскопом. Проведённые электронно-микроскопические исследования дробленных ультразвуком образцов показали, что для асфальтенов характерна пластинчатая структура (Рисунок 6.20а), несколько отличающаяся их от структуры графитовых слоёв (Рисунок 6.20б) [Борисова, 2004, 2012]. Авторы работы [Посадов и др., 1974а, 1974в] отмечают, что «несмотря на то, что асфальтеновые частицы не обладают ярко выраженной огранкой, для них характерны довольно развитые линейные очертания с наличием угловых изломов». Таким образом, для обнаруженной пластинчатой структуры асфальтенов характерны достаточно хорошо сформированные слои, имеющие толщину, соиз-

меримую с толщиной графитовых слоёв – порядка 10 нм. На периферии некоторых частиц хорошо просматривается их толщина вследствие их наклона к электронному пучку [Посадов и др., 1974а, 1974в и др.].

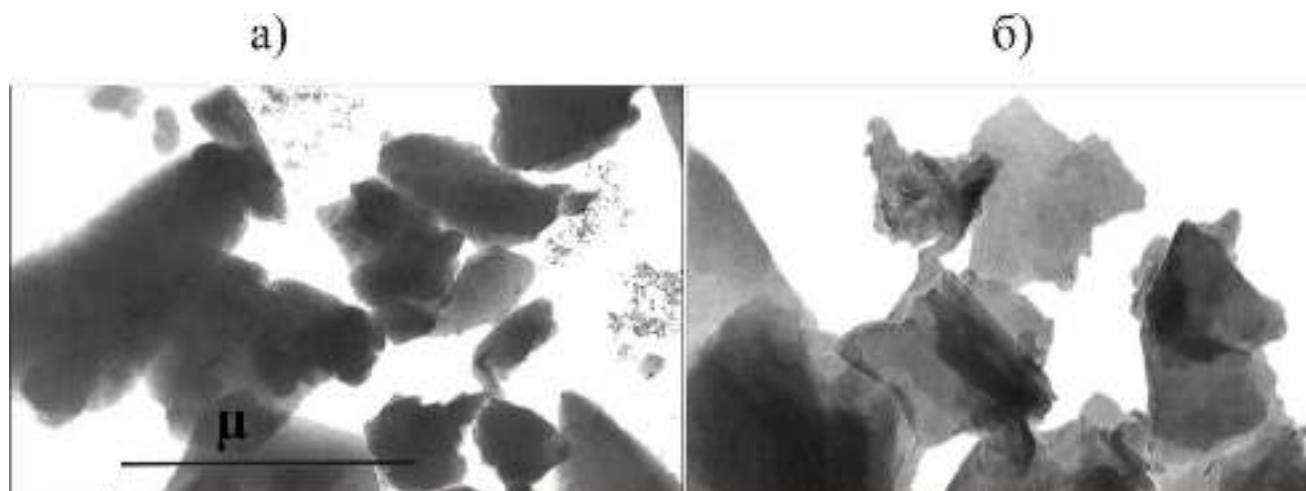


Рисунок 6.20 – Электронно-микроскопическое изображение структуры (увеличение 20000): а) нефтяных асфальтенов; б) графита.

Важную информацию о некоторых особенностях надмолекулярной структуры асфальтенов дает метод ЭПР. Для асфальтенов характерен спектр ЭПР с g -фактором, равным 2,0023. Свободные электроны или радикалы, вызывающие это поглощение, связаны с нелокализованными системами π -электронов или с дефектами (пустотами) в многослойных карбоциклических конденсированных системах [Современные методы..., 1973; Борисова, 2012]. В асфальтенах нефтей, изученных в работе, количество парамагнитных центров (КПЦ) варьирует от 0,54 до $12,0 \cdot 10^{18} \text{г}^{-1}$ (Таблица 6.10, см. таблицу 6.7). Существует положительная корреляционная связь между количеством парамагнитных центров в единице массы асфальтенов и степенью их ароматичности. Соответствующий коэффициент корреляции равен 0,67. Ширина углеродного ЭПР-сигнала в асфальтенах нефтей аквагенного типа, как правило, больше по сравнению с асфальтенами нефтей биодеградированного и террагенного типов [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987].

Таблица 6.10 – Результаты ЭПР-спектроскопии асфальтенов нефтей Западно Сибири

Площадь	N скв.	Глубина отбора, м	Возраст	Тип нефти*	ΔH , мТл	ПМЦ* 10^{-18} , г $^{-1}$	СТС* 10^{-18} , г $^{-1}$
Верхнеколикъ-еганская	228	2502-2510	J ₂	T	0,53	6,41	отсутствуют
Восточно-Придорожная	86	2825-2827	J _{3o}	T-A	0,57	5,23	1,607
Восточно-Придорожная	86	2451-2463	K1v	T-A	0,54	4,37	1,573
Восточно-Придорожная	80	2288-2293	K1v-h	T-A	0,53	10,20	1,145
Восточно-Тайлаковская	171	2741-2756	J ₂	A	0,52	9,73	1,163
Восточно-Тайлаковская	171	2765-2778	J _{3o}	A	0,57	9,28	0,455
Восточно-Ягунская	250	2861-2866	J _{3o}	T-A	0,56	нет данных	следы
Восточно-Ягунская	253	2836-2840	J _{3o}	T-A	0,56	7,40	следы
Восточно-Ягунская	253	2800-2820	J _{3o}	T-A	0,61	5,50	следы
Ереминская	5	612-625	K2c	Д	нет данных	10,40	отсутствуют
Западно-Варьеганская	235	2802-2805	K1v	T-A	0,52	8,39	отсутствуют
Западно-Имилорская	89	2894-2906	K1b-v	T-A	0,58	9,53	1,012
Западно-Конитлорская	156	2804-2816	J ₂	A	0,58	9,91	1,368
Западно-Ноябрьская	711	2774-2776	K1v	T-A	0,52	1,60	0,08
Западно-Ноябрьская	707	2758-2764	K1v	T-A	0,57	2,40	0,21
Западно-Ноябрьская	706	2751-2754	K1v	T-A	0,53	1,60	0,16
Западно-Ноябрьская	723	2536-2538	K1v	T-A	0,55	10,18	1,412
Западно-Салымская	276	2284-2293	K1v	A	0,54	8,09	1,879
Западно-Ютымская	131	2716-2726	J ₂	A	0,55	10,06	1,015
Имилорская	531	2996-3017	J _{3v}	T-A	0,54	8,46	0,868
Имилорская	514	2893-2898	J _{3v}	T-A	0,55	10,55	нет данных
Имилорская	513	2992-3018	J _{3v}	T-A	0,53	7,72	нет данных
Имилорская	517	2898-2904	K1b-v	T-A	0,56	8,81	отсутствуют
Имилорская	519	2440-2443	K1b-v	T-A	0,52	14,36	0,399

Продолжение таблицы 6.10 – Результаты ЭПР-спектроскопии асфальтенов
нефтей Западной Сибири

Площадь	N скв.	Глубина отбора, м	Воз- раст	Тип нефти*	ΔH , мТл	ПМЦ* 10^{-18} , $г^{-1}$	СТС* 10^{-18} , $г^{-1}$
Имилорская	514	2813-2824	K1v	A-T	0,53	8,79	отсутствуют
Калиновая	6	2990-3005	Pz	A-T	нет данных	6,98	отсутствуют
Каменная	580	1481-1486	K1a	A-T	0,53	6,97	нет данных
Катыльгинская	96	2501-2505	J3o	T-A	нет данных	7,12	следы
Киняминская	286	2876-2884	J3o	T-A	0,54	0,97	0,28
Коголымская	27	2804-2809	J3o	T-A	0,50	4,00	следы
Коголымская	27	2702-2708	K1v	T-A	0,42	1,30	нет данных
Комсомольская	159	2286-2290	K1v	A-T	0,52	3,20	отсутствуют
Кошильская	337	2308-2316	J2	A-T	0,55	10,31	нет данных
Ледяная	490	2676-2680	J3o	T-A	0,56	1,00	0,10
Мессояхская	31	897-899	K2c	Д	0,53	2,41	отсутствуют
Никольская	709	2736-2740	J3o	A-T	0,52	1,60	0,06
Новоаганская	201	1204-1207	K2c	Д	0,54	5,86	отсутствуют
Новоаганская	197	1574-1578	K2c	Д	0,54	5,74	отсутствуют
Новоаганская	196	1302-1307	K2c	Д	0,48	0,98	0,13
Новопокурская	245	2834-2840	J3o	A	0,59	1,00	0,63
Новопокурская	279	2831-2836	J3o	A	0,56	0,54	1,00
Новопокурская	245	2739-2752	K1b-v	A	0,58	0,81	0,79
Новопокурская	245	2739-2747	K1v	A	0,59	0,83	1,00
Новопортов- ская	46	888-897	K2c	Д	нет данных	5,85	отсутствуют
Новоютымская	46	2620-2633	J2	T-A	0,53	10,03	0,51
Новоютымская	40	2545-2578	J2	T-A	0,58	7,90	1,33
Новоютымская	41	2643-2669	J2	T-A	0,55	11,70	0,95
Пальяновская	447	1467-1474	K1a	T-A	0,53	8,53	0,67
Пальяновская	583	1434-1439	K1a	T-A	0,55	1,70	0,33
Пальяновская	582	1450-1452	K1ap- al	T-A	0,52	1,20	0,34

Продолжение таблицы 6.10 – Результаты ЭПР-спектроскопии асфальтенов
нефтей Западной Сибири

Площадь	N скв.	Глубина отбора, м	Воз- раст	Тип нефти*	ΔH , мТл	ПМЦ* 10^{-18} , Γ^{-1}	СТС* 10^{-18} , Γ^{-1}
Пихтовая	200	2906-2927	J2	T-A	0,55	14,14	0,71
Полуденная	320	1728-1750	K1v-h	T-A	0,54	0,87	1,30
Полуденная	311	1724-1750	K1v-h	T-A	0,58	0,99	1,20
Рогожников- ская	729	2568-2607	J2	A-T	0,51	9,44	отсутствуют
Северо-Демья- новская	5	2952-3100	J2	A-T	0,51	8,37	отсутствуют
Северо-Оре- ховская	506	1741-1750	K1v-h	T-A	0,54	1,20	0,39
Северо-Оре- ховская	555	1725-1728	K1v-h	T-A	0,56	8,98	1,26
Северо-Оста- нинская	3	2793-2842	Pz	T	нет данных	6,32	отсутствуют
Средненазым- ская	225	2952-2966	J2	A-T	0,59	7,50	отсутствуют
Средненазым- ская	216	2759-2780	J3v	A-T	0,58	1,60	0,29
Северо-Селия- ровская	88	2306-2316	K1v	A	0,55	7,76	2,38
Сугмутская	476	2800-2812	K1v	T-A	0,58	9,45	1,57
Северо-Урен- гойская	465	3258-3266	K1v	T	0,52	1,70	отсутствуют
Среднеюлжав- ская	10	3070-3080	Pz	T-A	0,45	1,28	отсутствуют
Суторминская	98	2620-2630	K1h	A-T	0,47	4,10	следы
Суторминская	96	2612-2620	K1h	A-T	0,50	9,30	отсутствуют
Суторминская	96	2523-2530	K1h	A-T	0,47	12,00	следы
Суторминская	96	2310-2320	K1h	A-T	0,49	9,10	отсутствуют
Тайлаковская	186	2660-2679	J2	A	0,57	10,50	1,05
Тайлаковская	186	2690-2607	J2	A	0,56	9,68	1,32
Тайлаковская	192	2544-2550	K1v	A	0,57	7,62	0,68
Тарховская	18	2567-2585	J3v	A-T	0,54	0,87	0,17
Тевлинская	8	2460-2519	K1v	A	0,54	9,00	1,36
Тромъеганская	7	2385-2392	K1h	T-A	0,54	7,10	следы
Урненская	25	2366-2381	J3o	A	0,54	9,52	1,13

Продолжение таблицы 6.10 – Результаты ЭПР-спектроскопии асфальтенов нефтей Западной Сибири

Площадь	N скв.	Глубина отбора, м	Возраст	Тип нефти*	ΔH , мТл	ПМЦ* 10^{-18} , г $^{-1}$	СТС* 10^{-18} , г $^{-1}$
Усть-Тегусская	110	2454-2563	J2	T-A	0,56	12,86	1,06
Федоровская	97	2802-2821	J3v	T-A	0,51	5,70	следы
Федоровская	97	1892-1894	K1br	T-A	0,38	6,50	следы
Федоровская	75	1891-1897	K1br	T-A	0,55	7,80	следы
Федоровская	97	2730-2736	K1b-v	T-A	0,49	4,80	следы
Федоровская	69	2720-2724	K1b-v	T-A	0,45	6,20	следы
Федоровская	69	2720-2724	K1b-v	T-A	0,45	6,20	следы
Федоровская	75	2042-2045	K1h	T-A	0,51	3,00	следы
Федоровская	97	2676-2684	K1v	T-A	0,50	4,30	следы
Федоровская	97	2314-2317	K1v	T-A	0,50	4,80	следы
Федоровская	97	2296-2307	K1v	T-A	0,42	5,70	следы
Федоровская	64	2272-2292	K1v	T-A	0,48	4,50	нет данных
Федоровская	64	2270-2292	K1v	T-A	нет данных	4,97	следы
Чумпаская	181	1766-1772	K1a	A	0,57	2,00	0,64
Чумпаская	210	1752-1756	K1a	A	0,58	2,30	0,07
Эргинская	41	2699-2720	K1h	T-A	0,55	4,09	1,51
Южно-Конит-лорская	92	2835-2840	J3o	T-A	0,55	10,16	1,39
Ягунская	152	2357-2361	K1v	T-A	0,51	7,50	следы
Яккуньяхская	193	2741-2754	J1-2	T-A	0,56	1,90	0,72
Яккуньяхская	177	2744-2755	J2	T-A	0,56	11,29	1,17

*Условные обозначения типов нефтей см. в таблице 2.1.

Второй тип ЭПР-спектров в асфальтенах имеет сверхтонкую структуру и обусловлен комплексами, содержащими четырёхвалентный ион ванадия – V^{4+} (см. рисунок 2.10). В асфальтенах нефтей Западной Сибири такое поглощение характерно для многих нефтей аквагенного типа в отложениях верхней юры и неокома

[Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Борисова, 2009а]. Оно связано с наличием входящих в состав карбоциклических пластин ванадиловых порфириновых комплексов. Ранее исследованиями А.Э.Конторовича и М.М. Колгановой [Колганова, Конторович, 1966; Конторович и др., 1974а и др.] было установлено, что в нефтях, источником которых было ОВ, сформировавшееся в восстановительных условиях осадконакопления и сероводородном заражении, в значительных концентрациях эти комплексы встречаются в свободном состоянии. Позднее работами Института химии нефти СО РАН [Елисеев и др., 1978; Серебренникова, 1984; Буркова и др., 1985 и др.] это было подтверждено. Таким образом, отмеченное выше сходство состава углеводородов нефтей и углеводородистых мономеров асфальтенов распространяется и на такие металлосодержащие гетероциклические соединения-биохемофоссилии, как порфирины.

Результаты по изучению V^{4+} в нефтях хорошо коррелируют с данными А.Э.Конторовича и М.М.Колгановой [Колганова, Конторович, 1966] и автора [Борисова и др., 1999; Борисова, 2004 и др.] (Таблица 6.11) по изучению порфиринов в нефтях Западной Сибири методом спектроскопии в видимой области (Рисунок 6.21).

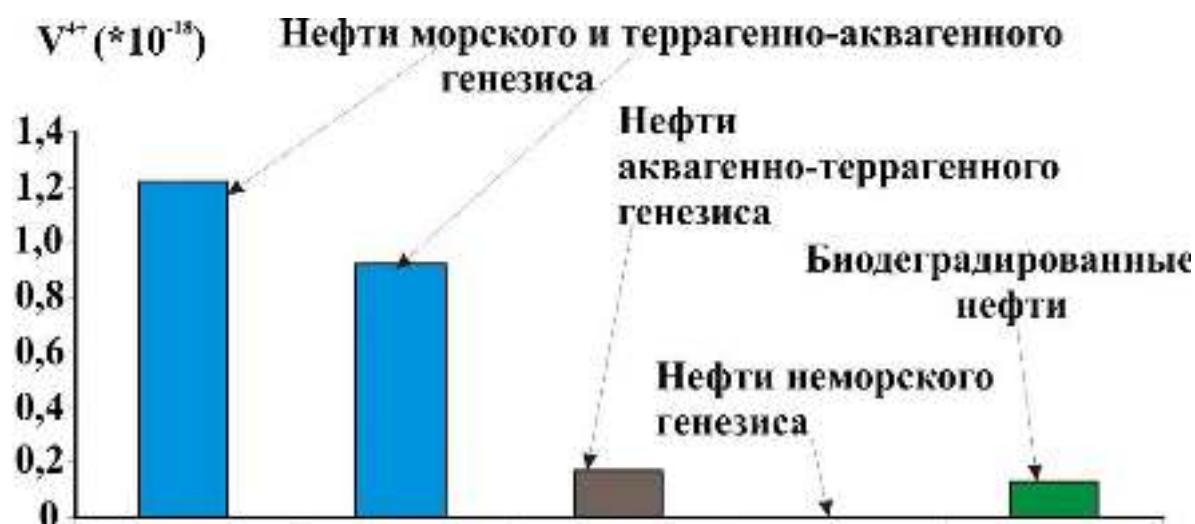


Рисунок 6.21 – Содержание V^{4+} в асфальтенах нефтей различных генетических типов.

Таблица 6.11 - Содержание порфиринов в нефтях

Площадь	Скважина	Глубина, м	Пласт	Содержание, мг/100 г	
				Ni	VO
Федоровское	97	1892-1894	АС ₅₋₆	0	5,2
Федоровское	75	2040-2045	БС ₁₀	0	7,8
Федоровское	97	2296-2307	БС ₁₀	0	4,8
Федоровское	97	2314-2317	БС ₁₀	0	5,0
Федоровское	97	2676-2684	БС ₁₆	1,4	5,3
Федоровское	97	2730-2736	БС ₂₀	0	4,1
Федоровское	69	2730-2724	БС ₂₀	0	3,8
Федоровское	97	2808-2821	Ю ₂	0	4,9
Ягунское	152	2357-2361	БС ₁₀	1,1	1,1
Восточно-Ягунское	253	2800-2820	Ю ₀	0,9	1,8
Восточно-Ягунское	253	2836-2840	Ю ₁	0	1,8
Восточно-Ягунское	253	2861-2866	Ю ₁	0	3,9
Суторминское	96	2310-2320	БС ₀	0	0,6
Суторминское	96	2523-2530	БС ₇	0	1,2
Суторминское	96	2612-2620	БС ₁₀	0	1,1
Суторминское	96	2620-2630	БС ₁₀	0	0,7

Наибольшие значения V^{4+} отмечаются в меловых нефтях центральной части Западной Сибири. Концентрация V^{4+} в этих пробах колеблется от 0,8 до 2,4 отн.ед. По данным работы А.Э. Конторовича, М.М. Колгановой [Колганова, Конторович, 1966 и др.] в неокомских нефтях наблюдаются и самые высокие значения ванадил-порфириновых комплексов (до 20 мг/100г). Содержание V^{4+} в асфальтенах нефтей, связанных с верхнеюрскими отложениями [Борисова и др., 1999; Гишинская, 2008], в большинстве своем близко к таковому в меловых нефтях и в среднем составляет 0,9 отн.ед. Количество VO-комплексов в нефтях этих отложений может достигать 30 мг/100г [Колганова, Конторович, 1966; Колганова, 1968 и др.]. Нефти апт-альбских отложений в составе асфальтенов содержат V^{4+} в среднем 0,4 отн.ед., а сеноманских отложений – лишь в следовых количествах (см. рисунок 6.21).

Апт-альб-сеноманские нефти содержат и десятые доли порфиринов (мг на 100г) [Колганова, 1968 и др.]. В нижнесреднеюрской толще можно выделить два типа нефтей по содержанию ванадия: малосернистые нефти Красноленинского свода и северных районов Западной Сибири (террагенного и аквагенно-террагенного типов), имеющие низкие значения V^{4+} (до 0,7 отн.ед.) и высокосернистые нефти Юганской впадины, содержащие до 1,4 отн.ед. V^{4+} [Борисова и др., 1999]. Таким образом, отмечается высокое содержание V^{4+} в асфальтенах нефтей морского генезиса и в следовых количествах в асфальтенах нефтей континентальной и смешанной природы [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Борисова, 2009а]. Кроме того, прослеживается четкая корреляционная связь между содержаниями в асфальтенах V^{4+} и серы в нефтях (Рисунок 6.22) [Борисова, 2012]. Так, высокосернистые нефти аквагенного типа имеют самые высокие значения V^{4+} . Малосернистые нефти террагенного типа содержат V^{4+} в следовых количествах. По-видимому, для образования в органическом веществе из хлорофилла высоких концентраций V-порфиринов благоприятна восстановительная обстановка с сероводородным заражением придонных вод [Конторович и др., 1974а; Конторович и др., 1975].

Следовательно, условия, благоприятные для накопления ванадия, V-порфиринов, а также серы, возникают на дне устойчиво погружающихся впадин с некомпенсированным осадконакоплением и морским застойным режимом [Конторович и др., 1974а и др.].

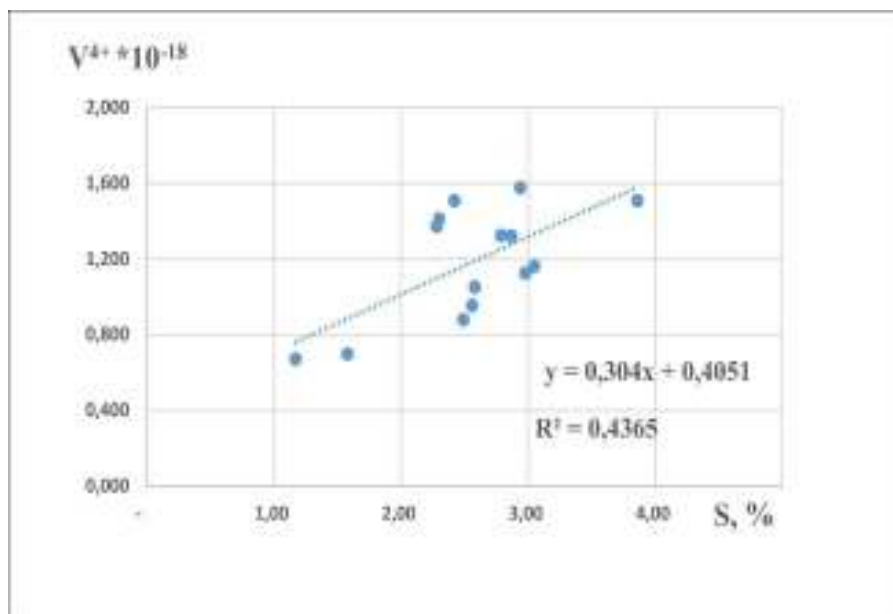


Рисунок 6.22 – Зависимость концентрации V^{4+} в асфальтенах нефтей от содержания серы в нефтях.

Для геохимических обобщений автор также использовал так называемую "биологическую метку", предложенную Ф.Г.Унгером и др. [Унгер, Андреева, 1995]. При изучении методом ЭПР нефтей древних платформ ими был использован параметр К, представляющий собой соотношение концентраций свободнорадикального сигнала и парамагнитного ванадил-иона. Значения параметра К для изученной автором коллекции нефтей, генетически связанных с террагенным ОВ практически в два раза превышают таковые значения асфальтенов нефтей морского генезиса. Из литературы известно, что ион V^{4+} в асфальтенах может находиться и не связанном состоянии с их химической структурой, а входить в виде "свободного" иона во внутренние дефекты молекулярных слоёв или в межслоевые пустоты [Сергиенко и др., 1979; Гишинская, 2008 и др.]. Сверхтонкая структура сигналов ЭПР в этом случае отлична [Гишинская, 2008; Гишинская и др., 2015 и др.].

Установление ЭПР-спектрометрией дефектов в молекулярной и надмолекулярной структуре асфальтенов имеет, на взгляд авторов работы [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987], кардинальное значение для расшифровки некоторых особенностей геохимии асфальтенов и нафтидогенеза в целом. Выше уже было отмечено, что асфальтены с размещенными в дефектах их структуры "свободными" ионами ванадия представляют собой соединения включения, в которых

первые играют роль "хозяина", а V^{4+} – "гостя" [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987]. Учитывая, что перестройка структуры хлорофиллов, сопровождающаяся заменой в них магния на ион ванадила, происходит в диагенезе в морских осадках в условиях дефицита кислорода или сероводородного заражения [Колганова, Конторович, 1966; Конторович и др., 1975; Конторович и др., 1974а; Конторович, 1976, 2004 и др.], одновременно с образованием сополимеров типа асфальтенов или асфальтеноподобных соединений (протоасфальтенов) и керогена (протокерогена), естественно допустить, что и формирование соединений включения происходит в диагенезе [Конторович, 1984; Конторович, Борисова, Меленевский, 1987 и др.]. В этой связи можно предполагать наличие в протоасфальтенах и протокерогене и более крупных полостей, в которые могли быть захвачены и молекулы органических соединений, в частности молекулы биохимических углеводородных газов и углеводородов-биохемофоссилий [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987]. В этом случае они оказывались как бы законсервированы во внутренней структуре асфальтенов и керогена. При подтверждении реальности подобной модели получают естественное объяснение причины, по которым при биodeградации нефтей углеводородистые структуры асфальтенов подвергаются меньшему разрушению, чем сами углеводороды. Точно также при этом стали бы понятны причины, обуславливающие, как было подмечено Ал.А. Петровым [Петров, 1984], более медленные катагенетические превращения углеводородистых структур асфальтенов нефтей, чем самих углеводородов. При этом каркас структуры "хозяина" играет роль ингибитора [Конторович, 1984; Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Углев, 1997 и др.]. Интересны с этих позиций исследования, проведённые в последние годы в ИХН СО РАН. В работе [Голубина, 2006 и др.] экспериментально с помощью хромато-масспектрометрии было доказано, что многие «связанные» компоненты асфальтенов имеют меньшую степень зрелости, чем «свободные», изученные до проведения аквапиролиза асфальтенов.

Представления о составе, структуре и возможных путях образования асфальтенов были бы неполными без информации об их физических свойствах,

стойкости к температуре и энергетическом потенциале. Проведённые автором исследования показали, что процесс термического превращения изучаемых асфальтенов характеризуется рядом последовательных эндо- и экзотермических стадий (Рисунок 6.23) [Борисова, 2012].

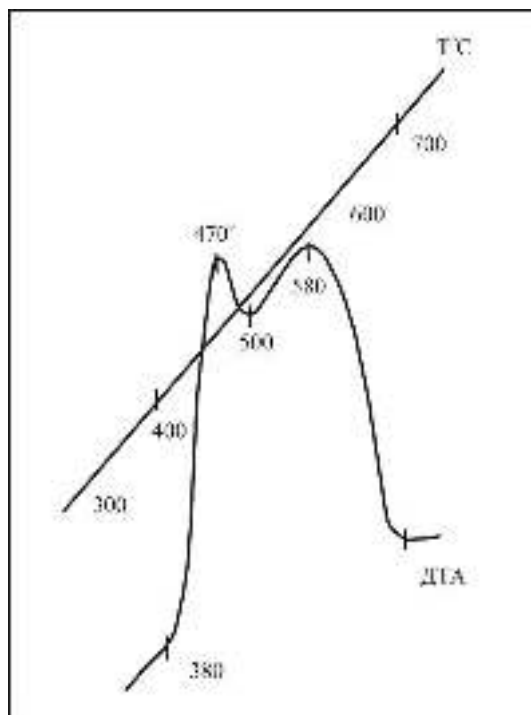


Рисунок 6.23 – Типичная термограмма нефтяных асфальтенов.

Дифференциальные термогравиметрические кривые (ДТА) для всех изученных нефтяных асфальтенов, как правило, расщепляются на дуплет (с близкими максимумами примерно при 380 и 510⁰С). Картина разложения для изученных асфальтенов подобна, лишь для асфальтенов некоторых нефтей, например, ереминской, в высокотемпературной области наблюдается несколько перегибов, что говорит о многоступенчатом процессе их разложения.

В целом для всех асфальтенов при температурах 200-300⁰С, по-видимому, активной термодеструкции асфальтенов не наблюдается, а лишь происходит переход их в высоковязкое пластичное состояние, сопровождающееся незначительным эндотермическим эффектом. Газовыделение у асфальтенов наблюдается при температуре выше 250⁰С, причём скорость потери веса на кривой ДТА практически линейно возрастает с увеличением температуры до 380⁰С [Борисова, 2012]. Автор поддерживает мнение исследователей [Посадов и др., 1974б, 1975 и др.], что при

температурах 300-400⁰С преобладающим направлением в термическом разложении асфальтенов является «разрыв слабых химических связей, приводящий к образованию низкомолекулярных продуктов». При этом потеря веса до 400⁰С в среднем для всех изученных асфальтенов составляет 12%. Действительно, поскольку асфальтены представляют собой полидисперсную систему, содержащую определенное количество низкомолекулярных продуктов, которые включаются в межслоевое пространство при формировании макромолекулярной структуры, с увеличением энтальпии асфальтенового вещества растёт подвижность прежде всего у низкомолекулярных частиц, что приводит к возникновению расклинивающего эффекта в межслоевом пространстве [Посадов и др., 1974б, 1975 и др.]. При температуре выше 400⁰С происходит термодеструкция основных структурных блоков асфальтенов [Посадов и др., 1974б; Посадов, Поконова, 1977а и др.]. Скорость потери веса в этом интервале температур уже нелинейна. Авторы работы [Посадов, Попов, Поконова, 1974б] подсчитали значения энергий разрыва возможных связей в молекулах асфальтенов, показывая, что наиболее вероятным при термическом воздействии является разрыв С - С связей в алифатических цепочках (60-70 ккал/моль). По-видимому, термодеструкцию претерпевают не только периферийные компоненты макромолекул асфальтенов, но и слабосшитые фрагменты конденсированной структуры. Р.З. Магарил и М.Е. Свинтицких [Магарил, Свинтицких, 1975] предполагают, что реакция термического разложения протекает по механизму цепной поликонденсации, что подтверждается и данными пиролитической масс-спектрометрии.

При пиролизе асфальтенов в инертной атмосфере на установке типа Rock-Eval в первую очередь выделяются свободные и адсорбционные УВ, то есть углеводородная составляющая асфальтенов, а при более высоких температурах происходит крекинг асфальтенов [Методические рекомендации..., 1985; Конторович, Меленевский, Борисова, 1988а; Меленевский, Борисова, Тимошина, 2008]. Предел термостабильности асфальтенов составляет 350-400⁰С. Собственно динамика крекинга асфальтенов в условиях опыта характеризуется началом выделения УВ при 300-350⁰С, увеличением скорости их выделения до 410-430⁰С с дальнейшим ее

снижением и полным прекращением скорости выделения УВ при 550-600⁰С (см. рисунок 2.14). В качестве характеристики углеводородного потенциала асфальтенов (УПА) была принята величина θ , численно равная выходу УВ при пиролизе в процентах на массу углерода асфальтенов: $\theta = m / C_{эл}$ [Методические рекомендации..., 1985; Конторович, Меленевский, Борисова, 1988а и др.]. Исходя из этого, пик на пирограмме можно отнести либо к чисто УВ-компонентам, выделяющихся до 300⁰С при пиролизе, и являющихся продуктами неполного хроматографического разделения, либо к летучим гетеросоединениям типа эфиров и т.п. Второй пик разложения показывает собственно генерационный УВ потенциал, реализованный в пиролитическом опыте – потенциальные возможности генерировать нефть, газ и ароматические соединения [Методические рекомендации..., 1985]. Процесс пиролиза асфальтенов сопровождается расщеплением углеродного скелета молекул, полным или частичным отщеплением функциональных групп с образованием простейших неорганических соединений: H₂O, CO₂, H₂C, полимеризацией или конденсацией исходных молекул, образующихся из их фрагментов, предшествующей или сопровождающей процесс деструкции, отщепление водорода вплоть до выделения свободного водорода [Методические рекомендации..., 1985; Конторович, Меленевский, Борисова, 1988а; Борисова, 2012 и др.]. Исходя из результатов исследования, проведённых автором совместно с В.Н. Меленевским, в работе сделаны выводы, что нефтяные асфальтены обладают достаточно высоким генерационным потенциалом (как следует из представленных данных по значению УВ-потенциала и по величине (H/C)_{ат}) [Конторович, Меленевский, Борисова, 1988а; Борисова, Конторович, 1991; Борисова, 2004 и др.].

По значению остаточного генерационного потенциала они подобны асфальтенам (и керогену) РОВ аквагенного типа (Рисунок 6.24) [Конторович, Меленевский, Борисова, 1988а; Борисова, Конторович, 1991; Меленевский, Борисова, Тимошина, 2008 и др.].

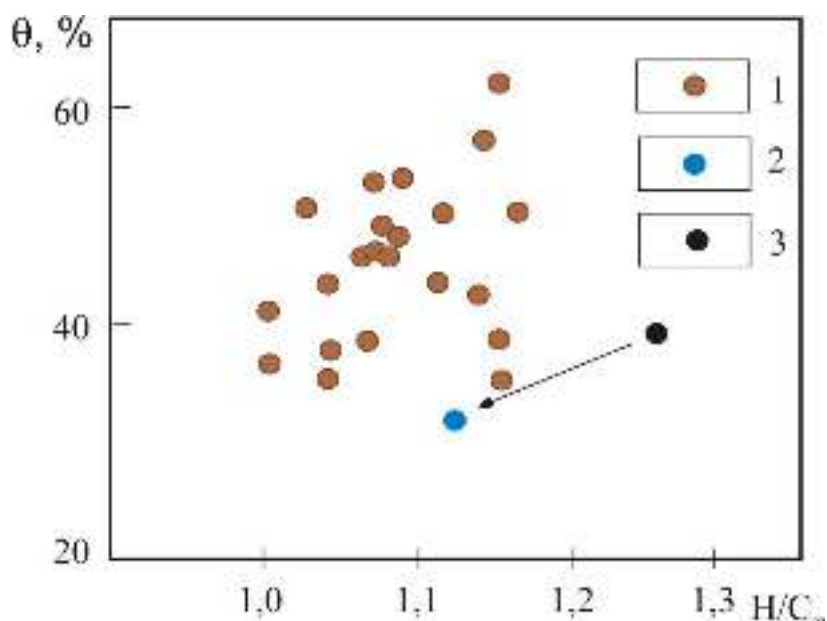


Рисунок 6.24 – Диаграмма зависимости генерационного потенциала (θ) от $H/C_{ат}$ для асфальтенов: 1 - нефтей, 2 – РОВ аквагенного типа; 3 - сингенетичных керогенов.

По всей выборке отчетливо фиксируется достаточно сильная положительная корреляционная связь между величинами θ и $(H/C)_{ат}$ (Рисунок 6.25). Она характеризуется коэффициентом корреляции 0,87 и описывается уравнением регрессии: $\theta = 73,43 (H/C)_{ат} - 47,59$ [Конторович, Меленевский, Борисова, 1988а].

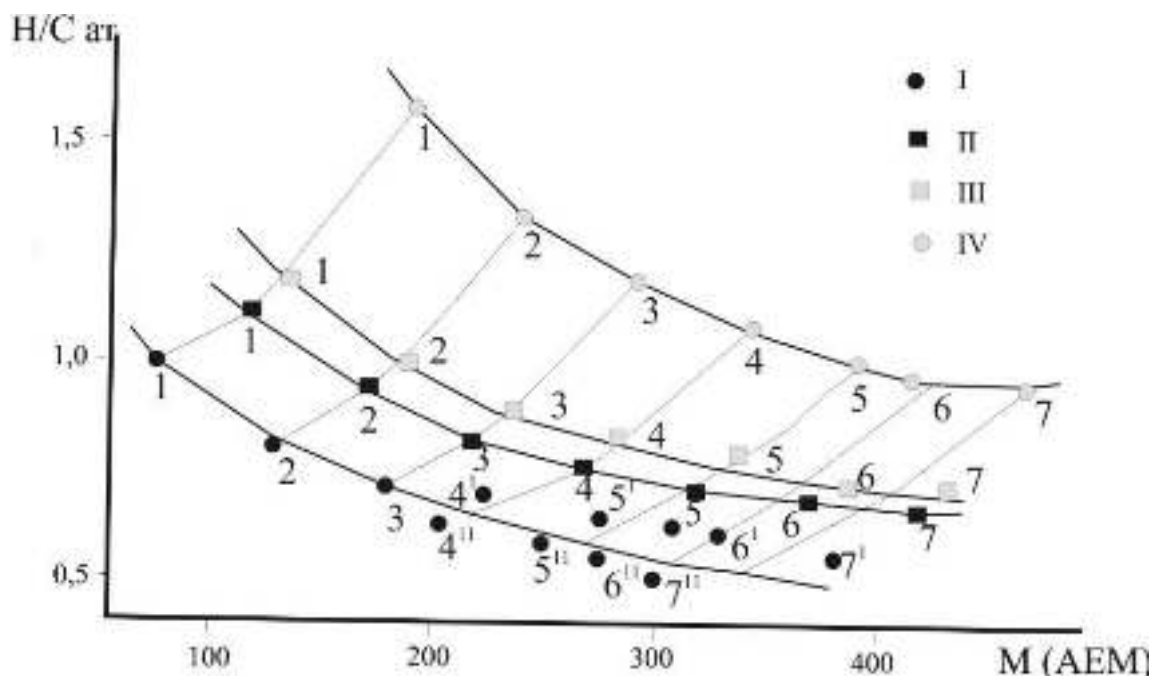


Рисунок 6.25 – Зависимость отношения $H/C_{ат}$ полиароматических структур от молекулярной массы: I - голаядерные ароматические структуры; II- ароматические структуры с одним пятичленным нафтеновым кольцом; III - ароматические структуры с одним шестичленным нафтеновым кольцом; IV – алкилзамещенные ароматические структуры; цифры у точек - число ароматических колец в молекуле; с одним штрихом – катааннелированные, с двумя штрихами - периконденсированные ароматические УВ.

Кроме того, пиролиз асфальтенов в комплексе с элементным анализом дает важную информацию о структурных особенностях асфальтенов. Действительно, если принять, что в процессе пиролиза от ароматического ядра молекулы происходит, отрыв периферических алифатических и циклоалифатических фрагментов молекул и гетероатомных функциональных групп, то с известной степенью условности можно считать, что УПА, равный нулю, отвечает голоядерному ароматическому ядру молекулы. Из уравнения регрессии видно, что УПА, равному нулю, отвечает $(H/C)_{ат}$, равное 0,65 [Конторович, Меленевский, Борисова, 1988а]. На рисунке 6.25, собственно, показана зависимость $(H/C)_{ат}$ от молекулярной массы полициклических голоядерных ароматических УВ равной степени конденсации таких же ядер, к которым, кроме того, присоединены пятичленные нафтенковые кольца (II), пятичленные нафтенковые кольца (III), алкильная группа (IV). Из рисунка 6.25 видно, что $(H/C)_{ат}$, равному 0,65, отвечает ароматическое ядро 3-4 конденсированными ароматическими кольцами, что согласуется с данными прямых исследований молекул асфальтенов, в частности, с данными о высокой концентрации в их составе ароматических мономеров с углеродным скелетом стероидов и тритерпеноидов [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Конторович, Меленевский, Борисова, 1988а].

Поскольку асфальтены изучались широким комплексом физических и физико-химических методов, как на атомном, молекулярном, так и на макромолекулярном уровне, автором в работе была проведена оценка связей между полученными параметрами [Конторович, Борисова, 1989а, б]. Самым информативным параметром элементного анализа, который имел достаточно сильные корреляционные связи с большим количеством параметров из всех видов анализов, оказалось атомное отношение водорода к углероду $(H/C)_{ат}$. Чем больше $(H/C)_{ат}$ асфальтенов, тем больше отношение смол к асфальтенам в нефти. Соответствующий коэффициент корреляции (R) равен: $R=0,63$. Чем больше $(H/C)_{ат}$, тем меньше в структуре асфальтенов углерода и больше водорода, то есть в структуре асфальтенов все большую роль начинают играть алифатические составляющие. Чем больше алифатических структур в асфальтенах, тем больше они содержат серы ($R=0,60$),

меньше ароматического углерода ($R=0,88$) и количества парамагнитных центров ($R=0,59$). При этом меньше становится средняя толщина пачки (L) макромолекулы асфальтенов ($R=0,67$) и, соответственно, уменьшается количество слоёв (n) ($R=-0,69$). Вместе с тем увеличивается количество алифатического углерода ($R=0,84$) и именно та его часть, которая приходится на углерод метиленовых и метинных групп ($R=0,74$) [Конторович, Борисова, 1989а, б].

Более детальный корреляционный анализ по распределению водорода и углерода в структуре асфальтенов позволил выявить, наряду с очевидными, следующие закономерности:

– Концентрации алифатического водорода и углерода имеют достаточно сильную положительную связь с шириной углеродного сигнала в спектре ЭПР ($R=0,74$ и $R=0,68$, соответственно), а количество водорода и количество углерода в СН-группах ароматического кольца достаточно большую отрицательную связь с этим параметром ($R=0,78$ и $R=0,74$, соответственно). Степень замещённости водорода ароматических колец алифатическими заместителями тем больше, чем больше ширина свободно радикального сигнала ЭПР-спектра ($R=0,73$). По мнению С.Е. Чуткерашвили (1972), ширина ЭПР-спектра асфальтенов в некотором смысле отражает зрелость нефти. И можно предположить, что все изменения в составе нефти сказываются на структуре асфальтенов. По крайней мере, на нашей выборке чётко отслеживается такая зависимость: чем менее изменена нефть, тем больше значение ширины сигнала в ЭПР-спектре, тем больше степень замещённости структуры асфальтенов, тем больше алифатического водорода и углерода и, соответственно, тем меньше водорода и углерода в СН-группах ароматического кольца. Однако этот вопрос недостаточно изучен.

– Степень замещённости структуры асфальтенов имеет положительную связь с содержанием углерода алифатического ($R=0,80$), а именно, углерода в α -положении по отношению к ароматическому кольцу ($R=0,69$) и отрицательную с ароматическим углеродом, находящимся в узлах конденсации ($R=-0,71$). С уве-

личением степени замещённости увеличивается и расстояние (l_{al}) между алифатическими заместителями в макромолекуле асфальтенов: соответствующий коэффициент корреляции равен 0,63 [Конторович, Борисова, 1989а, б].

– Чем больше углерода ароматического, тем большая его часть приходится на углерод ароматический в узлах конденсации ($R=0,74$) и углерод в СН-группах ароматического кольца ($R=0,73$). То есть с увеличением степени ароматичности асфальтенов повышается и степень их конденсации.

– Из углерода алифатического большая часть приходится на долю углерода метиленовых и метинных групп ($R=0,83$).

– Чем больше степень конденсации структуры асфальтенов, тем меньше количество углерода в α -положении по отношению к ароматическому кольцу и больше количество углерода в метильных группах ($R=0,62$).

– Количество парамагнитных центров тем больше, чем больше углерода ароматического ($R=0,64$), а именно, углерода ароматического в узлах конденсации ($R=0,66$). Отрицательную корреляционную связь количество парамагнитных центров имеет, соответственно, с количеством углерода алифатического ($R= - 0,64$), а в частности, с количеством углерода в метиленовых и метинных группах ($R= - 0,65$). Отрицательная связь отмечается и между количеством парамагнитных центров и серой в структуре асфальтенов ($R= - 0,53$).

Таким образом, выполненные в работе детальные исследования состава и структуры нефтяных асфальтенов комплексом физических и физико-химических методов позволили установить основные принципы построения гипотетической модели асфальтенов нефтей и сделать ряд выводов:

1. Как сложная природная смесь большого числа углеводородистых соединений (УВ, кислород-, серо-, азотсодержащие органические, в частности металло(V, Ni) органические соединения, в том числе смолы, асфальтены), нефть представляет собой генетически единую систему, в которой химическая структура углеводородных и неуглеводородных соединений имеет много общего как в соотношении алифатических, алициклических, ароматических структур, так и в соот-

ношении отдельных гомологических рядов УВ и их гетеросодержащих производных. Химический тип, "фенотип" нефти определяет структуру всех этих компонентов. Ранее этот вывод был сформулирован А.Э.Конторовичем на примере УВ, карбоновых кислот и органических оснований нефтей [Конторович и др., 1974]. В результате проведенных автором исследований он получил подтверждение и на примере асфальтенов [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Конторович, Борисова, 1988в; Borisova, 2007; Борисова, 2009а].

2. Асфальтены представляют собой нерегулярные сетчатые геосополимеры - геополимерлипоидины, отдельными мономерами которых являются, по-видимому, трансформированные и подвергшиеся изомеризации в диагенезе и катагенезе фрагменты биомолекул, наследующие углеродный скелет и изотопный состав углерода липидов и липоидов [Конторович, Борисова, 1988в].

3. Представления о химической и надмолекулярной структуре асфальтенов, вытекающие из их элементного состава и данных физических и физико-химических исследований, а также высокая концентрация парамагнитных центров, позволяют рассматривать асфальтены как соединения включения и предполагать наличие в их макромолекулярной структуре дефектов, предопределяющих наличие неспаренных электронов, заполненных металлами, в частности ионом V^{4+} , и органическими молекулами типа УВ-биохемофоссилий [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987].

4. На структуру и состав асфальтенов огромное влияние оказывают состав липоидинов исходного живого вещества и среда в осадке при диагенезе. В частности, в нефтях аквагенного типа и их асфальтенах, источником которых являются ископаемые морские осадки, формировавшиеся в условиях сероводородного заражения или дефицита кислорода в бассейнах с высокой биологической продуктивностью (типа баженовского в Западной Сибири) и некомпенсированного осадконакопления, отмечается повышенное содержание серы и ванадиловых порфиринов [Борисова, 2009а].

5. В геохимической истории нефти асфальтены играют сложную роль, являясь, с одной стороны, источником новых УВ, а с другой – ингибитором, тормозящим процессы превращения нефтей как в зоне катагенеза, так и в зоне гипергенеза [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Borisova, 2013].

Автором в настоящей работе проведена типизация нефтей Западной Сибири по составу и структуре асфальтенов. Показано, что, не смотря на общее сходство, асфальтены нефтей разных фенотипов обнаруживают различия в зависимости от принадлежности к тому или иному химическому типу (подобно различиям в углеводородной части). Так в асфальтенах нефтей метанового типа (террагенный тип) алифатические структуры представлены длинными алкановыми цепями, в асфальтенах нефтей цикланового типа (биodeградируемый тип) значительна роль циклоалифатических структур, а в асфальтенах нефтей аквагенного типа (ароматическо-нафтенново-метановых) ароматические структуры сильно замещены короткими алифатическими структурами разветвленного строения [Борисова, 2009a].

Кроме того, проведённые исследования позволили выявить закономерности географического и геологического размещения нефтей, имеющих асфальтены различного строения и структуры [Борисова, 2009a]. При изучении УВ части нефтей А.Э.Конторовичем и О.Ф.Стасовой [Конторович, Стасова, 1978; Конторович, 2004] была установлена постепенная смена нефтей одних генотипов на другие через переходные подтипы от центральных районов к северу. При исследовании особенностей состава и структуры асфальтенов нефтей можно наблюдать аналогичный переход от нефтей аквагенного типа Среднего Приобья к нефтям террагенного типа Надым-Пурской, Пур-Тазовской и далее Ямальской НГО (Рисунок 6.26) [Борисова, 2009a].

Обращают на себя внимание некоторые расхождения в значениях структурных параметров асфальтенов внутри биodeградируемого типа нефтей. И это, по-видимому, закономерно, так как при выделении подтипов А.Э.Конторовичем и О.Ф.Стасовой [Конторович, Стасова, 1978] подчеркивались различия этих подтипов в содержании неуглеводородных компонентов. Так по данным ЭПР-спектро-

метрии автором в работе отмечается, что количество ПМЦ в асфальтенах биодegradированных нефтей севера превышает этот же параметр у асфальтенов биодegradированных нефтей центральных областей Западной Сибири. Различаются они по молекулярному весу и степени ароматичности, а также по распределению ароматического углерода.

По структурным особенностям асфальтенов может быть проведено географическое разделение нефтей этих двух подтипов: нефти центральных районов Широтного Приобья, имеющие асфальтены, близкие по составу к асфальтенам нефтей аквагенного типа, и сеноманские нефти Севера, асфальтены которых по некоторым структурным параметрам близки асфальтенам нефтей террагенного типа. В работах [Колганова, Конторович, 1966; Конторович и др., 1967а и др.] отмечалось наличие сходных черт в альб-сеноманских нефтях с нефтями, распространенными в нижележащих отложениях. Фиксировалось сходство этих нефтей и по соотношению ванадия, никеля и порфиринов. Это позволило авторам [Колганова, Конторович, 1966 и др.] предполагать, что в некоторых районах Западно-Сибирской плиты достаточно широко была развита вертикальная миграция углеводородов (и неуглеводородных компонентов), сыгравшая, по-видимому, определенную роль при формировании нефтяных залежей. Полученные результаты согласуются с такой точкой зрения [Борисова, 2009а].

Рассмотрим более детально особенности состава и структуры биодegradированных нефтей. Процессы превращения нефтей в зоне гипергенеза привлекают внимание геохимиков более полувека. По типу и механизму изменения нефтей Н.Б. Вассоевич и Г.А. Амосов [Вассоевич, Амосов, 1953] выделяли верхнюю (идиогипергенез) зону биогенного окисления при участии свободного кислорода и нижнюю зону развития процессов гипергенеза (криптогипергенез), где господствуют процессы анаэробного окисления. При этом снизу - вверх по пластам увеличивается удельный вес, смолистость нефти. В.А. Успенский и О.А. Радченко [Успенский, Радченко, 1947] также считали, что на легкую нефть при подъеме воздействует анаэробное окисление, и она осмоляется и утяжеляется, обогащается циклическими компонентами.



Рисунок 6.26 – Схематическая карта точек отбора нефтей различных генетических типов. Условные обозначения: 1 – граница Западной Сибири; 2 – нефти аквагенного типа; 3 – нефти террагенного типа; 4 – биodeградируемые нефти.

Гипергенез связан с поднятием нефтяной залежи ближе к дневной поверхности, где она попадает в зону активности пластовых вод и подвергается воздействию микробов; в случае слабых экранирующих свойств покрышки здесь происходит и частичная потеря нефтью лёгких фракций [Вассоевич, Нейман, 1964]. Вопросам бактериального окисления нефтей и изменения их

свойств и химического состава в результате воздействия микроорганизмов посвящены работы И.В.Гончарова [Гончаров, 1987], А.Э. Конторовича и др. [Органическая геохимия..., 1974 и др.], Г.П. Кубского [Курбский, 1987], А.А. Петрова и др. [Петров, 1984 и др.], Е.П. Розановой и С.И. Кузнецова [Розанова, Кузнецов, 1984], Б.Тиссо и Д. Вельте [Тиссо, Вельте, 1981], Г.Т.Филиппи [Филиппи, 1977] и других исследователей.

Как известно, бактерии используют растворенный в инфильтрационных водах кислород и при обмене отдают предпочтение определенным типам углеводородов (УВ) в следующей последовательности: н-алканы – ациклические изопреноиды – стераны – диастераны – гопаны – ароматические стераны. В Западной Сибири по мнению А.Э. Конторовича и др. [Конторович и др., 1967а, 1991, 1994 и др.], всюду, где отложения сеномана, апта и альба нефтеносны и термодинамические условия в залежах допускают развитие процессов биodeградации, нефти в той или иной степени подверглись таким воздействиям. При изучении УВ-фракций западносибирских нефтей авторами работ [Конторович и др., 1991, 1994 и др.] были опубликованы биомаркерные показатели следов биodeградации. На примере изучения нефтей и битумов Восточной Сибири В.А. Каширцев [Каширцев, 2003] предложил стадийную шкалу биodeградации нафтидов.

В Западной Сибири биodeградированные нефти встречаются в апт-альб-сеноманских и отчасти барремских отложениях [Конторович и др., 1967а; Конторович, 2004; Ермилов и др., 2004 и др.]. В пластах ТП они широко распространены на севере Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции (Харампурское, Етыпурское, Варъеганское, Губкинское, Комсомольское, Русское, Уренгойское, Мессояхское, Новопортовское месторождения). В Широтном Приобье биodeградированные нефти известны в пластах группы А (Самотлорское, Федоровское, Яунлорское месторождения) [Конторович и др., 1994 и др.]. В изученную автором коллекцию нефтей также входит небольшая группа биodeградированных нефтей. В

таблице 6.12. приведены данные по физико-химическим свойствам нефтей изученной выборки. Это нефти из сеноманских отложений. Глубина отбора проб изменяется от 680 до 1800 м, пластовые температуры – от 40⁰С до 70⁰С.

Таблица 6.12 - Физико-химическая характеристика биodeградированных нефтей

Площадь	Скважина	Глубина, м	Возраст	Температура начала кипения, °С	Плотность, кг/м ³	S, %	Парафины, %	Смолы, %	Асфальтены, %	СМ/АСФ	СМ+АСФ
Центральные районы											
Новоаганская	201	1204-1207	K _{2cm}	269	950	0,59	0,34	12,16	1,94	6,27	14,10
Новоаганская	196	1302-1307	K _{2cm}	260	950	0,54	0,69	14,92	4,48	3,33	19,40
Новоаганская	197	1574-1578	K _{2cm}	220	940	0,52	0,63	14,46	4,66	3,10	19,12
Новоаганская	197	1734-1738	K _{2cm}	235	940	0,50	0,60	12,90	3,75	3,44	16,65
Ереминская	5	612-625	K _{2cm}	нет данных	950	нет данных	0,00	17,10	2,60	6,58	19,70
Северные районы											
Мессояхская	31	897-899	K _{2cm}	233	950	0,23	0,01	11,40	1,49	7,65	12,89
Среднемессояхская	25	887-894	K _{2cm}	145	950	0,24	0,05	9,10	1,97	4,62	11,07
Новопортовская	46	888-897	K _{2cm}	нет данных	910	нет данных	0,00	8,70	0,40	21,75	9,10

Поскольку пластовые температуры вмещающих отложений не превышают 70⁰С, можно считать, что изученные автором пробы нефтей в той или иной степени могли подвергаться процессам биodeградации [Хант, 1982; Гончаров, 1987 и др.].

По групповому составу и физико-химическим характеристикам выделенная группа нефтей существенно отличается от нефтей, не затронутых процессами биodeградации. Как правило, это очень тяжёлые нефти (с плотностью от 910 до 950 кг/м³), с низким содержанием серы (от 0,23 до 0,59 %). Биodeградированные нефти характеризуются относительно высоким содержанием смол и асфальтенов (от 9 до 20 %) и незначительным - твердых парафинов (от 0 до 0,69 %) (по сравнению с

«нормальными» нефтями, где концентрация парафинов в отдельных нефтях достигает до 28 %) (см. таблицу 2.1) [Borisova, 2013]. Температура начала кипения биодegradированных нефтей очень высокая: от 220 до 270⁰С. По этому параметру исключение составляет проба нефти из Среднемессояхского месторождения (скв. 25, гл. 887-897 м.).

По физико-химическим свойствам, по составу и структурным особенностям нефти и асфальтены изученных биодegradированных нефтей можно разделить на две группы: севера и центральных районов. Биодegradированные нефти севера менее смолисты и сернисты, в них практически отсутствуют твердые парафины (см. таблицу 2.1) [Borisova, 2013].

Представляет интерес проследить, меняется ли состав и структура асфальтенов в процессе биодegradации нефтей. В таблицах 6.13 и 6.14 приведены элементный состав и структурные особенности асфальтенов этих нефтей. Состав асфальтенов биодegradированных нефтей мало отличаются от асфальтенов «нормальных» нефтей. Содержание водорода в асфальтенах биодegradированных нефтей варьирует от 7,52 до 8,73 % (см. таблицу 6.13), атомное соотношение углерода и водорода – от 1,04 до 1,19, кислород составляет 2–9 %. При этом, подобно самим нефтям, асфальтены нефтей северных территорий менее сернисты, чем центральных районов [Borisova, 2013].

Асфальтены биодegradированных нефтей центральных районов несколько выделяются особенностями структурно-группового состава: они имеют в среднем более высокую степень ароматичности (0,55) по сравнению асфальтенами северных районов (0,48) и конденсированности ароматических ядер (0,62 и 0,45, соответственно) (см. таблицу 6.14). По данным ЯМР-спектроскопии асфальтены этих нефтей характеризуются и относительно более высоким содержанием нафтеновых структур (0,42 и 0,30, соответственно), в асфальтенах нефтей центральных районов соотношение длинных и коротких цепей (по соотношению $C^{\beta\gamma}(CH_2+CH)$ и $C^{\beta\gamma}(CH_3)$) близко к 2, тогда как в нефтях севера в среднем – 4.

Таблица 6.13 - Элементный состав асфальтенов биodeградированных нефтей Западной Сибири

№ образца	Площадь	Скважина	Глубина, м	Возраст	Элементный состав, %					(H/C)at	Изотопный состав, ‰
					C	H	S	N	N+O+S		
Центральные районы											
1	Ереминская	5	612-625	K _{2cm}	87,1	7,5	1,9	0,9	5,5	1,0	-25,0
2	Новоаганская	197	1734-1738	K _{2cm}	86,0	8,2	1,8	нет данных	5,8	1,2	нет данных
3	Новоаганская	197	1574-1578	K _{2cm}	84,1	8,1	1,3		7,8	1,2	-27,8
4	Новоаганская	196	1302-1307	K _{2cm}	85,2	8,0	нет данных	1,1	6,9	1,1	нет данных
5	Новоаганская	201	1204-1207	K _{2cm}	88,2	8,7	0,8	нет данных	3,0	1,2	
Средние					86,1	8,1	1,4	1,0	5,8	1,1	-26,4
Северные районы											
6	Мессояхская	31	897-899	K _{2cm}	86,2	8,1	1,0	нет данных	5,8	1,1	-28,8
7	Новопортовская	46	888-897	K _{2cm}	85,4	8,2	0,9	1,0	6,4	1,2	-27,8
8	Среднемессоях-ская	25	887-894	K _{2cm}	83,6	7,5	1,3	нет данных	8,9	1,1	нет данных
Средние					85,0	7,9	1,1	1,0	7,0	1,1	-28,3

Таким образом, углеводородная часть асфальтенов изученных биodeградированных нефтей представлена нафтенно-ароматическими структурами высокой степени конденсации с короткими алифатическими цепями в качестве заместителей [Borisova, 2013]. Надо отметить, что выборка была слишком небольшой для однозначных выводов. Однако, сравнительный анализ элементного состава асфальтенов биodeградированных и не измененных нефтей разных генотипов показал некоторую тенденцию к увеличению отношения (H/C)_{ат} и содержания кислорода в асфальтенах биodeградированных нефтей. Так для асфальтенов умеренно биodeградированной новопортовской нефти (H/C)_{ат} - 1,16, а для пробы, выделенной из не измененной нефти этого же месторождения (H/C)_{ат} меньше – 1,13. Следует отметить высокие концентрации кислорода в асфальтенах интенсивно биodeгради-

рованной пробе Среднемессояхского месторождения (6,65 %). В асфальтенах умеренно биodeградированных нефтей Новоаганской площади содержание кислорода также выше (1,26 – 5,43 %) по сравнению с неизменной пробой (1,11 %). Как считают авторы работы [Филатов и др., 2017], проводившие эксперименты по биогенному окислению нефти, это может быть обусловлено окислением различных структурных блоков асфальтеновых комплексов при микробиальном окислении нефтей. Сравнительный анализ структурно-группового состава [Борисова, Фурсенко, 2018] позволил выявить некоторые особенности в строении асфальтенов биodeградированных проб. Так для некоторых умеренно биodeградированных новоаганских проб установлено повышение ароматичности при снижении насыщенности асфальтенов. Одновременно для асфальтенов интенсивно биodeградированной новопортовской нефти наблюдается высокая насыщенность и замещённость ароматических структур. Такие изменения состава асфальтенов также могут быть свидетельством перераспределения структурных группировок асфальтенов за счёт микробиального окисления нефтей - новообразованием асфальтеновых комплексов при интенсивной биodeградации углеводородных компонентов [Филатов и др., 2017]. Хотя различия в воздействии процессов биodeградации на структуру асфальтенов в первую очередь, конечно, определяются разным генетическим типом нефтей до этого воздействия.

По данным ЭПР-спектроскопии в нефтях, подверженным процессам биodeградации, лишь в пробе новоаганской нефти (скв. 196, 1302-1307 м) в следовых количествах обнаружен сигнал V^{4+} , VO-порфирины по данным спектроскопии в видимой области отсутствуют. Количество ПМЦ в асфальтенах биodeградированных нефтей практически не отличается от таковых для «нормальных» нефтей [Borisova, 2013]. Высокое содержание парамагнитных центров в нефтях, испытывавших на себе влияние гипергенных процессов, отмечается в работе [Чуткерашвили, 1972 и др.]. Авторами этой работы также утверждается, что в биodeградированных нефтях одновременно с увеличением количества парамагнитных центров наблюдается увеличение ширины ЭПР-сигнала, которая отражает степень укомплектованности молекулы вещества. Они считают, что при прочих равных условиях

укомплектованность молекулы вещества зависит от термодинамической обстановки. В исследованиях автора данной работы заметного уширения и увеличения интенсивности ЭПР-сигнала не наблюдалось.

Таблица 6.14 - Распределение углерода в асфальтенах биodeградируемых нефтей Западной Сибири, % на массу

№ образца	C^a	$C^{\beta\gamma}(CH_2+CH)$	$C^{\beta\gamma}(CH_3)$	C_{Al}	$C_{(CHar)}$	$C_{Ar(n)}$	$C_{Ar(k)}$	C_{Ar}	$C_{Ar(3)}/C_{Ar(n)}$	$C_{Ar(k)}/C_{Ar}$	C_{Ar}/C	C_{Ni}/C
Центральные районы												
1	5,5	35,6	8,1	49,2	6,4	11,9	38,9	50,8	0,46	0,77	0,51	0,24
2	2,8	19,4	14,8	36,9	30,4	33,2	29,9	63,1	0,08	0,47	0,63	0,67
3	8,2	27,0	11,0	46,2	11,7	20,0	33,9	53,8	0,41	0,63	0,54	0,38
4	5,1	27,4	12,3	44,8	14,1	19,2	36,1	55,2	0,27	0,65	0,55	0,42
5	9,5	28,4	8,2	47,1	12,6	22,2	30,8	52,9	0,43	0,58	0,53	0,38
Среднее	6,2	27,7	10,9	44,8	15,1	21,3	33,9	55,2	0,33	0,62	0,55	0,42
Северные районы												
6	8,1	31,4	5,8	45,3	11,6	19,7	35,0	54,7	0,41	0,64	0,55	0,21
7	16,7	35,4	10,0	62,1	16,9	33,6	4,3	37,5	0,50	0,11	0,37	0,47
8	11,9	30,4	6,0	48,3	9,5	21,4	30,4	51,8	0,56	0,59	0,52	0,22
Среднее	12,3	32,4	7,3	51,9	12,7	24,9	23,2	48,0	0,49	0,45	0,48	0,30

Примечание: Нумерация образцов соответствует таблицы 6.13

Выделяются асфальтены исследованных биodeградируемых нефтей надмолекулярной структурой, как было подчеркнуто выше: в них в среднем 4, а не 5 или 6 слоёв, как в «нормальных» нефтях, и, соответственно, меньше размер асфальтеновой молекулы (см. таблицу 6. 9) [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Борисова, 2009а]. Здесь также следует отметить, что выборка была слишком небольшой, чтобы делать выводы. По изотопному составу углерода в изученной выборке они выделяются с средним изотопно тяжёлым составом: от –28,8 до –25,0‰ по сравнению с другими нефтями (от –31,1 до –27,2‰) [Borisova, 2013].

Некоторые изученные нефти из апт-альб-сеномана и даже из готеривских отложений (Новоаганская, Губкинская и др.), залегающие на глубинах от 1400 до

2200 метров, по-видимому, также в небольшой степени подверглись процессам биодеградации. По крайней мере, в них ещё в небольшом количестве сохранились твердые парафины, а по физико-химическим характеристикам эти нефти очень тяжёлые (в отдельных нефтях плотность доходит до 940 кг/м^3) и имеют высокую температуру начала кипения: – до 250°C . Эти изменения, по-видимому, нашли некоторое отражение как в количестве смол и асфальтенов, так и в их структуре (см. таблицу 2.1) [Borisova, 2013].

В зависимости от глубины бактериального воздействия на нефти в залежах и на путях миграции образуется широкий спектр нефтяных дериватов – от биодegradированных вязких нефтей до природных битумов. В Западной Сибири многочисленные битумопроявления И.А. Олли и др. [Конторович и др., 1980; Олли, 1981 и др.] выявлены в палеозойских отложениях Нюрольской впадины, а также на ряде других площадей за пределами впадины (Медведевская, Северо-Мыльджинская и др.). Широко распространены нафтиды (мальты, асфальты, асфальтиты, кериты и гуминокериты) в верхнедевонских отложениях, но встречаются также и в среднедевонских, и в нижнекаменноугольных. Наиболее часто, судя по составу, встречаются битумы класса асфальтитов [Олли, Бабина, Сухоручко, 1986]. Они имеют следующий элементный состав: содержание углерода 81–86 %, водорода 7,06–8,80 %, гетероэлементов – 6-11 % [Олли, 1981]. Сумма асфальтово-смолистых компонентов в них варьирует от 75 до 93 %, причём чаще смолы преобладают над асфальтенами [Олли, 1981]. Выявленные А.Э. Конторовичем и др. [Конторович и др., 1999а] в виде тонких прослоев в составе баженовской свиты твердые битумы (кериты) на 70 % состояли из асфальтенов.

К сожалению, изучить асфальтены битумов Западной Сибири в работе не удалось. Изучение элементного и структурно-группового состава асфальтенов близких по природе битумов (из битумопроявлений) Восточной Сибири показало, что по составу и структуре (по усредненным данным) они мало отличаются от нефтяных асфальтенов [Борисова, 2004].

Весьма важную информацию о биодegradированных нафтидах в случае, когда в ходе биодegradации и сопутствующих ей процессов из нефти «улетучиваются» и вымываются водами углеводороды лёгких и некоторая часть средних фракций, можно получить с помощью метода деструкции асфальтенов. Асфальтены, собственно, позволяют ответить на вопрос: каков был состав нефти или битума до биодegradации? Появляется возможность выявить по продуктам их пиролиза облик первоначальных (не биодegradированных) нафтидов. Асфальтены наследуют генетическую информацию о первичном составе и строении нефти [Арефьев, Макушина, Петров, 1980; Тиссо, Вельте, 1981; Петров и др., 1984; Конторович, Борисова, Меленевский, 1987 и др.]: в межслоевом пространстве макромолекулы асфальтенов биодegradированных нефтей углеводороды исходной нефти сохраняются не измененными.

Наличие в продуктах пиролиза асфальтенов биодegradированных нефтей всего комплекса углеводородов, свойственных «нормальной» нефти, впервые на примере асфальтенов нефти месторождения Прадхо-Бей было показано И.Рубинштейном и др. [Rubinstein et al., 1979], о чем уже упоминалось выше. Позднее А.А.Петров с соавторами [Арефьев, Макушина, Петров, 1980], изучая асфальтены нефтей Русского месторождения, также показал, что в асфальтенах запечатаны УВ исходной нефти. Это позволяет утверждать, что основной каркас асфальтенов не подвергается процессам деструкции.

На основании полученных разными исследователями результатов можно сделать важный вывод о том, асфальтены формируются в ранний период образования нефти во время уплотнения исходного ОВ и что информация, «заключённая» в них, соответствует органическому веществу или исходной, нативной, нефти. Ведь биодegradация асфальтенов происходит менее интенсивно, чем углеводородных компонентов нефти, и сопровождается в основном окислением длинных парафиновых цепей. Ал.А. Петров, О.А. Арефьев и В.М. Макушина [Арефьев, Макушина, Петров, 1980], проводя опыты по деструкции асфальтенов, даже утверждают, что относительная величина потенциального содержания длинных

парафиновых цепей в асфальтенах нефтей, не подвергавшихся биодegradации, может быть в дальнейшем использована в качестве одного из важнейших критериев генетического типа нефти. По их данным, асфальтены, выделенные из древних нефтей Восточной Сибири, исходное вещество которых было заведомо парафинового типа, не обнаруживают в своем составе сколько-нибудь значительного количества парафиновых цепей, длиннее, чем C_{25} . В то же время асфальтены некоторых мезозойских нефтей Западной Сибири содержат заметное количество парафиновых цепей с числом атомов углерода от 25 до 40, что указывает, по мнению авторов работы [Арефьев, Макушина, Петров, 1980], на присутствие в исходном ОВ остатков высшей растительности. Значительное количество информации о первичном типе нефти сохраняется в асфальтенах и на уровне других важных реликтовых УВ (изопреноидных алканов, стеранов, триперпанов), о чем уже упоминалось выше. Но, вот что интересно, когда ставится задача найти связь между составом продуктов пиролиза асфальтенов и степенью геохимической превращенности, то она решается не так уж однозначно [Курбкий и др., 1987; Гордадзе, 2002, 2015; Голубина, 2006; Shnodon 2016 и др.]. По крайней мере, в опытах Г.П. Курбского с сотр. [Курбкий и др., 1987] величины показателей зрелости нефти для пиролизатов нормальных нефтей в общем оказались меньше таковых для сырых нефтей, а для биодegradированных наоборот. Важные результаты в этом направлении получены томскими исследователями [Семеникова и др., 2003; Голубина, 2006 и др.] при изучении продуктов аквапиролиза асфальтитов Ивановского месторождения: «связанные» компоненты асфальтенов имеют меньшую степень зрелости, чем «свободные», изученные до проведения аквапиролиза асфальтенов.

Таким образом, с одной стороны, «связанные» компоненты асфальтенов позволяют «восстановить» исходную зрелость, когда речь идет о вторичных преобразованиях изначально слабозрелых нафтидов. С другой стороны, когда речь идет о высоких стадиях преобразованности, то есть при температурах, когда деструкция асфальтенов идет в природных условиях, не будут ли новые порции недостаточно зрелого вещества из асфальтенов поступать в ОВ пород или в залежи. Тогда наряду с показателями высокой степени преобразованности (например, по

данным пиролиза Rock-Eval и отражательной способности витринита) мы будем наблюдать (методом хромато-масс-спектрометрии) поступившие в результате разложения асфальтенов УВ-биомаркеры, характерные для незрелого ОВ.

6.3. Закономерности изменения состава и структуры смол нефтей

В разделе 4.1 было показано, что асфальтеновые компоненты нефти, подобно углеводородам, сохраняют «наследственную» информацию о составе исходного живого вещества [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Борисова, 2004].

Несмотря на то, что состав и структура смол нефтей изучен достаточно детально в работах С.Р.Сергиенко и др. [Сергиенко, Таимова, Талалаев, 1979], В.Ф. Камьянова и Л.С. Горбуновой и др. [Камьянов, Аксенов, Титов, 1983; Бейко и др., 1988; Камьянов, 1992; Горбунова, 1990 и др.], исследований, посвящённых изучению геохимии нефтяных смол, крайне мало: это работы А.Э.Конторовича и др. [Конторович и др., 1967а; Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995; Борисова, Конторович, 2008а, 2010в; и др.], Г.Ф.Григорьевой и др. [Григорьева и др., 1970] и И.В.Гончарова [Гончаров, 1987], А.К. Головки, Л.В. Горбуновой, В.Ф.Камьянова [Головки и др., 2010] по Западной Сибири, А.Э.Конторовича, И.Д. Поляковой и др. [Конторович и др., 1988] по Восточной Сибири, Л.С.Черновой [Чернова, 1975], И.А.Юркевича и Е.Р.Разумовой [Юркевич, Разумова, 1981], Л.М.Габинет [Габинет, 1981] – по Днепровско-Донецкой впадине, Х. Кастекса [Castex, 1977] – по Парижскому бассейну. Проведённые авторами [Чернова, 1975; Габинет, 1981; Юркевич, Разумова, 1981; Борисова, Конторович, 2008а, 2010в; Головки и др., 2010; Борисова, 2014 и др.] исследования показали, что смолистая часть нефтей по своему строению весьма специфична и поэтому может быть использована для решения задач генезиса нефтей и последующей их геохимической истории.

Настоящее исследование имеет целью изучить геохимические особенности состава и структуры смол нефтей Западной Сибири, установить корреляционные связи между основными параметрами смол и химическими характеристиками

нефтей, выявить специфические черты смол нефтей различных генетических фенотипов [Борисова, Конторович, 2010в]. Объектом исследования в этом разделе были бензольные и спиртобензольные смолы нефтей Западной Сибири. Схематическая карта отбора изученных проб нефтей была показана на рисунке 2.2. В южных районах Западной Сибири был исследован состав и структура восьми образцов смол нефтей из среднеюрских отложений (Яккунь-Яхское, Пихтовое, Новоютымское и Усть-Тегусское месторождения) (Рисунок 6.27) и четырёх образцов смол нефтей палеозойского возраста вмещающих отложений (Хылькинское и Среднеюлжавское месторождение).



Рисунок 6.27 - Циклограммы группового состава нефтей из среднеюрских отложений.

В центральной части Западной Сибири изучены смолы Приозёрной и Урьевской нефтей из нижнеюрских отложений. Из нефтей северных и северо-восточных районов в изученную коллекцию вошли нефти из апт-альбских (Тагульская площадь) и сеноманских отложений (Русская площадь). Таким образом, в качестве объекта исследования были выбраны нефтяные смолы, выделенные из западносибирских нефтей различного возраста вмещающих отложений: от альб-апт-сеноманского до палеозоя [Борисова, Конторович, 2008а, 2010в; Борисова, 2014]. Групповой состав изученных нефтей был ранее приведен в таблице 2.2 и представлен на рисунках 6.27–6.30.

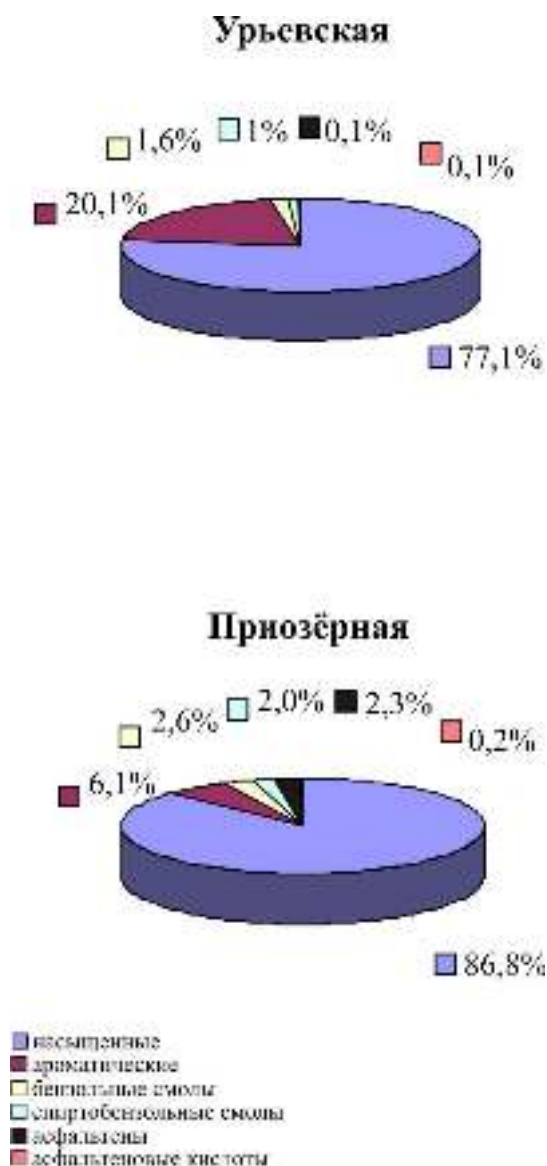


Рисунок 6.28 - Циклограммы группового состава нефтей из нижнеюрских отложений.

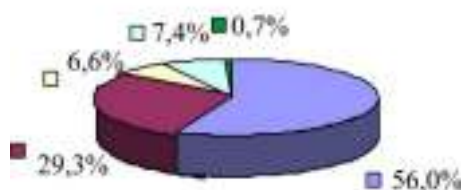


Рисунок 6.29 - Циклограммы группового состава нефтей из палеозойских отложений (зона контакта мезозоя и палеозоя).

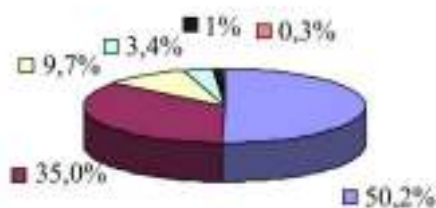
Выделение бензольных и спиртобензольных смол из нефтей проводилось по стандартной методике [Современные методы..., 1973]. Исследование нефтяных смол проводилось аналогично изучению асфальтенов комплексом физических и физико-химических методов: элементный анализ, спектроскопия ЯМР, ЭПР, в инфракрасной и в видимой области, пиролиз Rock-Eval [Борисова, 2010а, б, в].

Подробно схема исследования, аппаратура и условия съемки, использованные при анализах, описаны в работах [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Борисова, Конторович, 1991; Борисова, 2004 и др.].

Русская



Тагульская



- насыщенные УВ
- ароматические УВ
- бензольные смолы
- спирто-бензольные смолы
- асфальтены
- асфальтогеновые кислоты
- асфальтеновые компоненты

Рисунок 6.30 - Циклограммы группового состава нефтей из меловых отложений.

По физико-химическим характеристикам изученные среднеюрские нефти южных районов Западной Сибири относятся к тяжёлым нефтям. Плотность их варьирует от 897 до 947 кг/м³ (см. таблицу 2.2). По групповому составу нефти данной коллекции являются высокосмолистыми: содержание бензольных смол – от 6,95 до 12,96 %, спиртобензольных смол – от 5,62 до 6,90 % и асфальтенов – от 5,23 до 8,77 % [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014]. Нефти из палеозойских отложений (зона контакта палеозоя и мезозоя) южных районов (Хылькинская и Среднеюлжавская) характеризуются менее высокими плотностями, в среднем 840 кг/м³ и небольшим содержанием бензольных (2,67-2,73 %) и спиртобензольных (1,43-3,61 %) смол. Эти нефти отличаются незначительным содержанием асфальтенов (0,74-1,11 %) и серы (в среднем 1,22 %) по сравнению с изученными тяжёлыми нефтями из среднеюрских отложений (в среднем 3 %).

Ещё меньшим по содержанию смол характеризуются тоже лёгкие по плотности ($810-840 \text{ кг/м}^3$) изученные нефти из нижнеюрских отложений центральных районов Западной Сибири (Приозёрное и Урьевское месторождения) [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014]. Тяжёлые нефти (плотность их доходит до 990 кг/м^3) Русского и Тагульского месторождений из меловых отложений северных и северо-восточных территорий относятся к среднесмолистым (от 2,95 до 9,65 %), но в них мало асфальтенов (в среднем 1 %) [Борисова, Конторович, 2008а].

Представляет интерес проследить изменение состава и структуры смолистых компонентов в зависимости от физико-химических свойств нефти, фенотипа нефти, и, возможно, уловить изменения в составе смол при воздействии вторичных процессов (катагенез, биodeградация). По данным элементного анализа (таблица 6.15) каркас молекул изученных смол нефтей состоит из атомов углерода, составляющих 70,62-88,45 % массы [Борисова, Конторович, 2010в]. Причём, по содержанию углерода спиртобензольные смолы в целом уступают бензольным. На водород приходится 7,49-10,43 %. Самую низкую концентрацию водорода имеют бензольные смолы нефтей из глубокозалегающих отложений центральных районов Западной Сибири (Приозёрное и Урьевское месторождение).

Известно, что в смолах и асфальтенах сосредоточена основная часть присутствующих в нефтях гетероэлементов. Нефти изученной коллекции в составе смол содержат азота от 0,22 до 1,12 % и от 0,001 до 3,73 % серы. Причём, смолы высокосернистых нефтей из среднеюрских отложений характеризуются самыми высокими относительно других смол концентрациями серы – от 2,43 до 3,19 %. Меньше серы содержат смолы палеозойских нефтей: 1,53 и 1,79% в случае Средне-Юлжавской нефти для бензольных и спиртобензольных смол, соответственно, и 0,66 и 0,91 % – для нефтей Хылькинской площади. Ещё меньше концентрация серы в смолах нефтей из нижнеюрских отложений (Приозёрная, Урьевская площади) (см. таблицу 6.15). Несмотря на высокую плотность изученные нефти из апт-альб-сеноманских отложений Русского и, особенно, Тагульского месторождений характеризуются смолами с очень низким содержанием серы (от 0,001 до 0,52 %).

Таблица 6.15 - Элементный состав нефтяных смол (Б - бензольных, СПБ- спиртобензольных)

Площадь, скважина, глубина отбора, м	Возраст	Фракция смол	Элементный состав, %					Н/С _{ар}
			С	Н	S	N	O	
Среднеюлжавская, 10, 3070-3080	Pz	Б	81,6	8,9	1,5	0,2	7,7	1,31
	Pz	СПБ	81,1	9,3	1,8	0,8	7,0	1,37
Хылькинская, 1, 3070-3080	Pz	Б	86,9	10,1	0,8	0,3	1,9	1,39
	Pz	СПБ	80,7	9,9	0,9	1,1	7,4	1,47
Урьевская, 134, 2948-3214	J ₁	Б	85,3	8,1	0,4	0,6	5,6	1,14
	J ₁	СПБ	68,0	7,5	0,3	0,6	19,5	1,32
Приозёрная, 91, 2997-3001	J ₁	Б	84,6	8,5	0,3	0,4	6,2	1,20
	J ₁	СПБ	71,5	7,7	0,5	1,0	19,4	1,29
Новоютымская, 41, 2643-2669	J ₂	Б	82,9	9,9	3,2	0,7	3,2	1,44
	J ₂	СПБ	80,0	9,7	2,8	1,0	5,5	1,46
Усть-Тегусская, 110, 2454-2563	J ₂	Б	80,0	9,5	3,2	0,6	6,8	1,42
	J ₂	СПБ	70,6	8,7	2,9	0,8	16,9	1,48
Якуньяхская, 177, 2744-2755	J ₂	Б	83,9	10,0	3,0	0,9	2,3	1,43
	J ₂	СПБ	81,5	10,4	3,7	0,7	3,6	1,54
Пихтовая, 200, 2906-2927	J ₂	Б	84,8	9,9	2,4	0,8	2,0	1,40
	J ₂	СПБ	79,7	9,9	2,7	1,0	6,7	1,49
Тагульская, 13, 1807-1812	K ₁	Б	84,1	9,4	0,5	0,0	6,0	1,34
	K ₁	СПБ	82,9	9,1	0,1	0,0	8,0	1,31
Тагульская	K ₁	Б	88,5	9,6	0,0	1,0	0,9	1,31
Русская, 34, 902-910	K ₂	Б	86,8	9,6	0,3	0,0	2,4	1,32
	K ₂	СПБ	84,4	9,9	0,9	1,0	3,8	1,41

Полученные данные по содержанию серы находятся в полном соответствии с физико-химическими свойствами, с сернистостью самих нефтей: высокосернистые нефти имеют в своем составе смолы с высоким содержанием серы, малосернистые – с низким содержанием [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014]. Кислород (его содержание в изучаемых смолах варьирует от 5,92 до 19,48 %) вхо-

дит в состав нефтяных смол в форме гидроксильных, карбоксильных, карбонильных и эфирных групп. Для всех изученных нефтей концентрация кислорода в спиртобензольных смолах выше, чем в бензольных. По данным элементного анализа самое высокое содержание кислорода наблюдается в спиртобензольных смолах нефтей нижнеюрских отложений – от 19,39 до 19,48 % [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014]. Самое низкое содержание кислорода – в бензольных смолах нефти Тагульского месторождения из нижнемеловых отложений.

На рисунке 6.31 приведена тригонограмма распределения гетероатомов в смолах. По кислороду и по сере полученные результаты разделились на 3 области. Самое высокое содержание кислорода отмечается в смолах нефтей из нижнеюрских отложений (область III).

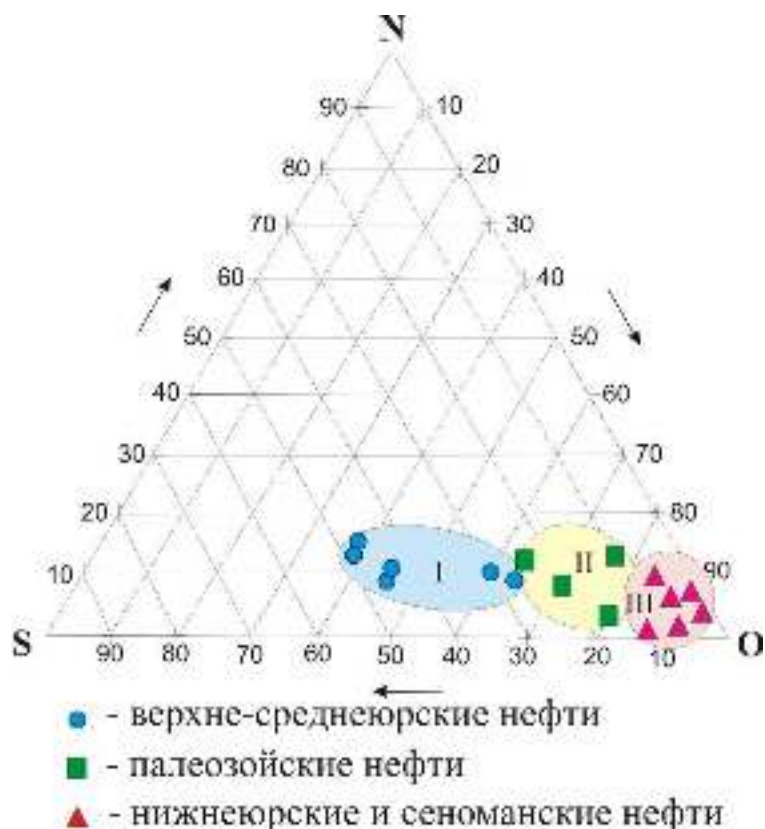


Рисунок 6.31 - Тригонограмма распределения гетероатомов в смолах нефтей различных генетических типов

Вместе со смолами нижнеюрских нефтей смолы апт-альб-сеноманских нефтей более всего обогащены кислородом. Смолы высокосернистых нефтей из

верхней и средней юры, генетически связанных с баженовской свитой, характеризуются самыми большими относительно других смол концентрациями серы – до 50 % (область I) [Борисова, 2014].

В эту же область попадают изученные ранее смолы из баженовских нефтей. Несколько меньшую концентрацию серы по сравнению с верхне-среднеюрскими имеют смолы малосернистых нефтей из палеозойских отложений (область II).

Одной из наиболее информативных характеристик элементного анализа считается атомное отношение водорода и углерода $(H/C)_{ат}$. Для исследованных нефтяных смол разброс значений $(H/C)_{ат}$ – от 1,14 до 1,54, причём, для спиртобензольных смол этот параметр несколько выше, чем для бензольных смол, что свидетельствует о более высокой степени ароматичности последних (Рисунок 6.32) [Борисова, Конторович, 2008а; Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014].

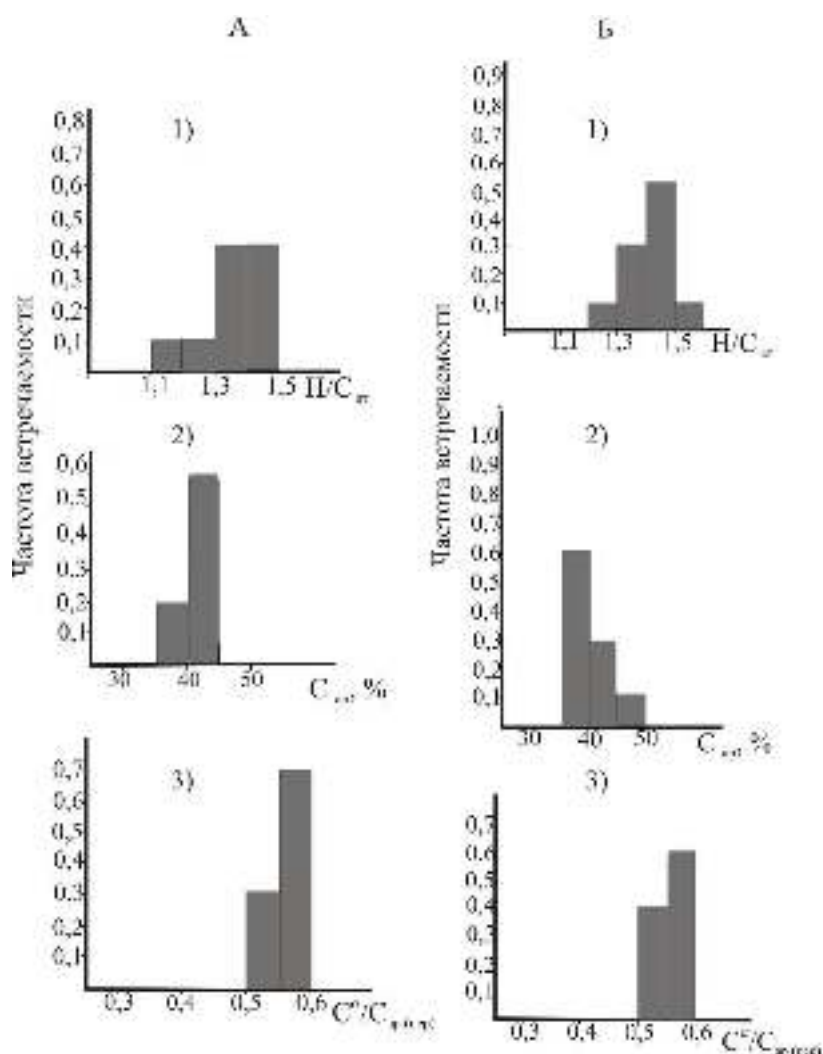


Рисунок 6.32 - Гистограммы распределения состава и структуры бензольных (А) и спиртобензольных (Б) смол нефтей: 1) атомное соотношение водорода и углерода; 2) содержание углерода в ароматических структурах смол; 3) степень замещённости ароматических структур.

Изученные тяжёлые, сернистые нефти из среднеюрских отложений Каймысовской НГО характеризуются самыми высокими значениями отношения $(H/C)_{ат}$: от 1,42 до 1,54. Такие же значения $(H/C)_{ат}$ имеют смолы рассеянного органического вещества аквагенной природы, согласно данным работы А.Э.Конторовича, Л.С.Борисовой, Е.П.Стрехлетовой [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995]. Изученные лёгкие нефти из нижнеюрских отложений содержат смолы с самым низким отношением $(H/C)_{ат}$: 1,14-1,20 – для бензольных смол и 1,29-1,32 – для спиртобензольных (см. таблицу 6.15) [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014]. По этому параметру смолы нижнеюрских нефтей близки смолам рассеянного органического вещества (РОВ) террагенной природы [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995]. Промежуточные значения параметра $(H/C)_{ат}$ по отношению к перечисленным изученным смолам имеют нефтяные смолы нефтей апт-альб-сенноманских отложений [Борисова, Конторович, 2008а].

Для получения структурно-групповой характеристики изученных смол (детального распределения водорода и углерода по различным структурным группам) в работе использовался метод ЯМР высокого разрешения на протонах. Основное содержание водорода приходится на метиленовые и метинные группы (45-61 %), в группах, расположенных в α -положении к ароматическому кольцу водород составляет от 14,7 до 30,6 %, в метильных группах – от 6,12 до 18,68 %, в ароматических структурах – 5,88-20,72 % (Таблицы 6.16, 6.17) [Борисова, 2014]. Причём, для всех изученных нефтей в спиртобензольных смолах, как правило, содержание водорода в ароматических структурах меньше, чем в бензольных смолах и, соответственно, в них больше всего водорода в алифатических структурах [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014]. Наибольшими значениями водорода в ароматических структурах характеризуются смолы (особенно, бензольные) нефтей из нижнеюрских отложений (Приозерная, Урьевская площади) (см. таблицу 6.16) [Борисова, Конторович, 2010в].

Используя данные элементного анализа и ЯМР ^1H , можно рассчитать распределение углерода по различным типам связей (см. таблицы 6.16, 6.17, рисунок 6.33). В алифатических структурах бензольных смол наибольшее содержание

углерода наблюдается в метильных и метиленовых группах, стоящих в β -положениях к ароматическому кольцу: от 25,65 до 40,04 %. В метильных группах на конце алифатических цепей и в разветвлениях содержание углерода варьирует от 2,45 до 7,27 %. В алифатических группах, стоящих в α -положениях к ароматическому кольцу содержание углерода колеблется от 12,87 до 17,45%.

Таблица 6.16 - Результаты ЯМР-исследования бензольных смол

Площадь, скважина, глубина отбора, м	Распределение углерода (% масс.)									
	Алифатические структуры				Ароматические структуры					
	C^α	$C_{CH_2, CH}$	C_{CH_3}	C_{Al}	$C_{ar(n)}$	$C_{ar(k)}$	C_{ar}	C_{ar}/C	C_k/C_{ar}	$C^\alpha/C_{ar(n)}$
Среднеюлжавская, 10, 3070-3080	15,1	35,4	5,2	55,7	30,8	13,5	44,3	0,44	0,30	0,48
Хылькинская, 1, 3070-3080	12,9	38,8	7,3	59,0	26,6	14,4	41,1	0,41	0,35	0,48
Урьевская, 134, 2948-3214	17,5	25,7	5,1	48,2	41,0	10,8	51,8	0,51	0,20	0,42
Приозёрная, 91, 2997-3001	14,1	31,2	2,5	47,7	36,1	16,2	52,3	0,52	0,30	0,38
Новоютымская, 41, 2643-2669	14,4	39,6	7,2	61,2	27,8	11,0	38,8	0,38	0,28	0,52
Усть-Тегусская, 110, 2454-2563	14,2	39,1	6,2	59,4	29,8	10,8	40,6	0,40	0,26	0,47
Якуньяхская, 177, 2744-2755	12,9	40,0	7,2	60,1	28,6	11,3	39,9	0,39	0,28	0,45
Пихтовая, 200, 2906-2927	14,3	39,3	6,2	59,7	28,6	11,7	40,3	0,40	0,29	0,50
Русская, 34, 902-910	15,2	33,0	7,0	55,2	29,7	15,1	44,8	0,44	0,30	0,50

Изученные бензольные смолы нефтей из нижнеюрских отложений по сравнению со смолами нефтей из вышележащих отложений характеризуются более низкими значениями алифатических структур (метиленовых, метинных и метильных групп) и, соответственно, самыми высокими значениями ароматических структур (см. таблицы 6.16, 6.17) [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014]. По сравнению с бензольными смолами, в алифатических структурах спиртобензольных смол содержание углерода в метильных и метиленовых группах, стоящих

в β -положениях к ароматическому кольцу, выше и составляет 30,38-46,97% (см. таблицы 6.16, 6.17) [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014].

Таблица 6.17 - Результаты ЯМР-исследования спиртобензольных смол

Площадь, скважина, глубина отбора, м	Распределение углерода (% масс.)									
	Алифатические структуры			Ароматические структуры						
	C^α	$C_{CH_2, CH}$	C_{CH_3}	C_{Al}	$C_{ar(n)}$	$C_{ar(k)}$	C_{ar}	C_{ar}/C	C_{k}/C_{ar}	$C^\alpha/C_{ar(n)}$
Среднеюлжавская, 10, 3070-3080	13,2	37,7	7,9	58,9	24,4	16,8	41,1	0,41	0,40	0,54
Хылькинская, 1, 3070-3080	11,5	44,2	8,3	64,0	22,1	13,9	36,0	0,36	0,38	0,52
Урьевская, 134, 2948-3214	17,3	32,0	6,4	55,7	31,4	12,9	44,3	0,44	0,29	0,55
Приозёрная, 91, 2997-3001	16,7	30,4	6,2	53,3	32,8	13,9	46,7	0,46	0,29	0,51
Новоютымская, 41, 2643-2669	13,7	42,6	8,1	64,4	25,8	9,8	35,6	0,35	0,27	0,59
Усть-Тегусская, 110, 2454-2563	14,0	42,0	8,3	64,3	24,9	10,2	35,7	0,35	0,30	0,56
Якуньяхская, 177, 2744-2755	11,3	47,0	9,1	64,4	21,0	14,6	35,6	0,35	0,40	0,53
Пихтовая, 200, 2906-2927	13,3	44,7	7,8	65,8	22,6	11,6	34,3	0,34	0,33	0,58
Русская, 34, 902-910	13,9	38,7	8,8	61,4	23,2	15,4	38,6	0,38	0,39	0,59
Тагульская, 13, 1807-1812	12,2	36,5	8,1	56,8	21,3	21,9	43,2	0,43	0,50	0,57
Тагульская, 11, 1772-1774	11,6	38,5	7,7	57,8	19,3	23,0	42,3	0,42	0,54	0,59

В метильных группах содержание углерода также несколько выше и варьирует от 6,2 до 9,13 %. В алифатических группах, стоящих в α -положениях к ароматическому кольцу содержание углерода колеблется от 11,31 до 17,29 %. Соответственно, содержание углерода в ароматических структурах спиртобензольных смол несколько ниже, чем в бензольных смолах (34,25-46,68 % против 38,80-52,26 %) [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014]. Аналогично распределению

углерода в бензольных смолах самое большое содержание ароматического углерода в спиртобензольных смолах отмечается для нефтей из нижнеюрских отложений (44,28-46,68 %) по сравнению с нефтями из вышележащих горизонтов (34,25-35,70 %) (см. рисунок 6.33). Палеозойские нефти имеют смолы, по структуре близкие изученным среднеюрским. Смолы нефтей из апт-альб-сеноманских отложений занимают по этому параметру промежуточное между ними положение [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014].

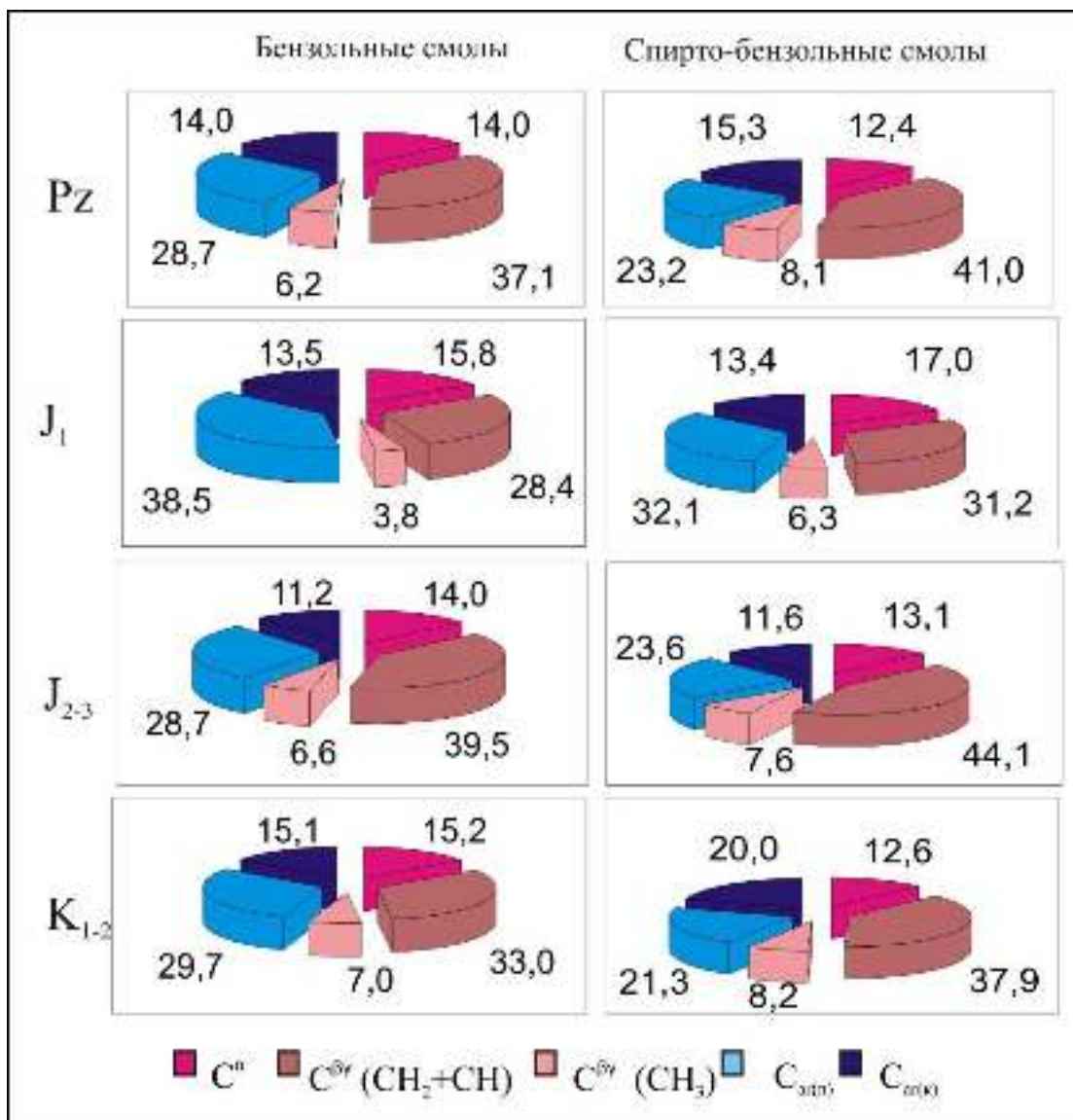


Рисунок 6.33 - Распределение углерода в смолах нефтей различных генетических типов.

Во всех изученных смолах нефтей большая часть ароматического углерода сосредоточена в периферических положениях ароматических структур. Она составляет в бензольных смолах – 26,6-36,1 %, в спиртобензольных – 19,25-31,38 %.

Содержание углерода в узлах конденсации ароматических структур в бензольных и спиртобензольных смолах примерно одинаково и варьирует от 9,83 до 22,9%.

В таблицах 6.16, 6.17 приведены также коэффициенты, отражающие степень замещения – $C^a/C_{ar}(п)$ (0,38-0,52 – для бензольных, 0,51-0,59 – спиртобензольных смол) и степень конденсации – Sk/C_{ar} (0,20-0,35 для бензольных и 0,27-0,54 – для спиртобензольных смол [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014]. Они показывают, что спиртобензольные смолы, с одной стороны, более конденсированы, а с другой стороны – в периферической части их ароматических структур водород в большей степени, чем в бензольных смолах, замещён алифатическими заместителями [Борисова, Конторович, 2010в]. Об этом же свидетельствуют и данные по распределению водорода – содержание $H_{сн_{ар}}$ в спиртобензольных смолах ниже, чем в бензольных. Самой высокой долей конденсированных ароматических структур выделяются спиртобензольные смолы биodeградированных нафтяных нефтей. Возможно, что на уровне гетероциклических компонентов влияние гипергенных процессов уже ощущается в изменении некоторых их параметров (увеличение степени конденсированности молекулярных структур, например, при образовании сложных нафтяно-ароматических циклов) [Борисова, 2014].

Таким образом, по распределению углерода (как и по данным элементного анализа) смолы изученных нефтей верхне-среднеюрских отложений близки смолам РОВ аквагенной природы, а смолы нижнеюрских нефтей в некоторой степени – смолам РОВ террагенной природы [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995; Борисова, Конторович, 2008а; Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014]. Полученные данные находятся в соответствии с результатами изучения УВ-биомаркеров в метанонафтяных фракциях этих нефтей. Так максимум распределения *n*-алканов у среднеюрских нефтей находится на C_{15-17} , а соотношение пристана к фитану (П/Ф) меньше единицы. У Приозёрной нефти из нижнеюрских отложений максимум *n*-алканов сдвинут на C_{27} и соотношение П/Ф больше 2. Кроме того, для последней нефти характерно и высокое содержание стеранов C_{29} по сравнению с C_{27} , и высокий трициклановый индекс, что также свидетельствует в пользу континентального источника этой нефти [Борисова, Конторович, 2008а].

Дополнительную информацию о составе и структуре нефтяных смол на количественном и качественном уровне позволяет получить метод ИК-спектроскопии. Для бензольных смол нефтей изученной коллекции характерны следующие основные полосы поглощения: 1380 см^{-1} – метильные CH_3 -группы, 1460 см^{-1} – CH_2 -метиленовые группировки, 1600 см^{-1} – ароматические структуры ($\text{C}-\text{C}$ связи). В области поглощения $2000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ наблюдается незначительный выступ на 3060 , отвечающий колебаниям $\text{C}-\text{H}$ групп в ароматических структурах, а также интенсивные полосы поглощения метиленовых и метильных групп: 2859 , 2870 , 2926 , 2957 см^{-1} [Борисова, 2012, 2014]. Количественное распределение содержания ароматического и алифатического углерода, рассчитанное по ИК-спектрам, приведено в таблице 6.18.

Таблица 6.18 - Результаты изучения нефтяных смол методом ИК-спектроскопии

Площадь, скважина, глубина отбора, м	Возраст	Фракция смол	Структурно-групповой состав, масс %					Спектральные коэффициенты			
			$\text{C}(\text{CH}_2)$	$\text{C}(\text{CH}_3)$	$\text{C}(\text{CO}+\text{CH})$	C_{ar}	ОН	$\text{D}_{1600}/\text{D}_{1460}$	$\text{D}_{1700}/\text{D}_{1460}$	$\text{D}_{1740}/\text{D}_{1460}$	$\text{D}_{3300}/\text{D}_{2926}$
Среднеюлжавская, 10, 3070-3080	Pz	Б	17,9	9,2	0,6	50,0	1,0	0,28	0,54	0,15	0,02
	Pz	СПБ	19,1	10,7	4,4	42,0	4,4	0,20	0,53	0,30	0,06
Приозёрная, 91, 2997-3001	J ₁	Б	17,9	3,7	нет данных	55,0	0,8	0,55	0,51	0,18	0,02
	J ₁	СПБ	31,2	8,4		52,0	2,5	0,66	0,73	0,42	0,01
Новоютымская, 41, 2643-2669	J ₂	Б	23,4	11,4	8,1	40,0	1,8	0,18	0,21	0,07	нет данных
	J ₂	СПБ	18,2	9,1	15,3	40,0	1,6	0,17	0,36	0,17	0,05
Усть-Тегусская, 110, 2454-2563	J ₂	Б	23,9	10,5	9,4	40,0	1,0	0,28	0,26	0,15	0,03
	J ₂	СПБ	21,0	10,1	5,0	35,0	1,9	0,36	0,33	0,19	0,04
Якуньяхская, 177, 2744-2755	J ₂	Б	24,6	11,1	8,3	40,0	1,0	0,28	0,23	0,15	0,01
	J ₂	СПБ	30,5	11,0	1,0	40,0	2,0	0,25	0,23	0,10	0,02
Пихтовая, 200, 2906-2927	J ₂	Б	25,2	11,1	8,4	40,0	0,6	0,29	0,25	0,11	0,01
	J ₂	СПБ	17,7	8,2	18,7	30,0	1,3	0,36	0,33	0,15	0,03
Тагульская, 11, 1772-1774	K ₁	СПБ	32,4	10,1	нет данных	44,0	2,1	0,37	0,35	0,15	0,02
Тагульская, 13, 1807-1812	K ₂	СПБ	31,3	8,2		47,0	0,6	0,50	0,28	0,25	0,03

Для определения степени ароматичности смол использован график зависимости коэффициента поглощения на полосе 1600 см^{-1} и содержания ароматического углерода во фракции [Борисова, 2012], поскольку при подсчёте «ароматичности» смол по интегральному поглощению полосы $1568\text{--}1642\text{ см}^{-1}$ результаты оказались чрезвычайно завышены из-за наличия в молекуле смол ароматических соединений с фенольными и карбонильными структурами.

Химическое строение смол в известной мере определяется структурным типом гетеросодержащих соединений. На основании данных ИК-спектроскопии на качественном уровне можно судить о структуре сернистых и азотистых соединений. Так о наличие азотсодержащих соединений указывают полосы поглощения в области $3100\text{--}3500$ и 1660 см^{-1} . О присутствии соединений с сульфоксидными группами свидетельствует широкая полоса поглощения в области $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. Область поглощения кислородсодержащих структур ($1690\text{--}1760\text{ см}^{-1}$) имеет максимум поглощения на полосе 1710 см^{-1} , что свидетельствует о преобладании в структуре ароматических эфиров и кислот по сравнению с алифатическими эфирами (1740 см^{-1}). О небольшом содержании гидроксильных (ОН) групп для всех изученных смол можно судить по незначительной интенсивности полосы поглощения в области $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ [Глебовская, 1971].

Для количественной оценки роли кислородсодержащих структур в смолах были рассчитаны спектральные коэффициенты, отражающие относительное содержание в смолах алифатических сложных эфиров: $K_1 = (1740) / (1460)$ кислот вместе с ароматическими эфирами – $K_2 = (1700) / (1460)$, гидроксидов и карбоксидов органических кислот – $K_3 = (3300) / (2920)$ (см. таблицу 6.18) [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014]. В качестве реперных использованы полосы поглощения CH_2 -групп [Юркевич, Разумова, 1981]. Из таблицы 6.18 видно, что спиртобензольные смолы содержат все эти кислородсодержащие мономеры в больших концентрациях, чем бензольные смолы [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014]. ИК-спектры поглощения спиртобензольных смол отличаются от ИК-спектров бензольных смол не только более высокой интенсивностью кислородсодер-

жащих групп, как карбонильных, так и гидроксильных, а также появлением в спектре спиртобензольных смол полосы 1660 см^{-1} , характерной для хиноидных структур. Это находится в соответствии с высоким содержанием кислорода по данным элементного анализа (см. таблицу 6.15). Фталатов ни в бензольных, ни в спиртобензольных смолах не обнаружено [Борисова, 2014].

Дополнительную информацию о структуре нефтяных смол дает метод ЭПР-спектроскопии. Для смол характерен спектр ЭПР с g-фактором, равным 2,0023. Свободные радикалы, вызывающие это поглощение связаны с нелокализованными системами π -электронов в многослойных карбоциклических конденсированных системах [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2012]. В таблице 6.19 приведены результаты ЭПР-исследования изученной коллекции нефтяных смол. Подсчёт концентрации парамагнитных центров производился методом численного двойного интегрирования [Современные методы..., 1973]. В составе спиртобензольных смол по сравнению с бензольными смолами выше содержание свободных радикалов, что проявляется в большем количестве парамагнитных центров: $4,90\text{--}10,80 \cdot 10^{17}\text{ г}^{-1}$ по сравнению $0,80\text{--}3,9 \cdot 10^{17}\text{ г}^{-1}$. Это подтверждается и более высокой степенью конденсированности ароматических структур спиртобензольных смол, рассчитанной методом ЯМР-спектроскопии (см. таблицу 6.17). Различаются у бензольных и спиртобензольных смол и ширина углеродного сигнала (у спиртобензольных смол она ниже), что свидетельствует также в пользу их более сложной структуры. Кроме основного свободнорадикального сигнала, как в бензольных, так и в спиртобензольных смолах среднеюрских нефтей зарегистрирована сложная сверхтонкая структура резонансного поглощения, обусловленная присутствием в них парамагнитного иона четырёхвалентного ванадия (V^{4+}) [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014]. В нефтяных смолах V^{4+} химически связан с порфиринами – на ЭПР-спектрах чётко фиксируется 16-ти компонентная линия VO [Гилинская, 2008; Борисова, 2012; Гилинская, Борисова, Костырева, 2015]. Причём, для некоторых образцов спиртобензольных смол фиксируется «ступенчатый» сигнал от VO^{2+} , который наглядно свидетельствует о связи ванадия с 4-мя атомами азота. Кроме того, по данным спектроскопии в видимой области именно

в этих образцах наблюдается спектр, характерный для порфиринов, содержащих изоциклическое кольцо (дезоксофиллоэритроэтиопорфирины – М-2 ряда). Возможно, нам впервые на нефтяных смолах удалось на ЭПР-спектрах засвидетельствовать наличие порфиринов VO^{2+} ряда М-2 [Гишинская, 2008].

Таким образом, смолы изученных нефтей среднеюрских отложений в спектре ЭПР имеют сверхтонкую структуру (СТС), создаваемую четырёхвалентным ванадием в составе порфиринов. Это подтверждается и данными спектроскопии в видимой области, где в спиртобензольных смолах отмечается присутствие ванадиловых порфиринов [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014].

Таблица 6.19 - Результаты ЭПР-исследования смол

Площадь, скважина, глубина отбора, м	Возраст	Фракция смол	ПМЦ * 10^{18}	ΔH , мТл	VO^{2+}	Другие примеси
Среднеюлжавская, 10, 3070-3080	Pz	Б	0,10	0,54	отсутствует	
	Pz	СПБ	0,72	0,44	отсутствует	
Хылькинская, 1, 3070-3080	Pz	Б	0,10	0,59	отсутствует	
	Pz	СПБ	0,53	0,47	следы	
Урьевская, 134, 2948-3214	J ₁	Б	0,28	0,53	отсутствует	
	J ₁	СПБ	0,49	0,47	следы	Fe
Приозёрная, 91, 2997-3001	J ₁	Б	0,39	0,52	отсутствует	Fe
	J ₁	СПБ	1,08	0,48	отсутствует	
Новоютымская, 41, 2643-2669	J ₂	Б	0,08	0,54	0,23	
	J ₂	СПБ	0,92	0,49	2,63	
Усть-Тегусская, 110, 2454-2563	J ₂	Б	0,10	0,55	0,94	
	J ₂	СПБ	0,83	0,48	1,62	
Якуньяхская, 177, 2744-2755	J ₂	Б	0,15	0,56	0,63	
	J ₂	СПБ	0,77	0,49	3,57	
Пихтовая, 200, 2906-2927	J ₂	Б	0,11	0,58	0,55	
	J ₂	СПБ	1,38	0,49	1,65	
Тагульская, 13, 1807-1812	K ₁	Б	0,26	0,57	отсутствует	
	K ₁	СПБ	0,69	0,48	следы	Fe
Русская, 34, 902-910	K ₂	СПБ	0,49	0,51	следы	

В спиртобензольных смолах содержание V^{4+} несколько выше (1,62-3,57 отн.ед./г), чем в бензольных (0,23-0,94 отн.ед./г). В нефтях Хылькинско-го, Урьевского, Тагульского, Русского месторождений ванадий V^{4+} в следовых количествах обнаружен в спиртобензольных смолах [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014]. В ЭПР-спектрах смол нефтей, по-видимому, другого генетического типа Западной Сибири, либо более высокой степени преобразованности ОВ вмещающих пород (Приозёрное, Среднеюлжавское месторождения), СТС, ответственная за V^{4+} , отсутствует (см. таблицу 6.19) [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014].

Результаты изучения методом пиролиза Rock-Eval бензольных и спиртобензольных смол изученной коллекции нефтей приведены в таблице 6.20.

Таблица 6.20 - Результаты изучения нефтяных смол методом пиролиза Rock-Eval

Площадь, скважина, глубина отбора, м	Возраст	Фракция смол	S_1 , мг УВ/г смол	S_2 , мг УВ/г смол	T_{max} , °C	H_i , мг УВ/г Сэл
Среднеюлжавская, 10, 3070-3080	Pz	бензольные	78	361	426	442
	Pz	спирто бензольные	117	291	339	359
Новоютымская, 41, 2643-2669	J ₂	бензольные	18	347	439	418
	J ₂	спирто бензольные	37	394	446	493
Усть-Тегусская, 110, 2454-2563	J ₂	бензольные	43	619	434	774
	J ₂	спирто бензольные	16	284	424	402
Якуньяхская, 177, 2744-2755	J ₂	бензольные	28	462	438	551
	J ₂	спирто бензольные	29	429	429	526
Пихтовая, 200, 2906-2927	J ₂	бензольные	11	362	430	427
	J ₂	спирто бензольные	17	382	435	479
Тагульская, 13, 1807-1812	K ₁	спирто бензольные	58	357	442	404

По данным пиролиза изученные нефтяные смолы характеризуются приблизительно одинаковыми значениями S_1 – это углеводороды, уже имеющиеся в смолах в свободном состоянии [Борисова, 2012]. Разброс значений составляет от 16 до 58 мг/г. Исключение составляют смолы Среднеюлжавского месторождения, имеющие самые высокие значения пика S_1 – 78 и 117 мг/г, соответственно для бензольных и спиртобензольных смол (по-видимому, связано с более высокой степенью зрелости этой нефти). Пик S_2 (от 284 до 619 мг/г) характеризует количество УВ и подобных им соединений, образующихся при деструкции смол.

Таким образом, по данным пиролиза изученные смолы характеризуются высоким генерационным потенциалом (см. таблицу 6.20), причём у смол усть-тегусской нефти из среднеюрских отложений он почти в два раза превышает потенциал смол преобразованной среднеюлжавской нефти [Борисова, 2014].

На завершающем этапе изучения смол был проведён корреляционный анализ (Таблица 6.21). Между различными характеристиками нефтяных смол имеются достаточно сильные корреляционные связи, показывающие, что они представляют собой генетически единый целостный ансамбль. С доверительной вероятностью 0,95 имеют также место положительные корреляционные связи между параметрами смолистых компонентов и физико-химическими свойствами нефтей, в частности, плотностью нефти.

Самым информативным параметром элементного анализа смол оказалось атомное отношение водорода к углероду ($H/C_{ат}$). Чем больше $H/C_{ат}$, тем больше в нефтях смол (соответствующий коэффициент корреляции (R) равен 0,78) и асфальтенов ($R=0,69$) и тем больше плотность нефти ($R=0,81$). Чем больше $H/C_{ат}$, тем меньше в структуре нефтяных смол углерода и больше водорода, то есть структура смол становится более алифатичной. Чем алифатичнее структура смол, тем она больше содержит серы ($R=0,78$) и четырёхвалентного ванадия ($R=0,62$) и тем меньше в смолах углерода ароматического ($R=-0,98$), количества парамагнитных центров ($R=-0,83$). Концентрация парамагнитных центров смол достаточно чётко коррелируется с углеводородной структурой молекул. Так, концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) тем больше, чем больше ароматического углерода

($R=0,91$). Соответственно, отрицательную связь количество ПМЦ имеет с количеством алифатического углерода ($R=-0,91$). Плотность нефти имеет сильные корреляционные связи практически со всеми изученными параметрами смол. Исключение составляет лишь содержание кислорода по данным элементного анализа – $R=0,34$ [Борисова, Конторович, 2010в].

Таблица 6.21 - Корреляционные связи параметров смол и физико-химических свойств нефтей

Параметры	C_{Al}	C_{ar}	ПМЦ * 10^{18}	ванадий (V^{4+})	содержание серы в нефти	H/C _{ат}	содержание смол	глубина отбора нефти	водород (эл. анализ смол)	плотность нефти
C_{Al}	1,00									
C_{ar}	-1,00	1,00								
ПМЦ * 10^{18}	-0,91	0,91	1,00							
содержание ванадия (V^{4+})	0,58	-0,58	-0,40	1,00						
содержание серы в нефти	0,77	-0,77	-0,61	0,82	1,00					
(H/C) _{ат}	0,98	-0,98	-0,83	0,62	0,79	1,00				
содержание смол	0,73	-0,73	-0,54	0,81	0,74	0,78	1,00			
глубина отбора нефти	-0,13	0,13	0,15	0,00	0,11	-0,15	-0,51	1,00		
водород (эл. анализ смол)	0,93	-0,93	-0,77	0,42	0,56	0,93	0,68	-0,25	1,00	
плотность нефти	0,81	-0,81	-0,72	0,73	0,76	0,81	0,92	-0,41	0,70	1,00

В результате исследования можно выделить наиболее информативные параметры структуры смол, которые могут быть использованы для типизации нефтей – H/C_{ат}, содержание серы, ванадий (V^{4+}), степень ароматичности смол [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014].

Таким образом, в работе впервые проведено сравнительное изучение состава и структурных особенностей бензольных и спиртобензольных смол ряда нефтей Западной Сибири комплексом физических и физико-химических методов. Результаты исследований позволяют констатировать, что состав и структура смол

тесно связаны с физико-химическими свойствами изученных нефтей, структурными особенностями углеводородистой части [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014].

Высокая сернистость изученных смол нефтей из среднеюрских отложений и наличие ванадиевых порфиринов по данным спектроскопии в видимой области и ЭПР-спектроскопии, может свидетельствовать об аквагенном источнике этих нефтей [Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014]. Важно также, что по составу и структуре (по атомному отношению водорода и углерода, степени ароматичности) нефтяные смолы (см. рисунок 6.32) этих нефтей подобны смолам баженновских нефтей, а также смолам, выделенным из битумоидов органического вещества (ОВ) аквагенной природы (см. рисунок 5.8) [Конторович, Борисова, Стрелетова, 1995]. Это согласуется с тем, что верхи батских отложений, из которых взяты эти нефти, согласно последним исследованиям имеют прибрежно-морской генезис [Конторович и др., 2013]. Полученные данные находятся в соответствии с физико-химическими свойствами среднеюрских нефтей – их высокой плотностью, смолистостью и сернистостью (см. таблицу 2.2).

Состав и структура смолистых компонентов (особенно спиртобензольных) изученных лёгких нефтей из нижнеюрских отложений характеризуются незначительной концентрацией серы и высоким содержанием кислорода, а также отсутствием ванадиловых порфиринов, высокой степенью ароматичности их молекул по данным ЯМР и ИК-спектроскопии. По-видимому, источником этих нефтей было континентальное или смешанное ОВ. Это подтверждается и данными по изучению углеводородов-биомаркеров: максимум *n*-алканов у них приходится на C_{27} , среди стеранов преобладают C_{29} , соотношение пристана и фитана >2 . Возможно также, что в нефтематеринских породах здесь наряду с аквагенным ОВ в значительных концентрациях осаждался органический материал, выносившийся с суши, из областей развития высшей наземной растительности ветрами и речными осадками [Борисова, Конторович, 2008а; Борисова, 2014]. Это подтверждается и данными по физико-химическим свойствам этих нефтей: они характеризуются

низкой плотностью и незначительным содержанием в них асфальтенов и смол (см. таблица 2.2).

Изученные смолы нефтей из палеозойских отложений по УВ характеристикам близки верхне-среднеюрским нефтям морского генезиса, а по содержанию серы и отсутствию ванадил-порфиринов – нижнеюрским смолам. Такой состав нефтей (и в частности смолистых компонентов) мог сформироваться под влиянием вторичных процессов. По-крайней мере, по данным А.Н. Фомина и др. [Фомин, Конторович, Красавчиков, 2001; Фомин, 2005 и др.] степень катагенетической преобразованности вмещающих эти нефти отложений определяется как апокатагенез.

Изученные нефти из апт-альб-сеноманских отложений (Русская, Тагульская площади) из северо-восточных районов Западной Сибири по данным ГЖХ и ХМС являются биodeградируемыми. Чётко классифицировать эти нефти по типу исходного ОВ крайне затруднительно не только по составу смол, но и показателям углеводородов-биомаркёров (в составе стеранов преобладают C_{29} , при этом трицикланы почти отсутствуют) [Борисова, Конторович, 2008а; Kontorovich, Borisova, 2009]. Что касается состава смол, то по всем параметрам ЯМР, ИК, ЭПР-спектроскопии и элементному анализу эти смолы занимают промежуточное положение между типичными смолами морских и континентальных нефтей. Это нефти, скорее всего, смешанной природы, ибо известно, что в северных районах была широко развита вертикальная миграция. Возможно также, что на уровне гетероциклических компонентов влияние гипергенных процессов уже ощущается в изменении некоторых их параметров (в частности, увеличение доли конденсированных ароматических структур в молекуле). Такую картину мы наблюдали также и при изучении асфальтенов биodeградируемых нефтей [Borisova, 2013].

Итак, наиболее чётко генетические связи «материнская порода – нефть» проявляются в содержании порфиринов, серы, в углеводородистой структуре [Борисова, Конторович, 1991; Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2009а, 2014]. При рассмотрении состава бензольных и спиртобензольных смол нефтей отдельных генотипов и смол РОВ, кроме упомянутых различий в содержании серы и

порфиринов, наблюдается некоторая близость состава и структуры спиртобензольных смол нефтей террагенного типа (см. рисунки 6.31, 6.33) и смол РОВ террагенного типа (см. рисунок 5.8). По-видимому, наряду с преобладанием их содержания над бензольными в нефтях континентального происхождения, немаловажное значение для типизации нефтей играет и состав, и структура спиртобензольных смол [Борисова, Конторович, 2008а, 2010в; Борисова, 2014].

Таким образом, проведённые исследования смолистых компонентов ряда западносибирских нефтей свидетельствуют о том, что по своему составу и свойствам смолы весьма специфичны и потому могут быть весьма эффективно использованы для выяснения многих вопросов как генетического порядка, так и, возможно, последующей геохимической истории нефтей [Борисова, Конторович, 2008а; Борисова, Конторович, 2010в; Борисова, 2014].

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ОСАДОЧНО-МИГРАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ НАФТИДОГЕНЕЗА

7.1. Общие и специфические черты гетероциклических компонентов РОВ и нефтей. Генетические связи в ряду: асфальтены и смолы РОВ – асфальтены и смолы нефтей

В предыдущих главах работы показаны результаты изучения асфальтенов и смол РОВ различных генетических типов и нефтей. Представляет интерес, с точки зрения установления генетических связей в ряду "материнская порода–нефть", сравнить состав гетероциклических соединений органического вещества (битуменов и керогенов) различной природы и разных фенотипов нефтей.

Исследование особенностей геохимического строения асфальтенов РОВ позволило установить в их составе и строении, как черты общности, так и различия с асфальтенами нафтидов. Кратко остановимся на основных из них.

Модель строения асфальтенов («геосополимерлипоидинов по терминологии И. Б. Вассоевича и др. [Вассоевич, 1967] и А.Э.Конторовича и др. [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987 и др.]) может быть представлена следующим образом. Макроструктура асфальтенов нефтей и РОВ имеют слоистое строение: подобно графиту состоит из набора пластин. Нефтяные асфальтены имеют более рыхлую структуру, их макромолекула менее плотно упакована. Асфальтены РОВ отличаются от асфальтенов нефтей меньшим количеством слоёв в макромолекулах и, соответственно, меньшей молекулярной массой. Причём, асфальтены террагенного ОВ характеризуются кристаллоподобной организацией с более плотной, близкой к графиту, упаковкой пластин, нежели асфальтены аквагенного ОВ. Каркас пластин образуют полициклические арены и гетероциклы; по периферии размещаются алкильные, циклоалкильные заместители и гетеросодержащие группы. Полученные данные позволяют предполагать наличие в их структуре дефектов, которые могут быть заполнены органическими молекулами типа n-алканов и изопренанов и порфириновыми комплексами. Среди углеводородных фрагментов, наряду с новообразованными, фиксируются структуры, частично или полностью

наследующие углеродный скелет исходных биомолекул липидов живого вещества [Конторович, Борисова, 1988в; Borisova, 2007, 2011a; Борисова, 2004, 2009a, 2012 и др.].

Детальное изучение асфальтенов РОВ различной генетической природы показало, что при едином в главных чертах строения асфальтены РОВ угленосных толщ по составу и структурным особенностям существенно отличаются от асфальтенов РОВ морского генезиса [Борисова, 2010б]. Асфальтены аквагенного органического вещества статистически характеризуются большим значением $H/C_{ат}$ по сравнению с асфальтенами террагенного органического вещества (Рисунок 7.1, таблица 6.1). Они также содержат больше серы (Рисунок 7.2).

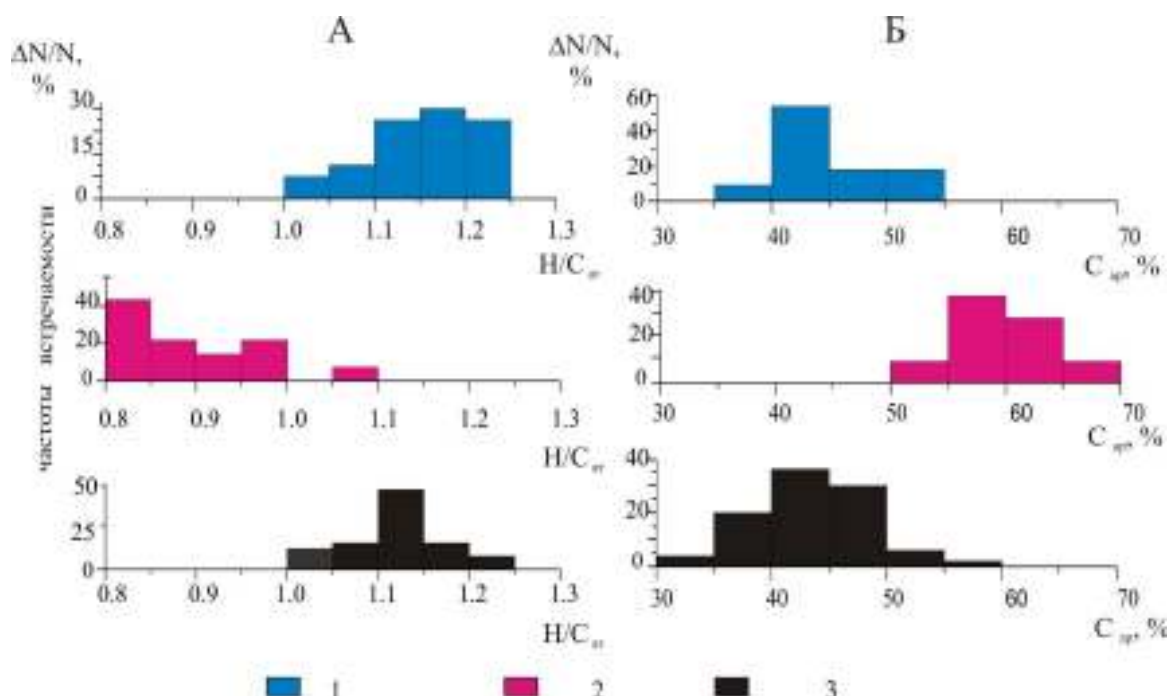


Рисунок 7.1 - Гистограммы распределения состава и структуры асфальтенов аквагенного ОВ (1), террагенного ОВ (2), нефтей (3): А - атомное соотношение водорода и углерода; Б - содержание углерода в ароматических структурах.

В отличие от асфальтенов рассеянного органического вещества различия в элементном составе асфальтенов нефтей разных фенотипов проявляются значительно меньше: по углероду, водороду и по атомному соотношению H/C они практически идентичны, по содержанию серы асфальтены террагенного органического вещества подобны асфальтенам нефтей континентального типа (см. таблицу 2.1), аквагенного – асфальтенам нефтей морского типа, нефти смешанных подтипов аквагенно-террагенного и террагенно-аквагенного занимают по этому показателю

промежуточное положение (см. рисунок 7.2) [Борисова, 2004, 2009а, 2012]. В отличие от асфальтенов террагенного и аквагенного органического вещества и по

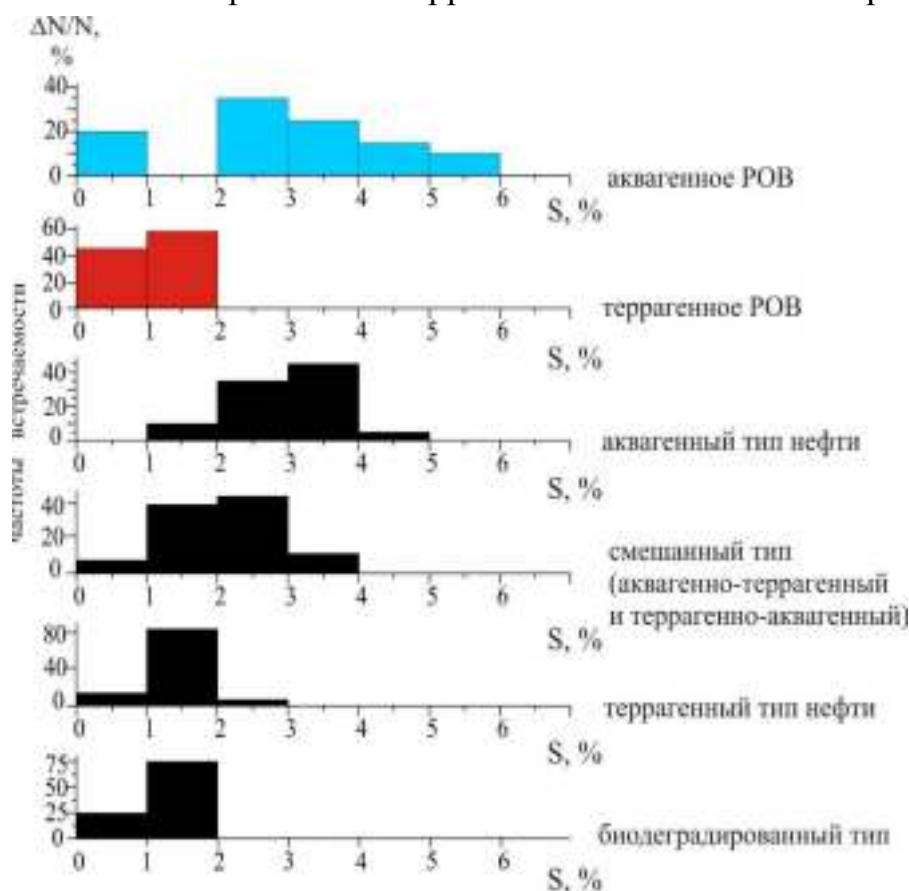


Рисунок 7.2 - Гистограммы распределения серы (мас. %) в асфальтенах нефтей и РОВ различных генетических типов.

содержанию углерода в ароматических структурах резкого различия между асфальтенами нефтей разных типов нет (см. рисунок 7.1, таблицу 6.3). Обращает на себя внимание, что, за исключением содержания серы (см. рисунок 7.2), асфальтены нефтей различных типов по составу близки асфальтенам РОВ аквагенного типа.

На тригонограмме элементного состава асфальтенов нефтей и рассеянного органического вещества (Рисунок 7.3) также поля асфальтенов аквагенного органического вещества и нефтей в значительной степени налагаются; лишь в асфальтенах аквагенного органического вещества концентрация углерода не превышает 85 %, а в асфальтенах нефтей она выше и достигает в отдельных образцах 90 %. По содержанию водорода асфальтены большинства нефтей (за исключением нескольких проб нефтей террагенного типа) и аквагенного органического вещества идентичны. Поле асфальтенов террагенного органического вещества на тригонограмме систематически смещено в область более низких концентраций водорода.

Это находится в соответствии с результатами изучения элементного состава керогенов различной генетической природы (типы II – III), находящихся в ГЗН (стадии катагенетической преобразованности $МК_1^1$ – $МК_1^2$) (см. рисунок 7.3) [Борисова, 2004, 2009а, 2010, 2012].

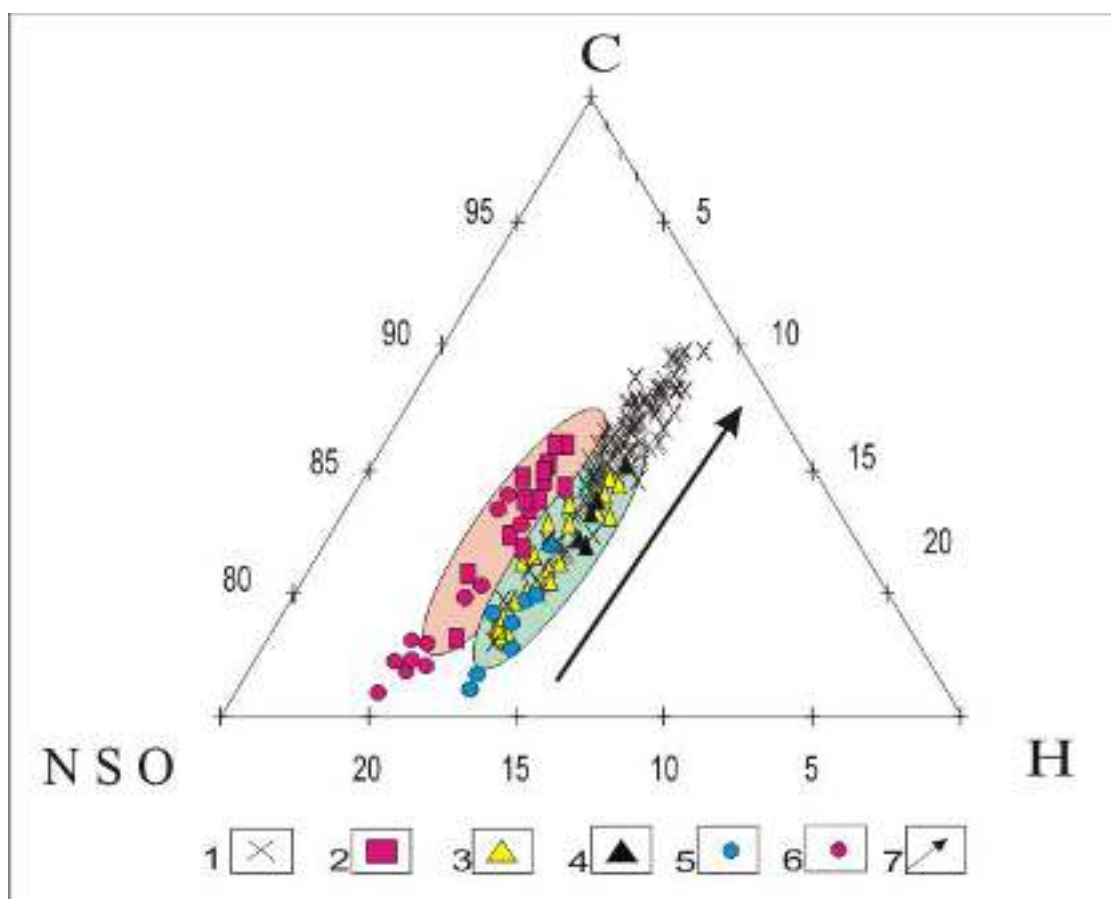


Рисунок 7.3 - Тригонограммы элементарного состава асфальтенов: 1 - нефти; 2 - террагенное РОВ; 3 - аквагенное РОВ; 4 - аквабитумоиды, керогенов; 5 - аквагенной природы; 6 - террагенной природы; 7 - линия эволюции асфальтенов в прогрессивном нафтидогенезе.

Представляет интерес также и тригонограмма распределения гетероэлементов (N, S, O) в асфальтенах нефтей и рассеянного органического вещества (Рисунок 7.4). Из неё видно, что в асфальтенах террагенного органического вещества среди гетероэлементов доминирует кислород (>70% от суммы гетероэлементов). По содержанию азота поля асфальтенов аквагенного и террагенного органического частично совмещены и оба смещены в область концентраций азота – 10-30 % от суммы гетероэлементов, при этом отмечаются более высокие концентрации азота в асфальтенах нефтей (до 45 % от суммы гетероэлементов) по сравнению с битумоидами. Асфальтены нефтей и аквагенного органического вещества характеризуются смещением поля на тригонограмме по сравнению с террагенным органическим веществом в область более высоких содержаний серы (до 65% от суммы гетероэлементов) [Борисова, 2004, 2009а]. Асфальтены аквагенного и террагенного ОВ чётко различаются и по химической структуре (см. таблицу 4.2). В асфальтенах аквагенного ОВ роль ароматических структур несколько выше, чем

алифатических. В них меньше половины атомов углерода образуют конденсированную ароматическую структуру асфальтенов, а среди периферийных атомов углерода 50 % атомов водорода замещены алифатическими радикалами. В асфальтенах террагенного ОВ ароматические структуры играют более значительную роль, концентрация ароматического углерода в них составляет в отдельных образцах до 80%. Нефтяные асфальтены по распределению углерода ближе к асфальтенам аквагенного ОВ, лишь отдельные образцы по значению степени конденсированности в ароматических системах приближаются к асфальтенам террагенного ОВ [Борисова, 2004, 2009a].

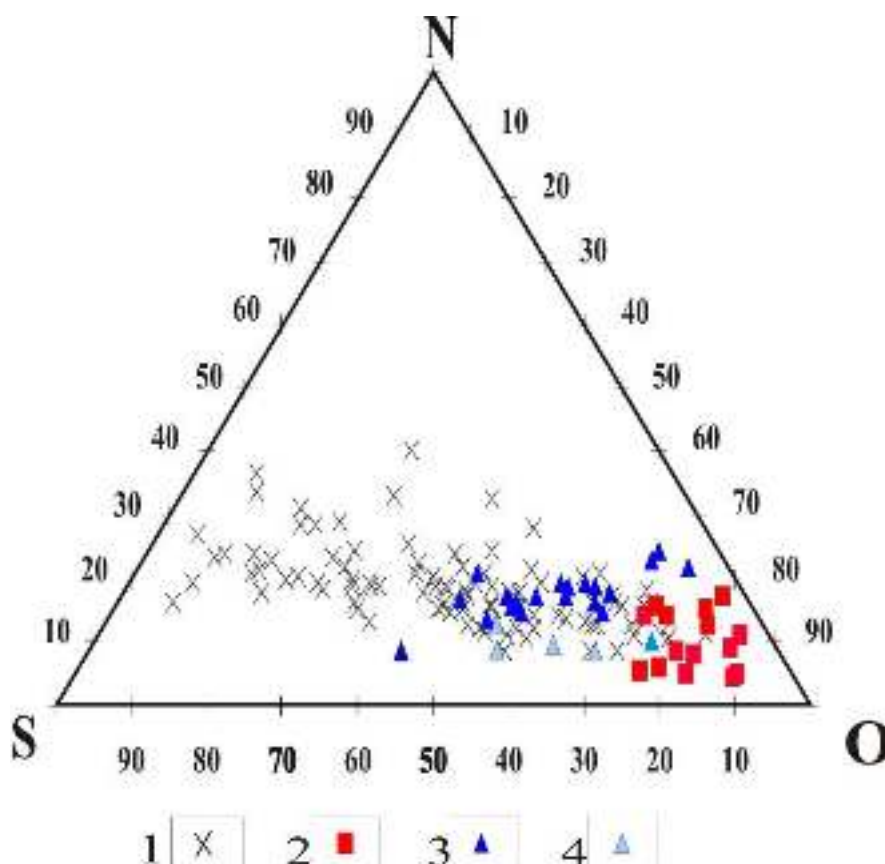


Рисунок 7.4 - Тригонограмма элементарного состава гетерокомпонентов асфальтенов: 1 – нефти; 2 – террагенного ОВ; 3 – аквагенного ОВ; 4 – аквабитумоидов.

Чрезвычайно важно, что среди асфальтенов РОВ «аквагенные» асфальтены, представляя собой сложный полимерлипидный комплекс, наследует от липидов ЖВ не только некоторые элементы химической структуры и пространственного строения молекул, но и изотопный состав углерода. Изучение изотопного состава углерода асфальтенов аквагенного РОВ показало, что в среднем он легче, чем у

террагенного РОВ, значение $\delta^{13}\text{C}$ в них $-31,4$ ‰. Такой же изотопный состав углерода имеют липиды и липоиды в морском планктоне и в бактериях и нефти верхней юры и неокома Западной Сибири [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Борисова, 2004, 2009а]. Изучение асфальтенов аквагенного ОВ показало, что только в баженовской свите, сформировавшейся в морском бассейне с сероводородным заражением, накапливается в значительных количествах V^{4+} , связанный с порфирином. Порфириновые комплексы и сверхтонкая структура в спектрах ЭПР, создаваемая четырёхвалентным ванадием, в асфальтенах террагенного ОВ отсутствуют (см. таблицу 4.3). Для асфальтенов нефтей отложений верхней юры и неокома Западной Сибири также характерно наличие входящих в состав карбоциклических пластин ванадиловых порфириновых комплексов [Колганова, Конторович, 1966; Конторович и др., 1975; Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Борисова и др., 1999].

Состав асфальтенов аквагенного и террагенного РОВ предопределяет еще одну их важную для построения теории нафтидогенеза особенность. При пиролизе асфальтены аквагенного ОВ показывают высокий УВ-потенциал: от 23 до 35 % их массы дает начало углеводородам. В террагенном ОВ эта величина значительно меньше – до 17 % [Борисова, Конторович, 1991; Конторович, Меленевский, Борисова, 1988б; Борисова, 2004, 2012].

Таким образом, с одной стороны, имеются отчетливые генетические связи между составом асфальтенов нефтей отдельных фенотипов и рассеянного органического вещества разной природы. Особенно отчетливо они проявляются в содержании серы, водорода, порфиринов, изотопного состава углерода (Рисунки 7.5, 7.6). С другой стороны, по элементному составу асфальтенов такого чёткого разделения состава асфальтенов по типам нефтей, как это имеет место для асфальтенов террагенного и аквагенного рассеянного органического вещества, не наблюдается. Асфальтены террагенного органического вещества больше обогащены кислородом (в % от суммы гетероэлементов) по сравнению с асфальтенами аквагенного органического вещества и нефтей. Это различие естественнее всего объ-

яснить миграционными эффектами. Видимо, наиболее кислые компоненты асфальтенов террагенного органического вещества не участвуют в первичной и вторичной миграции и за счёт этого происходит "выравнивание" состава асфальтенов нефтей разной природы по сравнению с асфальтенами рассеянного органического вещества [Борисова, 2004, 2009а].

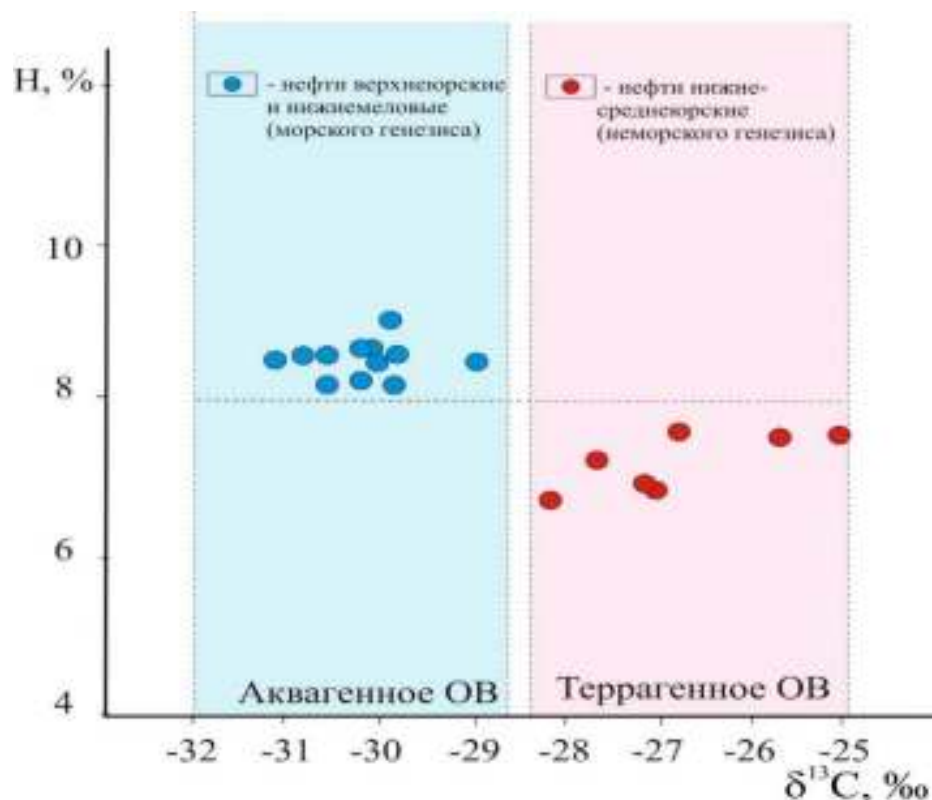


Рисунок 7.5 - Изотопный состав углерода и содержание водорода в асфальтенах нефтей и РОВ различной генетической природы.

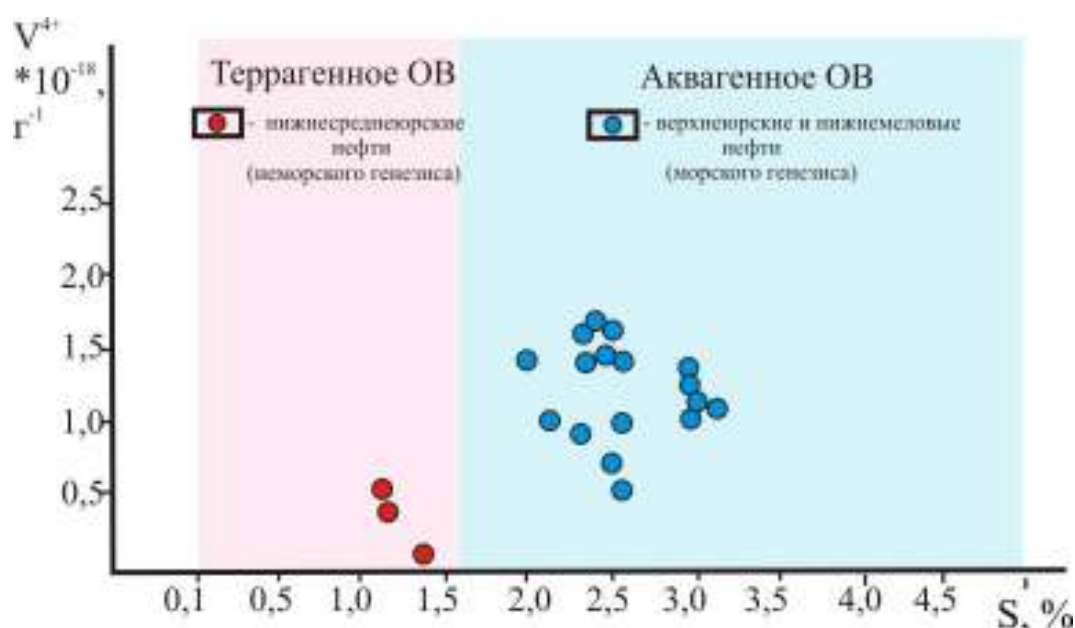


Рисунок 7.6 - Содержание серы и четырехвалентного ванадия в составе порфиринов в асфальтенах нефтей и РОВ различной генетической природы.

В результате сравнительного изучения смолистых компонентов битумоидов комплексом физических и физико-химических методов, как и в случае асфальтенов, выявлены особенности их состава и структуры в зависимости от принадлежности к ОВ морской или континентальной природы [Конторович, Борисова, Стрехлетова, 1995б; Борисова, Конторович, 2008а]. Битумоиды террагенного ОВ содержат меньше смол, чем битумоиды аквагенного ОВ: в среднем 28 % по сравнению с 40 % у аквагенного ОВ. Как показано выше, элементный состав смол террагенного ОВ отличается от состава смол аквагенного ОВ более низкими значениями водорода, атомного отношения Н/С, более высоким содержанием гетероатомов (см. таблицу 4.5). Статистически смолы террагенного ОВ содержат кислородсодержащие мономеры в больших концентрациях, чем смолы аквагенного ОВ. Смолы террагенного ОВ имеют более высокую степень ароматичности и тяжелый изотопный состав углерода. Смолы аквагенного ОВ подобно асфальтенам этой же генетической группы в ЭПР-спектре имеют сверхтонкую структуру (СТС), создаваемую четырёхвалентным ванадием в составе ванадиевых порфиринов. В спектре ЭПР смол террагенного ОВ СТС отсутствует [Борисова, Конторович, 2008а; Борисова, 2012]. По составу и структуре (по атомному отношению водорода и углерода, особенностям строения: степени ароматичности и замещённости ароматического водорода алифатическими заместителями) большая часть изученных нефтяных смол подобна смолам битумоидов ОВ аквагенной природы баженновской свиты [Борисова, Конторович, 2008а, 2010; Борисова, 2014]. Это хорошо иллюстрирует рисунок 7.7.

На тригонограмме элементного состава поля смол ОВ аквагенного и террагенного типов разнесены по водороду (Рисунок 7.8) [Борисова, 2014]. Смолы нефтей различного возраста вмещающих отложений попадают в поле смол аквагенного ОВ.

По содержанию ванадиловых порфиринов и концентрации серы изученные смолы нефтей из верхне- и частично среднеюрских отложений хорошо коррелируют со смолами ОВ морской природы [Борисова, 2010в, 2014]. Смолы нефтей из нижнеюрских и сеноманских отложений по этим параметрам близки смолам

террагенного РОВ (см. таблицы 4.19, 6.19). По-видимому, смолы наследуют от исходного ОВ специфические черты. По современным представлениям источником нефтей из ниже- и среднеюрских отложений было континентальное (высшая наземная растительность) или смешанное (высшая наземная растительность, остатки водорослей, планктон, бактерии) органическое вещество (тип III или типы II–III).

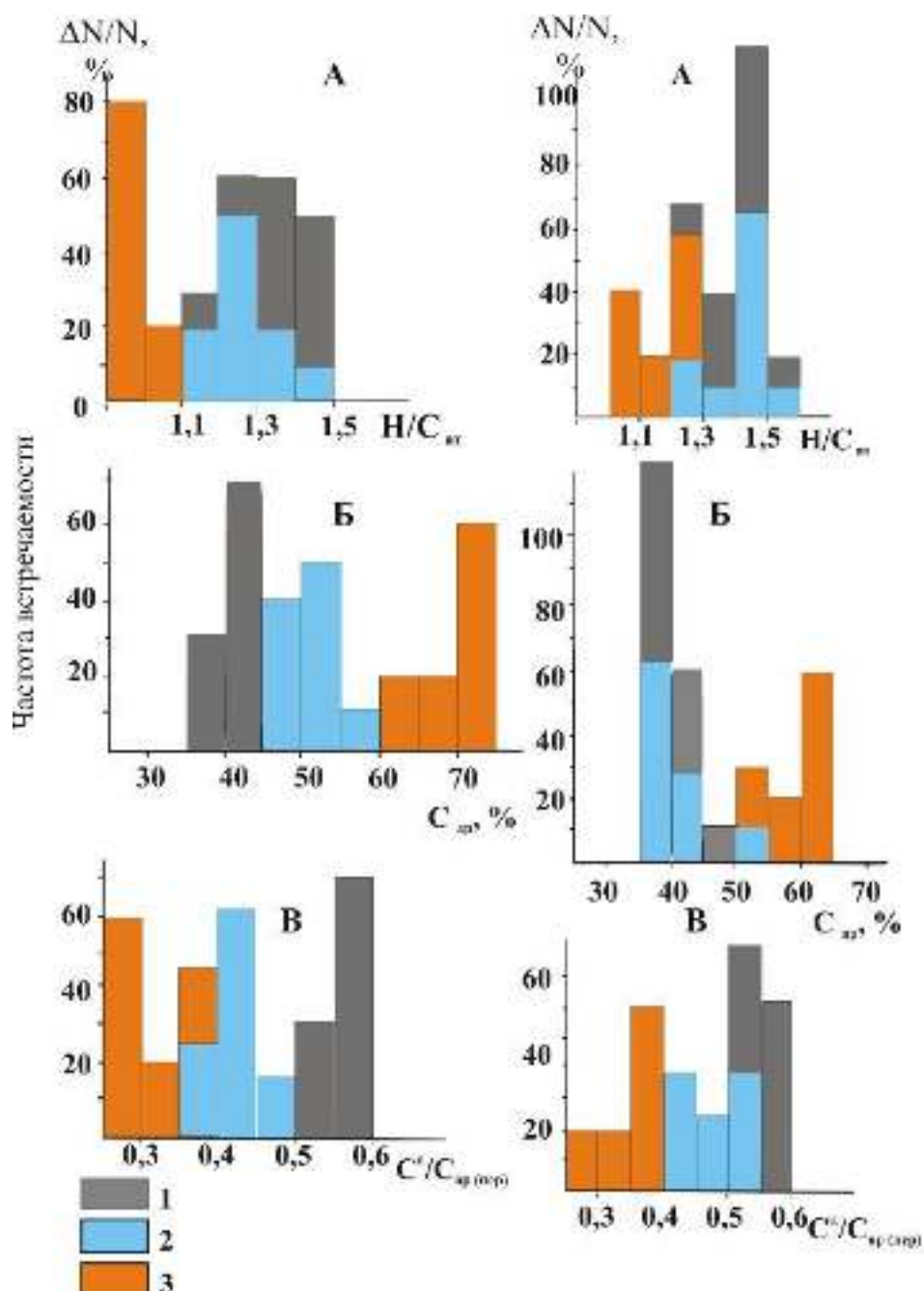


Рисунок 7.7 – Гистограммы распределения состава и структуры БС и СПБС нефтей (1), аквагенного ОВ (2), террагенного ОВ (3): А – содержание водорода, %; Б - атомное соотношение водорода и углерода; В - содержание углерода в ароматических структурах смол.

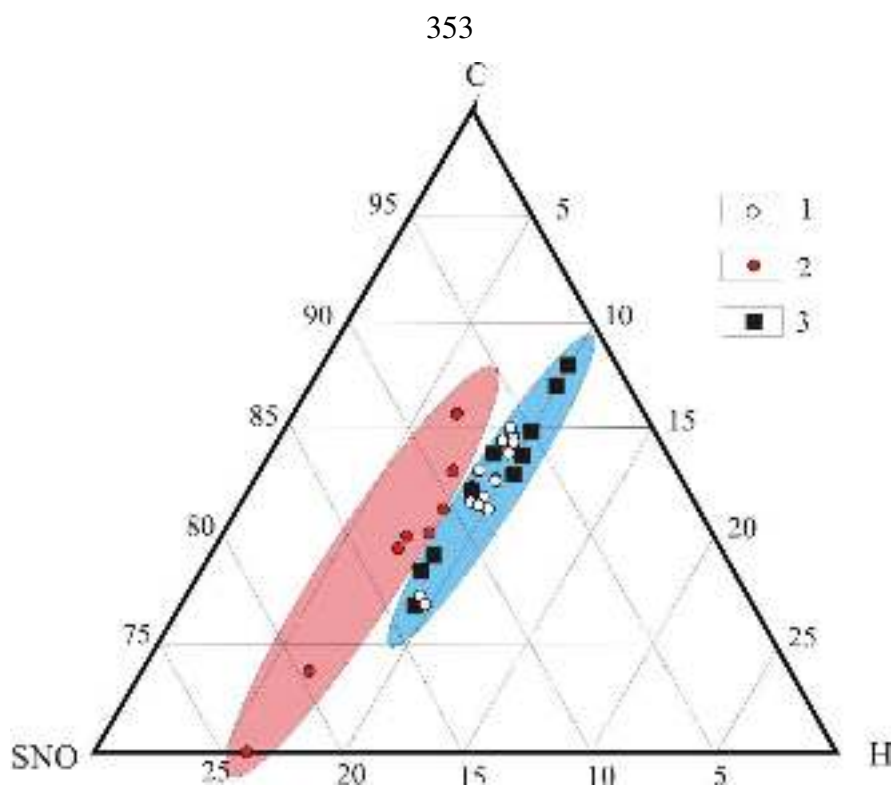


Рисунок 7.8 – Тригонограмма элементарного состава смол: 1 – аквагенного ОВ; 2 – террагенного ОВ; 3 – нефтей.

Это подтверждается и данными по изучению углеводородов – биомаркеров: максимум н-алканов у них приходится на C_{27} , среди стеранов преобладают этилхолестаны (C_{29}), соотношение пристана и фитана >2 . Не исключено также, что вторичные процессы (катагенез, биodeградация) сильнее влияют на состав смол, чем на состав асфальтенов. По содержанию водорода и распределению углерода смолы всех изученных нефтей ближе смолам аквагенного ОВ, что связано, видимо, с дифференциацией смол при миграции [Борисова, Конторович, 2008а, 2010; Борисова, 2014].

При рассмотрении состава бензольных и спиртобензольных смол нефтей отдельных типов и смол РОВ, кроме упомянутых различий в содержании серы и порфиринов, наблюдается некоторая близость состава и структуры спиртобензольных смол нижнеюрских нефтей типа и смол террагенного ОВ (см. рисунок 7.7). По-видимому, для типизации нефтей, наряду с преобладанием спиртобензольных смол над бензольными в нефтях континентального происхождения, немаловажное значение играет их состав и структура [Борисова, 2010в, 2014]. Понятно, что результаты настоящего исследования требуют дальнейшего продолжения как экстенсивного, за счёт увеличения объёма выборки, так и интенсивного в плане

углубления исследования природных механизмов и факторов, контролирующих состав смол.

Проблема миграции микронефти из материнских пород долгое время была одной из наиболее сложных в теории формирования их месторождений [Вассович, 1967; Конторович, Рогозина, 1967а; Вышемирский и др., 1973 и др.]. Как показали расчёты, выполненные А.Э.Конторовичем [Конторович, Рогозина, 1967а; Конторович и др., 1967б, 1975 и др.], основной формой миграции нефти должна быть миграция вместе с водами. Однако эта точка зрения вызывала долгое время возражения на том основании, что растворимость нефти в воде очень низка [Конторович, Данилова, Фомичев, 1976 и др.].

До начала 60-х гг. прошлого столетия на природу асфальтенов существовало два диаметрально противоположных мнения. В.А. Успенский и его последователи считали, что первичная нефть лёгкая, конденсатноподобная, не содержит асфальтенов и их наличие в нефти есть результат крипто- и идиогипергенных процессов [Успенский и др., 1958]. При этом считалась невозможной первичная и вторичная миграция асфальтенов. А.Ф. Добрянский и его последователи занимали диаметрально противоположную позицию [Добрянский, 1948]. В рамках их концепции первичная нефть тяжелая, асфальтово-смолистая, и основная масса углеводородов в ней есть продукт ее последующих превращений в залежи. А.Э. Конторовичем и учениками его школы было показано, что общая направленность превращений гетероциклических природных органических соединений – керогена, асфальтенов, смол – соответствует схеме А.Ф. Добрянского с тем принципиальным отличием, что она происходит не в залежи углеводородов, а в дисперсно рассеянном ОВ материнских толщ.

Кроме того, в эти годы А.Э.Конторовичем, В.П.Даниловой и др. [Конторович, Данилова, Фомичев, 1976, 1994б; Данилова, Конторович, 1977 и др.] были выполнены систематические исследования распределения битумоидов в подземных водах нефтегазоносных бассейнов (аквабитумоидов) – реальных свидетельств первичной миграции. Эти исследования доказали наличие в водах всего комплекса высокомолекулярных УВ и гетероциклических соединений, свойственных нефти.

Асфальтены чаще всего составляют 10–20 % на битумоид, но в отдельных образцах их концентрация достигает 45 % [Данилова, Конторович, 1977 и др.]. Тот факт, что в первичной миграции нефти активно участвуют не только УВ, но и смолы, и асфальтены, позволяет более обоснованно подойти к решению важнейших для теории и практики вопросов о составе первичных нефтей, о роли так называемых криптогипергенных процессов в новообразовании асфальтово-смолистых компонентов и порфиринов нефтей. Это ещё раз подчеркивает важность изучения гетероциклических соединений и асфальтенов, в частности.

Какова же роль асфальтенов в миграции нефти? Настоящее исследование состава и структуры асфальтенов всего генетического ряда: битумоид → аквабитумоид (АБ) → нефть → битум позволяет пролить некоторый свет на процессы происхождения и, главное, миграции УВ. При изучении коллекции асфальтенов, выделенных из аквабитумоидов В.П.Даниловой и любезно предоставленных автору для исследований, была установлена генетическая связь асфальтенов АБ с асфальтенами нефтей [Борисова, Конторович, 1991]. Данные о составе и структуре асфальтенов приконтурных вод приведены в таблицах 7.1–7.3.

Таблица 7.1 - Элементный состав асфальтенов аквабитумоидов и их нефтегенерационный потенциал

Площадь	Скважина	Глубина, м	Возраст	Выход асфальтенов, % на		Элементный состав (в % массы)				(H/C) _{ат}	УВ, %
				асфальтеновую фракцию	аквабитумоид	C	H	S	N+O		
Талинская	137	2466-2475	J ₃	59,9	3,9	83,7	8,4	1,3	6,6	1,20	30
Катыльгинская	100	2590-2599	J ₃	53,1	4,8	82,8	8,8	2,5	5,9	1,27	35
Етыпуровская	82	3023-3028	J ₁₋₂	75,0	1,1	85,2	8,6	2,2	4,0	1,21	23

Таблица 7.2 - Распределение углерода в асфальтенах аквабитумоидов (по данным ЯМР-спектроскопии, % мас.)

Площадь, скважина, глубина отбора	C ^α	C ^{βγ} (CH ₂ +CH)	C ^{βγ} (CH ₃)	CAI	C(CHar)	CAr(п)	CAr(κ)	CAr	CAr(3)/CAr(п)	CAr(κ)/CAr	CAr/C
Талинская, скв. 137, гл. 2471 м.	9,5	29,8	8,5	47,8	13,2	22,7	13,2	35,9	0,42	0,37	0,48
Катыльгинская, 100, гл. 2594 м.	7,8	26,5	13,7	48,0	14,4	22,2	12,6	34,8	0,35	0,36	0,45
Етыпуровская, скв. 82, гл. 3025 м.	9,7	27,5	10,2	47,4	13,7	23,4	14,4	37,8	0,41	0,38	0,49

Таблица 7.3 - Результаты рентгеноструктурного анализа и ЭПР-спектроскопии асфальтенов аквабитумоидов

Площадь, скважина, глубина отбора (м)	lar, нм	lal, нм	L, нм	D, нм	n	ΔH, мТл	ПМЦ*10 ⁻¹⁸ , г ⁻¹	СТС*10 ⁻¹⁷ , г ⁻¹
Талинская, 137, гл. 2471	0,36	0,46	1,6	1,5	4	0,51	9,5	2,4
Катыльгинская, 100, гл. 2594	0,36	0,46	1,2	1,6	4	0,38	4,8	1,6
Етыпуровская, 82, гл. 3025	0,37	0,44	1,6	1,6	4	0,45	2,6	0,4

Аквабитумоиды имеют состав и структуру, тождественные нефтяным асфальтенам, и обладают высоким нефтегенерационным потенциалом [Борисова, 2004 и др.]. Эти обстоятельства в совокупности с данными о сходстве состава асфальтенов аквагенного ОВ 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 (из керогена II–III). 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) демонстрируют таблицы 7.4

и 7.5. Образованные из керогена типа III асфальтены РОВ террагенной природы также характеризуются более низкими значениями водорода. На рисунке 7.3 были приведены и данные по элементному составу керогенов различной генетической природы [Борисова, 2009а, 2012] и показана линия эволюции состава гетероциклических компонентов в прогрессивном нафтидогенезе.

Таблица 7.4 - Характеристика состава асфальтенов РОВ и нафтидов

Источник асфальтенов	Элементный состав, %					(H/C) _{ат}
	C	H	S	N	O	
аквагенное РОВ	<u>80,6</u> 73,5-84,7	<u>8,0</u> 7,1-9,1	<u>2,9</u> 0,4-7,0	<u>1,9</u> 0,9-2,5	<u>6,7</u> 4,0-9,0	<u>1,17</u> 1,03-1,32
террагенное РОВ	<u>83,4</u> 78,1-86,0	<u>6,1</u> 5,3-7,0	<u>1,0</u> 0,1-2,0	<u>1,0</u> 0,5-1,5	<u>8,5</u> 5,6-13,6	<u>0,88</u> 0,75-1,00
нефть террагенного типа	<u>86,0</u> 82,8-87,8	<u>7,9</u> 7,1-8,4	<u>1,2</u> 0,5-2,3	<u>0,8</u> 0,5-1,0	<u>4,1</u> 3,2-7,6	<u>1,09</u> 0,96-1,18
нефть аквагенного типа	<u>85,4</u> 80,0-89,7	<u>8,1</u> 7,5-9,7	<u>2,6</u> 0,8-4,7	<u>1,1</u> 0,9-1,3	<u>2,9</u> 0,9-5,7	<u>1,14</u> 1,02-1,35
Биодеградированная нефть	<u>85,9</u> 82,4-88,2	<u>8,0</u> 7,5-8,9	<u>1,5</u> 0,7-1,9	<u>1,0</u> 0,9-1,0	<u>3,6</u> 1,3-5,5	<u>1,12</u> 1,04-1,30
аквабитумоиды	<u>83,1</u> 81,9-85,2	<u>8,1</u> 8,1-8,2	<u>2,3</u> 1,3-3,4	<u>0,8</u> 0,6-1,3	<u>5,7</u> 4,0-7,6	<u>1,24</u> 1,21-1,30
битумы	<u>84,4</u> 80,8-86,5	<u>7,9</u> 7,2-9,2	<u>2,0</u> 1,1-4,4	<u>0,9</u> 1,1-4,3	<u>4,8</u> 2,5-7,0	<u>1,13</u> 1,05-1,30

Таблица 7.5 - Характеристика структуры асфальтенов РОВ и нафтидов

Источник асфальтенов	Распределение углерода, % на массу (ПМР-спектроскопия)				
	C ^α	Cal	Car(п)	Car(к)	Car
аквагенное РОВ	<u>13,1</u> 8,1-16,5	<u>45,0</u> 38,1-52,2	<u>33,0</u> 26,2-47,3	<u>22,0</u> 15,0-30,7	<u>55,0</u> 44,0-64,4
террагенное РОВ	<u>12,9</u> 9,2-15,0	<u>29,5</u> 20,8-37,8	<u>39,3</u> 35,0-40,9	<u>32,4</u> 26,3-39,0	<u>71,7</u> 62,2-79,2
нефть террагенного типа	<u>7,1</u> 0,3-12,9	<u>47,8</u> 32,7-48,0	<u>19,7</u> 2,4-26,3	<u>32,4</u> 9,9-44,9	<u>52,2</u> 35,4-57,6
нефть аквагенного типа	<u>10,4</u> 1,6-17,3	<u>51,3</u> 33,9-49,7	<u>23,2</u> 2,6-41,1	<u>25,6</u> 8,1-40,8	<u>48,7</u> 34,9-51,1
Биодеградированная нефть	<u>9,3</u> 2,4-14,3	<u>49,5</u> 32,6-53,0	<u>21,4</u> 10,1-29,3	<u>29,1</u> 3,7-33,1	<u>50,5</u> 32,4-55,7
аквабитумоиды	<u>9,6</u> 5,9-11,4	<u>55,3</u> 47,2-61,2	<u>29,9</u> 26,1-41,6	<u>14,8</u> 7,4-16,0	<u>44,7</u> 35,2-49,1
битумы	<u>11,3</u> 7,4-15,1	<u>53,2</u> 48,3-59,1	<u>28,3</u> 17,2-38,7	<u>18,5</u> 11,0-30,4	<u>46,8</u> 44,1-50,9

7.2. Источники западносибирских нефтей

Итак, состав изученных асфальтенов и смол нефтей аквагенного типа (большей части верхнеюрских и нижнемеловых, см. таблицу 2.1) и аквагенного ОВ практически тождественен. Безусловно, источником этих нефтей была баженовская свита, которая явилась генератором основной массы нефтей в отложениях юры и нижнего мела бассейна [Конторович, 1964; Конторович и др., 1967б, 1974, 1975, 1994; Конторович, 2004 и др.]. Она является главной нефтематеринской формацией Западной Сибири. Однако, как и предполагал А.Э.Конторович с сотр. [Конторович и др., 1967а; Конторович, Стасова, 1978 и др.] ещё в 60-х годах, значительные массы нефти, по-видимому, также генерировали нижнеюрские отложения: тогурская, шеркалинская свиты и их аналогов. Интересно, что в северных районах плиты, где эти отложения имеют нормально морской генезис, их генерационный потенциал ниже, чем в центральных и южных районах, где, как известно, были распространены, особенно в раннем тоаре, обширные озёрные, периодически сообщавшиеся с открытым морем и за счёт этого засолявшиеся водоемы [Конторович, 1964, 1984, 2004; Конторович и др., 1967б, 1975, 1994, 2013].

Генетические корреляционные связи «нефтематеринские породы–нефти», полученные в работе, и подтвержденные исследованиями УВ-биомаркеров [Конторович и др., 1991; Kontorovich, Zumberger, Borisova et al, 1993; Конторович, Андрусевич, 1995а и др.] однозначно свидетельствуют, что наряду с обширным семейством морских нефтей в Западной Сибири, особенно в НГГЗК (Pz), нижней и средней юре широко распространены неморские нефти [Конторович, 1964; Конторович и др., 1967б, 1975, 1994 и др.]. Все вышесказанное находит свое подтверждение и при изучении гетероатомных компонентов. Так в изученной выборке небольшое количество нефтей имеют, по-видимому, континентальный генезис. Кроме того, результаты исследования асфальтенов и смол позволяют выделить нефти смешанного происхождения. Под влиянием миграционных процессов формировались гетероатомные компоненты нефтей смешанного генезиса.

Отметим, что состав асфальтенов РОВ преимущественно аквагенной природы несколько различается в разных частях Западно-Сибирской гемисинеклизы.

Усредненные данные состава и основных структурных характеристик асфальтенов верхнеюрских и меловых отложений центральной части и северных районов Западной Сибири различных стратиграфических горизонтов приведены в таблицах 7.6, 7.7. Так при рассмотрении особенностей строения асфальтенов битумоидов по отдельным нефтегазоносным областям отмечается, что в северной части бассейна асфальтены РОВ по данным элементного анализа имеют несколько повышенное содержание углерода, пониженное содержание водорода и, соответственно, пониженное атомное соотношение Н/С, незначительное содержание серы.

Таблица 7.6 - Элементный состав асфальтенов РОВ верхне-среднеюрских и нижнемеловых отложений центральных и северных территорий Западной Сибири

Группа НГО	Нефтегазоносная область	Стадия катагенеза вмещающих отложений	Выход асфальтенов, %	Смолы/асфальтены	Элементный состав, %					
					С	Н	S	O+N	N+O+S	H/Cat
Верхне-среднеюрский нефтегазоносный комплекс										
Келловей-оксфордские отложения										
Арктическая	Ямальская	МК ₁ ²	24,1	0,7	86,1	6,5	0,7	6,7	7,4	0,91
Северная	Надым-Пурская, Пур-Тазовская		43,0	0,8	83,0	6,2	0,6	10,2	10,8	0,90
Центральная	Среднеобская		56,8	0,5	86,3	6,2	1,1	6,4	7,5	0,86
Кимериджские отложения										
Северная	Надым-Пурская, Пур-Тазовская	МК ₁ ²	35,8	0,8	82,6	7,0	1,0	9,4	10,4	1,02
Центральная	Среднеобская		11,0	3,6	83,5	7,8	1,2	7,5	8,7	1,12
Волжские отложения										
Северная	Надым-Пурская, Пур-Тазовская	МК ₁ ²	15,8	3,2	80,5	7,7	2,7	9,1	11,8	1,15
Центральная	Среднеобская	МК ₁ ²	14,4	2,9	81,0	8,0	3,2	7,8	11,0	1,19
Неокомский нефтегазоносный комплекс										
Берриаские отложения										
Арктическая	Ямальская	МК ₁ ²	35,7	1,0	82,9	6,1	0,7	10,3	11,0	1,01
Северная	Надым-Пурская, Пур-Тазовская		17,2	2,0	81,3	7,3	0,7	10,7	11,4	1,08
Валанжинские отложения										
Арктическая	Ямальская	МК ₁ ²	29,7	1,4	85,8	6,2	0,7	7,3	8,0	0,87
Центральная	Среднеобская		29,4	1,6	81,1	6,7	0,9	11,3	12,2	0,98

Таблица 7.7 - Результаты исследования структуры асфальтенов РОВ верхне-среднеюрских и нижнемеловых отложений Западной Сибири центральных и северных территорий комплексом физических методов

Группа НГО	Нефтегазоносная область	Градация катагенеза вмещающих отложений	Выход асфальтенов, %	Смолы/асфальтены	ЭПР	Содержание порфиринов, мг УВ/100 г		Пиролиз	Рентгеноструктурный анализ		
					Количество ПМЦ * 10 ⁻¹⁸ , г ⁻¹	V	Ni		УВ–потенциал, (% C _{орг})	D, нм	n
Келловей-оксфордские отложения											
Арктическая	Ямальская	МК ₁ ²	24,1	0,7	не опр.	0	0	не опр.	не опр.		
Северная	Надым-Пурская, Пур-Тазовская		43,0	0,8	4,5	0	0	19	не опр.		
Центральная	Среднеобская		56,8	0,5	4,3	0	0	17	2,3	3,0	1,1
Кимериджские отложения											
Северная	Надым-Пурская, Пур-Тазовская	МК ₁ ²	35,8	0,8	1,2	0	0	не опр.	не опр.	2,7	1,0
Центральная	Среднеобская		11,0	3,6	1,0	0,1	0	30	2,5	2,7	1,0
Волжские отложения											
Северная	Надым-Пурская, Пур-Тазовская	МК ₁ ²	15,8	3,2	3,3	403,4	41,9	27	2,2	2,7	1,0
Центральная	Среднеобская		14,4	2,9	3,8	752,5	5,2	31	1,9	3,4	1,2
Берриаские отложения											
Арктическая	Ямальская	МК ₁ ²	35,7	1,0	2,4	0	0	17	1,8	3,8	1,4
Северная	Надым-Пурская, Пур-Тазовская		17,2	2,0	0,5	0,1	0	31	не опр.		
Валанжинские отложения											
Арктическая	Ямальская	МК ₁ ²	29,7	1,4	3,1	0	0	25	2,5	1,1	1,5
Центральная	Среднеобская		29,4	1,6	не опр.	не опр.		не опр.	не опр.		

По данным ЯМР-спектроскопии асфальтены битумоидов северных районов имеют более высокую степень ароматичности при более низкой степени замещения водорода ароматических структур. Алифатические заместители при этом представлены короткими парафиновыми цепями. Ранее при изучении углеводородов было показано, что отложения с аквагенным типом ОВ Севера и Среднего Приобья [Конторович и др., 1967б, 1994; Конторович, Андрусевич, 1995а и др.] могут генерировать различающиеся по составу нефти, теперь это подтвердилось и

при исследовании смолисто-асфальтовых компонентов [Borisova, 2011a; Борисова, 2012 и др.].

Если связывать нефтяные залежи неокома с ОВ баженовской свиты, то на севере Западно-Сибирской геосинеклизы можно прогнозировать, по сравнению с центральной ее частью (где должны залегать нефти типично аквагенного типа), распространение нефтей, имеющих некоторые характерные признаки нефтей террагенного типа: малосернистых, малосмолистых с конденсированными ароматическими УВ в асфальтенах. Здесь, возможно, сказались широко развитые на севере Западной Сибири миграционные процессы. В переходной зоне в юрско-неокомских отложениях признаки асфальтенов нефтей террагенного типа выражены меньше [Borisova, 2011a; Борисова, 2004, 2012 и др.].

При рассмотрении состава и структуры асфальтенов из аквагенного РОВ вверх и вниз по разрезу от волжского яруса основные различия для битумоидов центральных и северных областей сохраняются (Таблица 7.7).

При анализе данных обнаружено существенное обуглероживание асфальтенов при переходе как к отложениям келловей–кимериджа, так и берриаса–валанжина: увеличивается содержание углерода, степень ароматичности и конденсированности молекул асфальтенов; соответственно, уменьшается содержание водорода и серы, а также и атомное отношение Н/С.

При этом падает значение углеводородного потенциала и практически исчезают порфириновые комплексы. По-видимому, такие различия в составе и структуре асфальтенов ОВ из нижнемеловых и средне-верхнеюрских (келловей–кимериджа) отложений свидетельствуют о некотором вкладе террагенных компонентов. Нельзя не учитывать и влияния на состав ОВ в диагенезе процессов окисления, характерных для северных и арктических областей. Не исключено здесь и влияние процессов миграции. Здесь, по-видимому, локализуются нефти смешанного генезиса. Это подтверждается и данными по составу лёгких УВ [Конторович и др., 2001; Борисова и др., 2004; Фурсенко и др., 2008 и др.], которые в первую очередь подвержены процессам миграции.

7.3. Происхождение асфальтенов и основные тенденции эволюции их состава в литогенезе

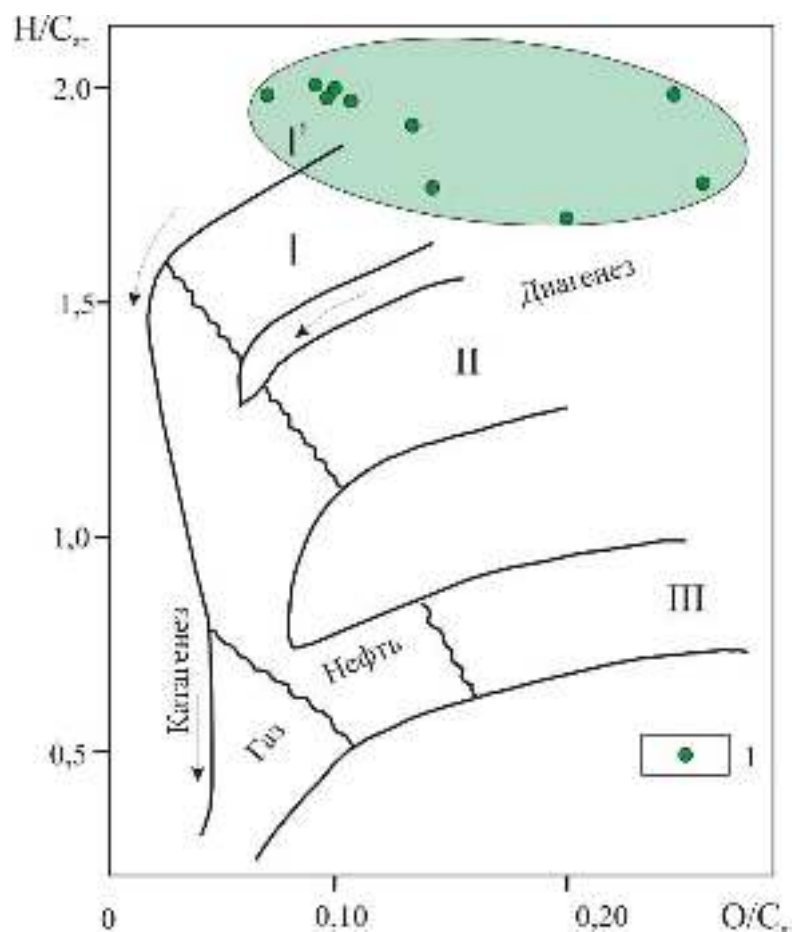


Рисунок 7.9 - Основные поля и эволюционные кривые керогенов (I-III) и II - поле асфальтенов (по Б.Тиссо с изменениями). 1 - данные элементного анализа асфальтенов битумоидов озёрных осадков.

Выполненные исследования позволяют следующим образом представить происхождение и эволюцию асфальтенов [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Конторович, Борисова, 1989а; Конторович, Борисова, 1989б; Борисова, Конторович, 1991; Конторович, Борисова, 1994; Борисова, Конторович, 2008а; Борисова, 2009а, 2019 и др.]. Первоначальная структура асфальтенов образуется в процессе диагенеза - протоасфальтены. Эти геосополимеры не имеют биологических предшественников. Они являются продуктом биохимической и химической деструкции живого вещества с сингенетичной либо последующей осадконакоплением полимеризацией. На диаграмме Ван-Кревелена (H/C_{ar} и O/C_{ar}) по данным элементного анализа асфальтены ОВ на стадии диагенеза располагаются в области

эволюционной кривой керогена типа I, источником образования которого являются археи, бактерии, а также простейшие эукариоты (Рисунок 7.9). Условия, приводящие к образованию керогена типа I, чаще всего реализуются в озёрных обстановках.

Наиболее значительная часть асфальтенов является продуктом разложения керогена. Генерация асфальтенов, по мнению Б.Тиссо и Д. Вельте [Тиссо, Вельте, 1981], приходится на начальные стадии катагенеза – в это время от керогена отщепляются фрагменты с высоким молекулярным весом и высоким содержанием гетероэлементов. Разрушение керогена, вызванное разрывом нестабильных связей, приводит к выделению сходных, но меньших по величине растворимых структур – асфальтенов. Эта стадия предшествует главной фазе образования УВ. На более высоких грациях катагенеза в результате разрыва химических связей происходит образование углеводородов нефти [Tissot, 1984; Борисова, Конторович, 1991; Борисова, 2008б, 2012 и др.]. Таким образом, асфальтены представляют собой промежуточное звено образования нефти из керогена.

Исходя из вышесказанного, становится понятно, почему асфальтены могут быть использованы для установления корреляции между нефтями и материнскими породами [Rubinstein, Spyckerelle, Strausz, 1979; Нус, Беар, Русселл, 1984 и др.], которая справедлива и в случае биodeградированных нефтей [Тиссо, Вельте, 1981; Конторович, Борисова, Меленевский, 1987 и др.]. Такие нефти (состав) можно реконструировать путем пиролиза асфальтенов и использовать полученные данные для корреляций. Кроме того, результаты исследований свидетельствуют, что состав и структура асфальтенов коррелируют, во-первых, с типом керогена, во-вторых, с состоянием термической превращенности ОВ [Конторович, Борисова, Меленевский, 1987; Борисова, 2004; Борисова, Конторович, 2008а; Борисова, 2009а и др.]. Выше по ряду параметров было показано подобие асфальтенов битумоидов и сингенетичных им керогенов (данные по пиролизу, элементному и изотопному составам).

Несомненно, тип будущих битумоидов и нефтей, формируется ещё в диагенезе. В работах [Конторович, Борисова, 1989б; Конторович, Борисова, 1994; Борисова, 2004 и др.] было высказано предположение, что в составе асфальтенов наиболее консервативной, наследуемой, в значительной мере от липидно-липоидного комплекса исходного от ЖВ в виде мономеров, является та их часть, которая представлена углеводородными остатками. Это определяет относительно стабильные концентрации и небольшие коэффициенты вариации таких показателей их состава, как содержание углерода, водорода, изотопный состав углерода, парамагнитные свойства, контролируемые преимущественно строением ароматических ядер молекул. Проведённые автором в диссертационной работе исследования асфальтенов современных осадков подтвердили мнение, что формирование основных структурных черт асфальтенов происходит на стадии диагенеза [Борисова, 2003, 2012]. Он ответственен не только за соотношение между алифатическими и ароматическими структурами асфальтенов, степенью конденсированности их ароматических ядер, но и некоторые элементы макромолекулярной структуры. В процессе этого формирования в поведении гумусового и сапропелевого материала проявляются аналогичные тенденции. Для образования асфальтенов обеих форм ОВ характерны полимерконденсационные превращения (энергичное восстановление остатков организмов в сочетании с процессами диссоциации приводит к битуминизации ОВ [Веселовский, 1951; Борисова, 2019]) (Рисунок 7.10), с той лишь разницей, что для сапропелевого ОВ преимущественно алифатических и алициклических структур, а гумусового – более циклических и ароматических.

Кроме того, поскольку асфальтены – наиболее реакционноспособные компоненты ОВ, геохимическая обстановка накопления и начального преобразования ОВ откладывает свой отпечаток на их структуру и свойства. Но в осадках образуются ещё не собственно асфальтены, а лишь их предшественники – протоасфальтены – соединения менее конденсированные, с более рыхлой структурой (см. таблицы 5.10, 5.11, рисунок 7.10), не имеющие графитоподобную организацию (см. рисунок 5.14), как асфальтены ископаемых осадков, с высоким генерационным

потенциалом (40 – 60%) [Borisova, Fomichev, 2011; Борисова, Конторович, Фоми-
чев, 2010; Борисова, 2017].

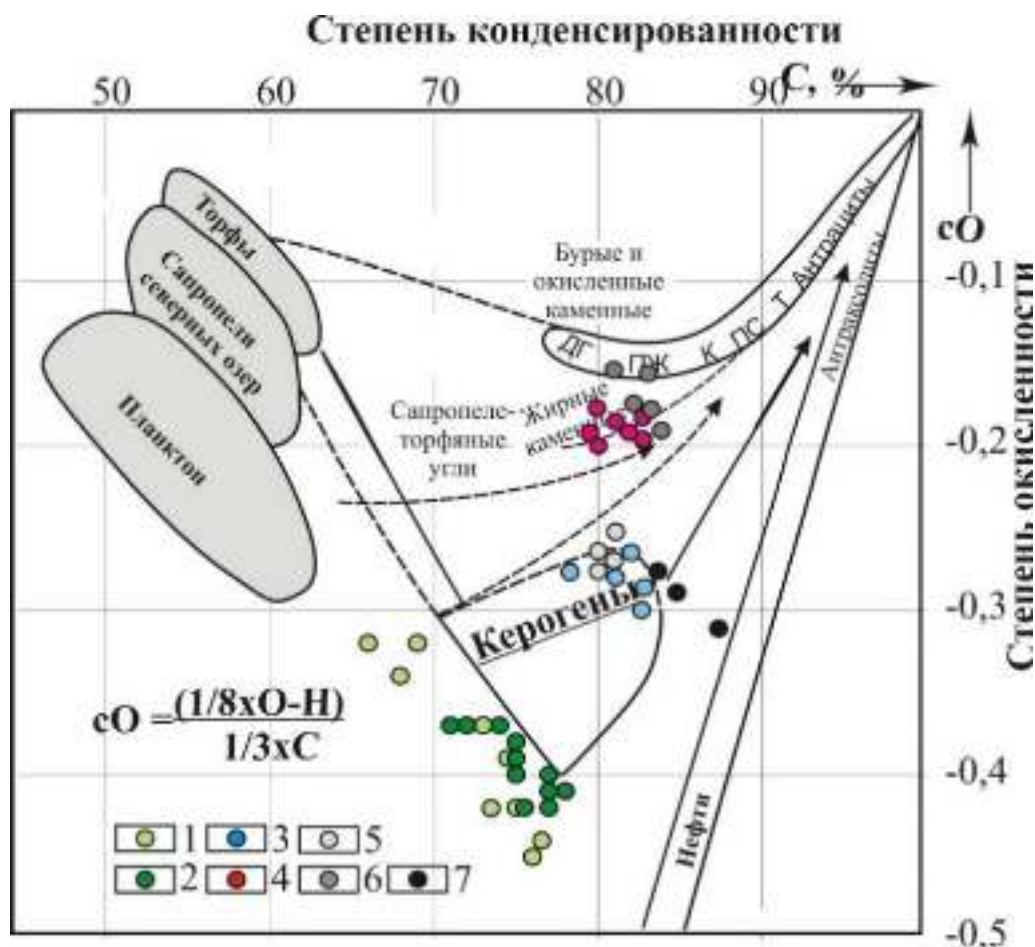


Рисунок 7.10 – Генетические ряды молекулярной ассоциации и окисления в координатах С - cO по В.С. Веселовскому (1951) с изменениями: асфальтены: 1 - озёрных осадков; 2 - торфов; 3 - аквагенного ОВ; 4 - террагенного ОВ; керогены: 5 - аквагенного ОВ; 6 - террагенного ОВ; 7 - асфальтены нефтей.

Среда диагенеза определяет и разброс содержаний гетероэлементов и направленность формирования состава асфальтенов: внедрение серы, преимущественное внедрение кислорода, зарождение и сохранение порфиринов. Было показано, что в современных озёрных отложениях, также, как и в почвах, присутствуют тетрапиррольные пигменты – продукты преобразования хлорофилла (хлорины). В основном они представлены феофетином и феофорбидом (см. рисунок 5.12). Впервые отмеченная Э.М.Галимовым и Л.А.Кодиной [Галимов, Кодина, 1982] эволюция тетрапиррольных соединений получила подтверждение и в диссертационной работе автора: в асфальтенах современных осадков установлены

хлорины и хлориновые комплексы меди, на более поздних стадиях катагенеза ОВ появляются порфирины с Ni и VO (см. рисунок 5.13) [Borisova, 2011a; Борисова, 2017, 2019].

На примере изменения состава и структуры высокомолекулярных соединений битумоидов современных и ископаемых осадков была прослежена эволюция асфальтенов от их зарождения в диагенезе до разрушения и трансформации в кероген в условиях высокого катагенеза. Показано, что особенности состава и структуры гетероциклических компонентов ОВ разных генетических типов предопределены биологическим составом исходного ЖВ и условиями его захоронения ещё в диагенезе и не меняют генотипа на этапах среднего мезокатагенеза.

В мезокатагенезе, как показано автором в работе, независимо от типа РОВ формируются более конденсированные и более ароматичные по структуре асфальтены, они карбонизируются от этапа к этапу преобразованности (см. рисунок 5.16). Фактически в ходе катагенеза состав асфальтенов РОВ претерпевает направленные изменения, подобные тем, которые установлены для дебитуминизированного ОВ соответствующей генетической группы [Конторович, Борисова, 1989а; Конторович, Борисова, 1989б; Борисова, Конторович, 1991; Borisova, 2007]. В них увеличивается концентрация углерода и уменьшается водорода и особенно гетероатомов. Одновременно растёт ароматичность и степень конденсированности арилов, уменьшается роль алкильных и циклоалкильных углеводородных остатков, образующих по отношению к полиароматическому ядру периферию молекулы (глава «Асфальтены РОВ»). Значит, в ходе катагенеза асфальтены являются, подобно керогену, источником новообразующихся УВ молекул, а также, видимо, воды и диоксида углерода.

В конце мезокатагенеза и начале апокатагенеза, начиная с глубины приблизительно 5600 м (что следует из материалов проведённых исследований асфальтенов РОВ Тюменской СГС-6), привычная картина графитизации асфальтенов дополняется высокой степенью окисленности спиртобензольных смол и асфальтогеновых кислот [Конторович и др., 1995в; Конторович и др., 2002; Борисова, 2008б, 2012 и др.]. Кроме того, на глубинах свыше 5600 м Тюменской сверхглубокой

скважины СГ-6 м в результате деструкции асфальтенов происходит формирования спектра новых наиболее устойчивых соединений асфальтенов, смол и полиароматических углеводородов. Деструкция асфальтенов, с одной стороны, по-видимому, приводит к переходу наиболее конденсированной части асфальтенов в нерастворимое состояние и выпадению в породе, а с другой – легкая часть асфальтенов идёт, возможно, на некоторое новообразование УВ. Подобные процессы были описаны также в работе А.Э.Конторовича и И.Д.Поляковой с соавторами [Конторович и др., 1988б] при изучении ОВ Средневилюйской сверхглубокой скважины № 27. Там, однако, с глубины 5300 м асфальтены полностью исчезают.

При проведении исследований катагенетической зональности преобразования смолисто-асфальтеновых компонентов (САК) битумоидов автором показана важная роль смол и асфальтенов в новообразовании УВ и вообще в процессах нефтедогенеза [Борисова, 2008б, 2016 и др.]. Вероятно, в катагенезе источником УВ помимо керогена являются смолы и асфальтены. В мезокатагенезе, где преобразование ОВ протекает стадийно, участие смолисто-асфальтеновых компонентов в общем процессе немаловажно. Отсюда ступенчатость изменения состава САК и, главным образом, асфальтенов в значительной степени связана с различной долей их участия в процессе новообразования или эмиграции УВ. В апокатагенезе, не смотря на общее снижение битуминозности ОВ, имеет место некоторое нарастание количества УВ, по-видимому, за счёт деструкции асфальтенов [Борисова, 2008б]. Действительно, поскольку асфальтены обладают большей термостабильностью по сравнению с керогенами, то по температурной, а, следовательно, и по временной шкале, процесс их крекинга должен запаздывать по отношению к керогену [Борисова, 2016, 2019]. Отсюда следует, что асфальтены возможно могут давать дополнительный вклад в УВ составляющую продуктов крекинга сингенетических с ними керогенов.

Итак, асфальтены формируются в диагенезе – протоасфальтены, которые в катагенезе «созревают». На структуру и состав асфальтенов огромное влияние оказывают состав липидов исходного живого вещества и среда в осадке в диагенезе. Часть асфальтенов образуется в катагенезе за счёт деструкции керогена. На

высоких стадиях преобразованности рассеянного органического вещества происходит деструкция не только керогена, но и деструкция и новообразование смолисто-асфальтеновых компонентов.

Выделено три стадии эволюции асфальтенов: диагенетическая – протоасфальтены, ранне-мезокатагенетическая – 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.

В работе выполнен анализ лишь части аспектов участия асфальтенов в эволюционных и миграционных процессах. Между тем, роль, которую, как показано выше, играют асфальтены в происхождении и миграции нефти и проблемы, возникающие в процессе добычи (при воздействии на нефть с целью снижения ее вязкости в залежи) подтверждают необходимость углубленного исследования состава этих компонентов, которые до самого последнего времени изучались недостаточно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом работы является решение актуальной научной проблемы – выявление роли высокомолекулярных гетероциклических компонентов органического вещества – асфальтенов и смол в нефтидогенезе. 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 ОВ, степени его катагенетической превращенности, выявления генетических связей в ряду «гетероциклические компоненты РОВ – гетероциклические компоненты аквабитумоидов – гетероциклические компоненты нефтей» (Рисунок 1).

Основные выводы работы сводятся к следующему:

1. Автором для решения генетических задач органической геохимии 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 составу углеводородов битумоидов, различаются в зависимости от принадлежности к аквагенному или террагенному типу ОВ. Это позволило разработать геохимические критерии определения типа ОВ, 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

сти 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 специфику изменения гетероциклических компонентов на больших глубинах и наряду с другими исследователями поставить вопрос о массе и составе углеводородов остаточных битумоидов.

Метод анализа	Компонент	Определяемые параметры, соединения	Задачи				
			геохимические фации, среда диagenеза	определение стадии катагенеза OB	определение типа OB	выявление корреляционных связей "материнская порода-нефть"	реконструкция исходного типа нефти
элементный анализ	асфальтены смолы	C H (H/C) _{ат} S N	●	●	●	●	
изотопный анализ	асфальтены смолы	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	●	●	●	●	
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	●	●	●	●	
пиролиз Rock-Eval	асфальтены	УВ-потенциал		●	●	●	
рентгеноструктурный анализ	асфальтены	I _{co2} /I _g		●	●		
газожидкостная хроматография	продукты анапиролиза асфальтенов	нормальные алканы ациклические изопrenoиды стераны гопаны		●	●	●	●
хроматомасс-спектроскопия		трициклические терпаны стераны гопаны ароматические стероиды				●	
УФ-спектроскопия		полициклические ароматические УВ (ПАУ)			●	●	●
низкотемпературная люминисценция		индивидуальные ПАУ			●		

Рисунок 1 - 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.

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 (по изотопному составу углерода, содержанию серы и порфириновых комплексов) 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.

Перспективой 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.

Литература

1. А. С. 1427323 СССР, 4G 01 9/100. Способ определения типа РОВ / А.Э.Конторович, Л.С. Борисова, В.Н. Меленевский. – 4060218/24-25; Заяв. 22.04.86; Оpubл. 30.09.88, БИ № 36. – 27 с.
2. Азанова, Т.А. Изучение природы асфальто-смолистых веществ пород и нефтей нижнемеловых и юрских отложений Широтного Приобья / Т.А. Азанова, Н.А. Андропова, Р.А. Бадрызалова // Тр. Зап.- СибНИГНИ, 1975. – Вып. 98. – С. 102–108 с.
3. Айсберг, Р.Е. Проблемы нефтегазоносности верхнепротерозойских и палеозойских комплексов Белоруси и Сибири / Р.Е. Айзберг, Р.Г.Гарецкий, Н.П.Запивалов и др.- Минск: Белгео, 2003. – 362 с.
4. Андрусевич, В.Е. Типы нефтей как отражение эволюции нафтидогенеза (на примере Западной Сибири) / В.Е. Андрусевич, О.Ф. Стасова // Геология и геофизика. – 1992. – № 8. – С. 21–25.
5. Антипенко, В.Р. Состав и химическая структура нефтяных порфиринов / В.Р.Антипенко, О.В.Серебренникова, В.И.Титов (обзор) // Нефтехимия. – 1979. – Т. 19, №3. – С. 323-332.
6. Антипенко, В.Р. Состав продуктов аналитического пиролиза фракций смол и асфальтенов усинской нефти / В.Р. Антипенко, А.А. Гринько, В.Н. Меленевский // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, № 3. –С. 176-185.
7. Апияфи, С.И. Выбор оптимальных способов борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениями / С.И. Апияфи, М.А. Токарев, М.М. Кабиров // Материалы докл. 2-го Междунар. симпозиума "Наука и технология углеводородных дисперсных систем" – Уфа: Реактив, 2000. – С. 236-237.
8. Арефьев, О.А. Асфальтены – показатели геохимической типизации нефтей / О.А. Арефьев, В.М.Макушина, Ал. А. Петров // Известия АН СССР, серия геол. – 1980. – № 4. – С. 124-130.
9. Архангельская, Р.А. Геохимические особенности смолистых компонентов нефтей и влияние окислительных процессов на их состав / Р.А. Архангельская. Л: ВНИГРИ, 1975. – 25 с.

10. Баженов, В.К. Определение асфальтенов в нефтях методом ЭПР / В.К. Баженов, С.П. Федотов, В.А. Ермолаев // Заводская лаборатория. – 1969. – № 2. – С. 182-183.
11. Баженова, О.К. Роль битуминозных компонентов органического вещества в ранней генерации нефти / О.К. Баженова, О.А. Арефьев // Тез. Докл. третьего Всесоюзного совещания по геохимии углерода. – М., 1991. – С. 95-96.
12. Баженова, Т.К. Учение о нефтегазоматеринских свитах как основа теории нефтегазообразования (онтологический, филогенетический и онтогенетический аспекты) // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2017. – Т.12. – №1. – С.1-20.
13. Бейко, О.А. Химический состав нефтей западной Сибири / О.А. Бейко, А.К. Головкин, Л.В. Горбунова и др. – Новосибирск: Наука, 1988. – 288 с.
14. Белецкая, С.Н. Моделирование и диагностика процессов первичной миграции нефтей: автореф. дис. ... докт. геол.-минерал. наук: 04.00.02 / Белецкая Светлана Николаевна. – Л., 1985. – 45 с.
15. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами – М.: ИЛ., 1963. – 590 с.
16. Белов Р.В. Зональный прогноз нефтегазоносности континентальных отложений нижней-средней юры Нюрольского бассейна (Западная Сибирь) / Р.В. Белов // Геология и геофизика. – 1995. – Т. 36, № 6. – С. 138-144.
17. Белоконь, Т.В. Геохимическая характеристика порфиринов нефтей и битуминозных веществ пород северо-востока Урало-Поволжья в связи с перспективами нефтеносности: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук: 04.00.02 / Белоконь Татьяна Владимировна. – Л., 1979. – 22 с.
18. Белоногов, М.Б. Магнитный резонанс при изучении природных образований / М.Б. Белоногов, А.Г. Богачев, Б.Е. Сободковский, С.Г. Федин. – Л.: Недра, 1987. – 192 с.
19. Биджаков, В.И. Нефтегазоносность верхней части палеозоя юго-востока Западно-Сибирской плиты / В.И. Биджаков, Е.Е. Даненберг, И.А. Иванов, Г.И. Тищенко // Нефтегазоносность Сибири и Дальнего Востока. – Новосибирск:

Наука. СО РАН. – 1981. – С. 116-121.

20. Богомолов, А.И. и др. Состав и свойства березовской нефти Тюменской области / А.И. Богомолов, Н.В. Стригалева, К.И. Панина // Тр. ВНИГРИ. – Л.: Гостоптехиздат, 1956. – Вып. 95: Геологический сборник, № 2. – С. 400-404.

21. Богомолов, А.И. Нефти Сибири // Л., 1958, Геохимический сборник, № 5, с. 44. (Тр. ВНИГРИ, вып. 123).

22. Богородская, Л.И. Кероген. Методы изучения, геохимическая интерпретация / Л.И. Богородская, А.Э. Конторович, А.И. Ларичев. Новосибирск: Филиал «Гео», 2005. – 255 с.

23. Борисова, Л.С. Асфальтены – наследники генетического кода керогена. // Геология нефти и газа. – 2016. - № 6. – С. 75-78.

24. Борисова, Л.С. Введение в геохимию высокомолекулярных компонентов нефти / Л.С. Борисова – Новосибирск: НГУ, 2012. – 90 с.

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

26. Борисова, Л.С. Геохимические особенности распределения асфальтеновых компонентов среднеюрских нефтей Западной Сибири / Л.С. Борисова // Материалы междунар. науч. конф. Гео-Сибирь-2015. – CD. С. 5-12.

27. 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: Сб. докл. межд. конф. – СПб: ВНИГРИ, 2008б. – С. 93-98.

28. Борисова, Л.С. Геохимические особенности состава и структуры гетероциклических компонентов битумоидов органического вещества современных осадков / Л.С. Борисова, А.Э. Конторович, А.С. Фомичев // Успехи органической геохимии: Сб. докл. всеросс. конф. – Новосибирск: ОИТ ИНГГ СО РАН, 2010г. – С. 60-63.

29. Борисова, Л.С. Геохимические особенности состава и структуры смолистых компонентов нефтей Западной Сибири / Л.С. Борисова // Геология нефти и газа. – 2014. – № 1. – С. 118-126.
30. Борисова, Л.С. Геохимические особенности состава и структуры смол нефтей Западной Сибири / Л.С. Борисова, А.Э. Конторович // Успехи органической геохимии: Сб. Докл. Всеросс. конф. – Новосибирск: ОИТ ИНГГ СО РАН, 2010в. – С. 52-55.
31. Борисова, Л.С. Геохимия асфальтенов нефтей Западной Сибири / Л.С. Борисова // Геология нефти и газа. – 2009а. – № 1. – С. 76-80.
32. Борисова, Л.С. Геохимия асфальтенов сидикахитов и нефтей Западной Сибири: автореф. дис. ... канд. г.-м. наук: 04.00.17 и 04.00.02 / Борисова Любовь Сергеевна. – Новосибирск: СНИИГГиМС, 1989. – 19 с.
33. Борисова, Л.С. Геохимия высокомолекулярных гетероциклических компонентов нефтей и рассеянного органического вещества Западной Сибири / Л.С. Борисова // Успехи органической геохимии: Сб. Докл. Всеросс. конф. – Новосибирск: ОИТ ИНГГ СО РАН, 2010б – С. 48-51.
34. Борисова, Л.С. Геохимия смол рассеянного органического вещества и нефтей Западной Сибири / Л.С. Борисова, А.Э. Конторович // Докл. РАН. – 2008а. – Т. 420, № 3. – С. 1-3.
35. 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.
36. Борисова, Л.С. Гетероциклические компоненты рассеянного органического вещества и нефтей Западной Сибири / Л.С. Борисова // Геология и геофизика. – 2004. – Т.45, № 7. – С. 884-894.
37. Борисова, Л.С. Изучение асфальтенов нефтей Западно-Сибирской плиты методом рентгеноструктурного анализа / Л.С. Борисова // Органическая геохимия мезозойских и палеозойских отложений Сибири: Тр. СНИИГГиМС. – Новосибирск, 1981. – С. 71-78.
38. Борисова, Л.С.Metallokomplekсы высокомолекулярных соединений

современных и ископаемых осадков / Л.С. Борисова, Ю.Г. Гладкий, М.М. Губина М.М. // Современные методы определения металлов в нефтях, битумах и продуктах их переработки. – Ленинград, 1991. – С. 54-56.

39. 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.

40. Борисова, Л.С. Особенности макромолекулярной структуры асфальтенов битумоидов органического вещества пород Западной Сибири // Материалы междунар. конф. Томск, 2009б. – С. 124-128.

41. Борисова, Л.С. Происхождение асфальтенов и основные тенденции эволюции их состава в литогенезе / Борисова Л.С. // Петролеомика. – 2019. – № 10. – С. 1118-1123.

42. Борисова, Л.С. Пространственные закономерности изменения содержания смол в нефтях из мезозойских залежей Западной Сибири / Л.С. Борисова, Е.А. Фурсенко, К.В. Долженко // Мат-лы Междунар. науч. конф. Гео-Сибирь-2018. - CD.

43. Борисова, Л.С. Распределение V^{4+} в асфальтенах нефтепроизводящих пород и нефтей Западной Сибири / Л.С. Борисова, Л.Г. Гишинская, В.П. Данилова и др. // Органическая геохимия нефтепроизводящих пород Западной Сибири: тез. докл. науч. совещания / ИНГГ СО РАН. – Новосибирск, 1999. – С. 147-149.

44. Борисова, Л.С. Региональные закономерности изменения физико-химических свойств нефтей нижнего мела / Л.С. Борисова, Д.В. Косяков, В.О. Красавчиков и др. // Геология нефти и газа. – 2011. – №5. – С. 56-63.

45. Борисова, Л.С. Состав и структура асфальтенов битумоидов угленосных толщ / Л.С. Борисова // Геохимические критерии формирования зон нефтегазоаккумуляции в платформенных областях Сибири: Тр. СНИИГГиМС. – Новосибирск, 1986. – С. 98-104.

46. Борисова, Л.С. Сравнительный анализ геохимических показателей по составу асфальтенов и насыщенных углеводородов разнотипных нефтей Западной

Сибири /Л.С. Борисова, Е.А. Фурсенко // Тезисы междунар. конф. – Томск: ИХН СО РАН, 2018. – С. 686.

47. Борисова, Л.С. Эволюция гетероциклических соединений рассеянного органического вещества в диагенезе // Материалы междунар. конф. Томск: Институт оптики атмосферы, 2003. – С. 17-20.

48. Ботнева, Т.А. Генетические основы классификации нефтей / Т.А. Ботнева – М.: Недра, 1987. – 195 с.

49. Ботнева, Т.А. О генезисе высококипящих фракций нефти в свете изотопных исследований углерода / Т.А. Ботнева // Геология нефти и газа. – 1970. – №3. – С. 44-47.

50. Ботнева, Т.А. Применение ИК-спектрометрии при геохимических исследованиях нефтей / Т.А. Ботнева, Н.С. Шулова, Э.М. Грайзер // Тр. ВНИГНИ. – М., 1977. – Вып. 122. – С. 16.

51. Ботнева, Т.А. Цикличность процессов нефтегазообразования / Т.А. Ботнева. – М.: Недра, 1972. – 144 с.

52. Бронфин, И.Б. Исследование структуры смолисто-асфальтовых веществ методами ИК- и ЯМР-спектроскопии / И.Б. Бронфин // Тр. СоюздорНИИ. – 1971. – Вып. 49. – С. 69-71.

53. Будников, В.И. Зависимость состава нефтей от степени постдиагенетического изменения пород и метаморфизма углей / В.И. Будников, А.Э. Конторович // Геология нефти и газа. – 1965. – № 8. – С. 36-42.

54. Буркова, В.Н. Состав ванадилпорфиринов нефтей ряда месторождений Сургутского нефтяного района Западной Сибири / В.Н. Буркова, В.К. Можелина, Г.А. Романенко и др. // Нефтехимия, 1985. – Т. 25, № 2. – С. 260-263.

55. Бушнев, Д.А. Сопоставление органического вещества средневожских горючих сланцев Восточно-Европейской платформы и баженовской свиты по молекулярным и изотопным данным / Д.А. Бушнев, Н.С. Бурдельная, И.В. Гончаров, В.В. Самойленко, М.А. Веклич // Докл. РАН – 2018. – Т.480, №2. – С. 195-199.

56. Вассоевич, Н.Б. Изменение нефтей в земной коре / Н.Б. Вассоевич,

Амосов Г.А. // Геологический сборник НИТО нефтяников ВНИГРИ. – Вып. 2. – 1953. – С. 25-29.

57. Вассоевич, Н.Б. Молекулярная биогеохимия и генезис горючих ископаемых / Н.Б. Вассоевич, А.Н. Гусева, И.Е. Лейфман // Седикахиты на разных этапах литогенеза. – М.: Наука, 1982. – С. 16-18.

58. Вассоевич, Н.Б. О зависимости свойств гипергенно измененных нефтей от их запасов в залежах / Н.Б. Вассоевич, Г.В. Нейман // Геология нефти и газа. – 1964. – № 7. – С. 24-28.

59. Вассоевич, Н.Б. Образование нефти в терригенных отложениях (на примере чокракско-караганских слоёв Терского передового прогиба) / Н.Б. Вассоевич // Труды ВНИГРИ. – Л., 1958. – Вып. 128: Вопросы образования нефти. – С. 9-22.

60. Вассоевич, Н.Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти (исторический обзор и современное состояние) / Н.Б. Вассоевич // Изв. АН СССР. Сер. Геол. – 1967. – № 11. – С. 135-156.

61. Вдовыкин, Г.П. Свободные радикалы в нефтях Северо-Западного Предкавказья / Г.П. Вдовыкин, Ю.Н. Дубов, И.И. Маров // Геохимия. – 1967. – № 7. – 861-866.

62. Веселовский, В.С. Испытание горючих ископаемых. / В.С. Веселовский – М.: Гос. из-во геологической лит. – 1951. – 332 с.

63. Витерспун, П. А. Асфальтовые компоненты нефти. / П. А. Витерспун, Р.С. Виннифорд. – М.: Недра, 1970. – 280 с.

64. Воробьева, Н.С. Биометки нефтей Западной Сибири / Н.С. Воробьева, З.К. Земскова, В.Г. Пунанов и др. // Нефтехимия. – 1992. – Т.32, № 5. – С. 405-420.

65. Вышемирский, В.С. Миграция рассеянных битумов / В.С. Вышемирский, А.Э. Конторович, А.А. Трофимук // Труды ИГГ СО РАН. – Новосибирск: Наука, 1973. – Вып. 142. – 167 с.

66. Вышемирский, В.С. Нефтегазоносность палеозоя юго-востока Западно-Сибирской плиты / В.С. Вышемирский, Н.П. Запывалов // Нефтегазоносность Сибири и Дальнего Востока. – Новосибирск: Наука, 1981. – С. 90-104.

67. Габинет, Л.М. Геохимические критерии прогноза качества нефтей Днепровско-Донецкой впадины по смолисто-асфальтовым компонентам: автореф. дис. ... канд. геол.- мин. наук: 04.00.13 / Габинет Любовь Мартыновна. – М., 1981. – 22 с.
68. Габинет, М.П. Катагенетическая зональность и распределение залежей нефти и газа на больших глубинах в отложениях Предкарпатского прогиба и палеозоя Днепровско-Донецкой впадины / М.П. Габинет, Л.М. Габинет // Условия нефтеобразования на больших глубинах. – М.: Наука, 1988. – С. 121-126.
69. Галимов, Р.А. Взаимосвязь осерненности нефтей и природных битумов Татарстана с содержанием ванадия, никеля и их порфириновых комплексов / Р.А., Галимов М.Р. Якубов, Г.В. Романов // Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов. – Нижнекамск: ИПЦ, 1999. – С. 77-80.
70. Галимов, Р.А. Определение содержания никельпорфиринов в нефтях / Р.А. Галимов, Л.Б. Кривоножкина, В.В. Абушаева // Геохимия. – 1990. – № 10. – С. 1510-1512.
71. Галимов, Э.М. Изотопный метод диагностики/ Э.М. Галимов, М.Г. Фрик // Геохимия. – 1985. – № 10. – С. 1474-1485.
72. Галимов, Э.М. Исследование органического вещества и газов в осадочных толщах дна Мирового океана / Э.М. Галимов, Л.А. Кодина – М.: Наука, 1982. – 288 с.
73. Ганеева, Ю.М. «Фазообразование в нефтяных дисперсных системах: парафиновые кристаллиты и ассоциативные асфальтеновые агрегаты, влияние на свойства нефтяных систем» VIII Международная конференция «Химия нефти и газа» – Томск, 2012, с. 33-36.
74. Ганеева, Ю.М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на состав нефтяных систем / Ю.М. Ганеева, Т.Н., Юсупова, Г.В. Романов // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 10. – С. 1035-1050.
75. Гарифьянов, Н.С. Парамагнитный резонанс в антрацитах и других содержащих углерод веществах / Н.С. Гарифьянов, Б.М. Козырев // Ж. exper. и теорет. физики. – 1956. – № 30. – С. 272-277.

76. Геология и нефтеносность Западно-Сибирской низменности / под ред. Д.В. Дробышева, В.П. Казаринова // Тр. ВНИГРИ. – Л.: Гостоптехиздат, 1958. – Вып. 114. – 274 с.
77. Геология нефти и газа Сибирской платформы / под ред. Конторовича А.Э., Суркова В.С., Трофимука А.А. – М.: Недра. – 1981. – 552 с.
78. Геохимия юрских и меловых отложений Западно-Сибирской низменности: сб. ст. / под ред. Конторовича А.Э. – М.: Недра, 1971. – 251с.
79. Гишинская, Л.Г. Спектры ЭПР комплексов V (IV) и структура нефтяных порфиринов / Л.Г. Гишинская // Журнал структурной химии. – 2008. – Т. 49, № 2. – С. 259-268.
80. 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.
81. Глебовская, Е.А. Катагенез органического вещества и нефтеобразование (по данным инфракрасной спектроскопии и лабораторного моделирования): автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук: 04.00.02 / Глебовская Екатерина Александровна. – Л., 1979. – 36 с.
82. Глебовская, Е.А. Некоторые геохимические вопросы генезиса нефти / Е.А Глебовская // Геохимический сборник. – Л.: Гостоптехиздат. – 1958. – №5. – С. 21-25.
83. Глебовская, Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии / Е.А. Глебовская. – Л.: Недра, 1971. – 140 с.
84. Глебовская, Е.А. Применение метода инфракрасных спектров поглощения в исследованиях геохимии нефтей / Е.А. Глебовская – Л.: Гостоптехиздат. – 1956. – Вып. 93. – С. 58-87.
85. Глущенко, Г.М. Термический анализ твердых топлив / Г.М. Глущенко. – М.: Металлургия, 1968. – 205 с.
86. Головкин, А.К. Закономерности в структурно-групповом составе высоко-

комолекулярных гетероатомных компонентов нефтей / А.К. Головкин, Л.В. Горбунова, В.Ф. Камьянов // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51, № 3. – С. 364-374.

87. Голубина, О.А. Состав продуктов гидротермального превращения природного асфальтита: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13 / Голубина Ольга Александровна. – Томск: ИХН СО РАН, 2006. – 20 с.

88. Гончаров, И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири / И.В. Гончаров. – М.: Недра, 1987. – 181 с.

89. Гончаров, И.В. Некоторые закономерности в составе асфальтенов и смол нефтей Западной Сибири / И.В. Гончаров, Т.А. Бабичева, А.Н. Бодак и др. // Нефтехимия. – 1985. – Т. XXV. – № 3. – С. 333-343.

90. Горбунова, Л.В. Закономерности в составе и строении смолистых компонентов нефтей Западной Сибири: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13 / Горбунова Людмила Владимировна. – Томск: ИХН СО АН, 1990. – 20 с.

91. Гордадзе, Г.Н. Исследование углеводородного состава продуктов термолитиза асфальтенов товарной смеси Западно-Сибирских нефтей / Г.Н. Гордадзе, Ал.А. Петров // Геология нефти и газа. – 1986. – №3. – С. 33-36.

92. Гордадзе, Г.Н. Особенности распределения углеводородов-биомаркеров в продуктах термолитиза асфальтенов разного фракционного состава (на примере нефтей карбонатных отложений месторождений республики Татарстан) / Г.Н. Гордадзе, М.В. Гируц, В.Н. Кошелев, Т.Н. Юсупова // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55, №1. – С. 25-34.

93. Гордадзе, Г.Н. Термолитиз органического вещества в нефтепоисковой геохимии / Г.Н. Гордадзе. – М.: ИГиРГИ, 2002. – 336 с.

94. Григорьева, Г.Ф. Геохимическая характеристика нефтей и рассеянного органического вещества юрских и нижнемеловых отложений Сургутского свода / Г.Ф. Григорьева, А.В. Рыльков, Л.Е. Свинтицких и др. // Геохимия нефтей и битумов верхнеюрских и нижнемеловых отложений Тюменской области. – Тюмень: ЗапСибНИГНИ, 1970. – С. 58-143.

95. Гринько, А.А. Ароматические серосодержащие структурные фрагменты смол и асфальтенов тяжелого углеводородного сырья / А.А. Гринько,

Р.С.Мин, Т.А.Сагаченко, А.К.Головко // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 4. - С. 249.

96. Губина, М.М. Металлокомплексы современных осадков Западно-Сибирской плиты / М.М. Губина // Органическая геохимия нефтепроизводящих пород Западной Сибири. Новосибирск: СО РАН. – 1999. – С. 144-146.

97. Гулая, Е.В. Металлопорфирины, перилены и алифатические углеводороды в нефтях и рассеянном органическом веществе пород средней юры Западной Сибири: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 25.00.09 / Гулая Елена Владимировна. – Томск: ИХН СО АН, 2002. – 24 с.

98. Гурари, Ф.Г. Клиноформы – особый тип литостратонов / Ф.Г. Гурари // Геология и геофизика. – 1994. – № 4. – С. 19-26.

99. Гурари, Ф.Г. Геология и нефтегазоносность Западно-Сибирской низменности – новой нефтяной базы СССР / Ф.Г. Гурари, Н.Н. Ростовцев, А.А. Трофимук и др. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 201 с.

100. Гурари, Ф.Г. Геология и перспективы нефтегазоносности Обь-Иртышского междуречья / Ф.Г. Гурари. – Л.: Гостоптехиздат, 1959. – 174 с.

101. Гурари, Ф.Г. Закономерности изменения состава мезозойских нефтей Западно-Сибирской низменности / Ф.Г. Гурари, Н.П. Запывалов, А.Э. Конторович и др. // Геология нефти и газа. – 1964_а – № 12. – С. 23-26.

102. Гурари, Ф.Г. Методика оценки перспектив нефтегазоносности крупных территорий / Ф.Г. Гурари, А.Э. Конторович // Геология и нефтегазоносность юго-востока Западно-Сибирской плиты: сб. науч. тр. СНИИГГИМС. – Новосибирск, 1967. – С. 78–82.

103. Гурари, Ф.Г. Нефтегазоносность отложений платформенного чехла. Характеристика нефтегазосодержащих толщ / Ф.Г. Гурари, Н.П. Запывалов, И.И. Нестеров // Геология СССР. Т. 44. Западно-Сибирская низменность, ч. II, гл. II. – М.: Недра, 1964_б – С. 87-147.

104. Гурари, Ф.Г. О поисках нефти в северных районах Западно-Сибирской провинции / Ф.Г. Гурари, Ю.Г. Зимин, А.А. Трофимук // Геология нефти и газа. – 1971. – № 12. – С. 6–10.

105. Гурари, Ф.Г. Палеогеография Сибири в лейасе / Ф.Г. Гурари, В.П. Девятов, А.М. Казаков // Геология и нефтегазоносность нижних горизонтов чехла Западно-Сибирской плиты: сб. науч. тр. СНИИГГИМС. – Новосибирск, 1990. – С. 9–18.
106. Гурари, Ф.Г. Условия формирования и методика поисков залежей нефти в аргиллитах баженовской свиты / Ф.Г. Гурари, Э.Я. Вайц, В.И. Москвин и др. – М.: Недра, 1988. – 199 с.
107. Гусева, А.Н. Исследование структуры асфальтеновых веществ современных осадков методом рентгеноструктурного анализа / А.Н. Гусева, Т.Г. Чернова // Вопросы геологии, геохимии и геофизики при поисках месторождений полезных ископаемых и инженерно-геологических изысканиях. – М.: МГУ. – 1974. – С. 113–120.
108. Гусева, А.Н. К биогеохимии липидов, липоидов и родственных полимерных соединений / А.Н. Гусева, И.Е. Лейфман, Н.Б. Вассоевич // Исследование органического вещества современных и ископаемых осадков. – М., 1976. – С. 15–26.
109. Данилова, В.П. Рациональный комплекс методов анализа водорастворенного органического вещества / В.П. Данилова, А.Э. Конторович // Рассеянное органическое вещество горных пород и методы его изучения. – Новосибирск: Наука, 1977. – С. 108-119.
110. Данильян, Т.Д. Надмолекулярные образования асфальтенов в нефтяных дисперсных системах / Т.Д. Данильян, Ф.Г. Унгер, О.В. Рогачева и др. // Нефть и газ. – 1986. – №4. – С. 43–47.
111. Дахнова, М. В. Геохимические методы в решении задач, связанных с освоением залежей нефти в баженовской свите на западе Широкого Приобья / М.В. Дахнова [и др.] // Геология нефти и газа. – 2007. – №6. – С. 39-43.
112. Диковский, А.А. О состоянии выполнении программы исследования Тюменской сверхглубокой скважины / А.А. Диковский, А.В. Седых // Тюменская сверхглубокая скважина (интервал 0-7502 м). Результаты бурения и исследования: КамНИИКИГС, – Пермь, 1996. – С. 63–69.

113. Добрянский, А.Ф. Геохимия нефти / А.Ф. Добрянский. – Л.: Гостоптехиздат, 1948. – 477 с.
114. Дробот, Д.И. Состав и структура спиртобензольных смол вендских нефтей Ярактинского нефтяного месторождения по данным ИКС и рентгеноструктурного анализа. / Д.И. Дробот, С.П. Макаренко, Р.Н. Преснова и др. // Исследования в области твердого тела. – Иркутск, 1973. – Вып. 1. – С. 34-37.
115. Дубовик, В.И. Количественный метод рентгеноструктурного анализа концентратов рассеянного органического вещества / В.И. Дубовик, О.П. Четверикова // Геохимический сборник: Тр. ВНИГНИ. – Л., 1976. – Вып. 196. – № 11. – С. 5-17.
116. Егорова, Л.И. Строение триас-нижнеюрских отложений Томской области Л.И. Егорова, Г.И. Тищенко // Геология и нефтегазоносность нижних горизонтов чехла Западно-Сибирской плиты: СНИИГГиМС. – Новосибирск, 1990. – С. 18-27.
117. Егорова, Л.И. Строение углеводородных залежей нижнеюрских отложений юго-востока Западно-Сибирской плиты / Л.И. Егорова // Геология и нефтегазоносность триас-среднеюрских отложений Западно-Сибирской плиты: СНИИГГиМС. – Новосибирск, 1991. – С. 8-19.
118. Елисеев, Е.С. Сравнительное изучение структуры асфальтенов нефтей различных месторождений / Е.С. Елисеев, Ю.Г. Кряжев, В.Ф. Камьянов и др. // Молекулярная структура углеводородов и гетероатомных соединений нефти седиментитов. – М.: МГУ, 1978. – С. 19.
119. Ермаков, В.И. Особенности формирования сеноманских газонефтяных залежей на месторождениях севера Западной Сибири / В.И. Ермаков, Н.Х. Кулахметов, Н.Н. Немченко и др. // Докл. РАН. – 1972. – Т.206, № 3. – С. 713-715.
120. Ермаков, В.И. Тепловое поле и нефтегазоносность молодых плит СССР / В.И. Ермаков, В.А. Скоробогатов. – М.: Недра, 1986. – 222 с.
121. Ермакова, В.М. Изучение структурных изменений компонентов хлороформенного битумоида в процессе катагенеза для задач нефтепоисковой геологии / В.М. Ермакова // Экспресс-информация. – 1980. – Вып 1. – С. 5-13

122. Ермилов, О.М. Особенности геологического строения и разработки уникальных залежей газа Крайнего Севера Западной Сибири/ О.М. Ермилов, Ю.Н. Карогодин, А.Э. Конторович и др. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 141 с.
123. Ехлаков, Ю.А. Триасовые и юрские отложения в разрезе Тюменской сверхглубокой скважины / Ю.А. Ехлаков, А.Н. Угрюмов // Тюменская сверхглубокая скважина (интервал 0-7502 м). Результаты бурения и исследования. – Пермь: КамНИИКИГС, 1996. – С. 79–94.
124. Занин, Ю.Н. О двух вещественно-генетических типах черных сланцев баженовской свиты/ Ю.Н. Занин [и др.] // Докл. РАН. – 1999. – Т. 368, № 1. – С. 91-94.
125. Запивалов, Н.П. Геохимическая характеристика палеозойских и мезозойских нефтей юга Западной Сибири / Н.П. Запивалов, Т.А. Ботнева, Р.Г. Панкина и др. // Геология нефти и газа. – 1980. – №9. – С. 8–14.
126. Запивалов, Н.П. Свойства мезозойских нефтей Западно-Сибирской низменности / Н.П. Запивалов, К.А. Шпильман // Вестник ЗСГУ и НТГУ. – Томск: ТГУ, 1963. – № 3. – С. 22-33.
127. Иванов, И.А. Нефтегазоносность палеозоя Томской области / И.А. Иванов, Г.П. Худорожков, Н.В. Коптяев // Новые данные по геологии и полезным ископаемым Западной Сибири. – Томск: ТГУ, 1975. – С. 46-62.
128. Иванова, В.Н. Термический анализ минералов и горных пород / В.Н. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина и др. – Л.: Недра, 1974. – 106 с.
129. Иогансен, А.Б. Структурно-групповой анализ по инфракрасным спектрам поглощения. Определение метильных групп в насыщенных углеводородах и алкилбензолах / А.Б. Иогансен, Э.В. Броун // Органический анализ. М.: АН СССР, 1963. – С. 367-375.
130. Казаринов, В.П. Мезозойские и кайнозойские отложения Западной Сибири/ В.П. Казаринов. – М.: Гостоптехиздат, 1958. – 324 с.
131. Камьянов, В.Ф. Высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефтей: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.13 / Камьянов Вячеслав Федорович. – М.: ВНИИНП, 1992. – 50 с.

132. Камьянов, В.Ф. и др. Гетероатомные компоненты нефтей / В.Ф. Камьянов, Р.С. Аксенов, В.И. Титов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 237 с.
133. Камьянов, В.Ф. и др. Исследование структуры нефтяных асфальтенов и продуктов их озонолиза / В.Ф. Камьянов, В.С. Елисеев, Ю.Г. Кряжев и др. // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18, №1. – С. 138-143.
134. Камьянов, В.Ф. Исследование в области химии высокомолекулярных соединений нефти / В.Ф. Камьянов // Проблемы и достижения в исследовании нефти. – Томск: ИХН СО РАН, 1990. – С. 65-99.
135. Карогодин, Ю.Н. Приобская нефтеносная зона Западной Сибири: системно-литмологический аспект / Ю.Н. Карогодин [и др.] – Новосибирск: СО РАН, НИЦ ОИГГИМ, 1996. – 265 с.
136. Карцев, А.А. Основы геохимии нефти и газа / А.А. Карцев. – М.: Недра, 1969. – 269 с.
137. Катц, Б.Дж. Нефтематеринские породы озёрных систем – является ли формация Грин Ривер подходящим эталоном? / Б.Дж. Катц // Геология и геофизика. – 1995. – Т. 36, № 6. – С. 29-44.
138. Кашаев, Р.С. Исследование структуры смолисто-асфальтеновых компонентов нефтей методом импульсного ядерного магнитного резонанса / Р.С. Кашаев // Нефтехимия. – 2000. – Т. 40, № 4 – С. 266-270.
139. Каширцев, В.А. Молекулы-биомаркеры в ископаемом органическом веществе и нафтидах докембрийских и фанерозойских пород Сибири / В.А. Каширцев, В.П. Данилова, Е. А. Костырева и др. – СПб.: ВНИГРИ, 2009. – 108 с.
140. Каширцев, В.А. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы / В.А. Каширцев. – Якутск: ЯФ Изд-во СО РАН, 2003. – 158 с.
141. Каширцев, В.А. Углеводороды, окклюдированные асфальтенами // Геология и геофизика. – 2018. – Т. 59, № 8. – С. 1211-1219.
142. Каюкова, Г.П. Перегруппированные стераны в нефтях / Г.П. Каюкова, С.Д. Пустыльникова, Н.Н. Абрютина и др. // Нефтехимия. – 1981–Т. XXI, № 5. – С. 643-650.
143. Колганова, М.М. К методике определения порфиринов в битумоидах

и нефтях М.М. Колганова // Материалы по литологии и геохимии нефтегазоносных бассейнов Сибири: СНИИГГиМС. – Новосибирск, 1968. – С. 139-196.

144. Колганова, М.М. Некоторые черты геохимии ванадия и никеля в осадочных породах и нефтях / М.М. Колганова, А.Э. Конторович // Геология нефтегазоносных районов Западно-Сибирской низменности: СНИИГГиМС. – 1966. – С. 184-197.

145. Колганова, М.М. Распределение и преобразование битумоидов в нижнесреднеюрских отложениях Западно-Сибирской плиты / М.М. Колганова, А.С. Фомичев, Н.Т. Юдина // Геология и геофизика. – 1989. – № 3. – С. 41-49.

146. Конторович, А.Э. «Холодная» и ультразвуковая экстракция битумоидов из пород / А.Э. Конторович, Б.Г. Винокур // СНИИГГиМС. – Новосибирск, 1967б. – Вып. 46: Вопросы литологии и геохимии Сибири. – С. 195-207.

147. Конторович, А.Э. Анаэробное преобразование органического вещества в древних морских осадках / А.Э. Конторович, Л.И. Богородская, Н.В. Мельников // Изв. АН СССР. Сер. Геол. – 1974_б – № 9. – С. 112-123.

148. Конторович, А.Э. Асфальтены аквагенного рассеянного органического вещества Западной Сибири / А.Э. Конторович, Л.С. Борисова // Геология и геофизика. – 1989а – № 3. – С. 28-36.

149. Конторович, А.Э. Геологические условия нефтегазоносности верхней части палеозойского разреза Западной Сибири (на примере Межовского срединного массива) / А.Э. Конторович, И.А. Иванов, А.Е. Ковешников и др. // Теоретические и региональные проблемы геологии нефти и газа – Новосибирск: Наука, 1991а. – С. 152-171.

150. Конторович, А.Э. Геология и условия формирования гигантской Талинской зоны газонефтенакопления в континентальных отложениях нижней юры / А.Э. Конторович, В.Е. Андрусевич, С.А. Афанасьев и др. // Геология и геофизика. – 1995. – Т. 36, № 6. – С. 5-28.

151. Конторович, А.Э. Геология нефти и газа Западной Сибири / А.Э. Конторович, И.И. Нестеров, Ф.К. Салманов и др. – М.: Недра, 1975. – 679 с.

152. Конторович, А.Э. Геолого-геохимические критерии прогноза нефтегазоносности нижнеюрских аллювиально-озёрных отложений Западно-Сибирского бассейна / А.Э. Конторович В.П. Данилова, Л.И. Егорова и др. // Докл. РАН. – 1998г. – Т. 358, № 6. – С. 799-802.

153. Конторович, А.Э. Геолого-геохимические предпосылки нефтегазоносности кембрия и верхнего протерозоя западной окраины Сибирской платформы (левобережье Енисея) / А.Э. Конторович, А.С. Ефимов, В.А. Кринин и др. // Геология и геофизика – 2000. – Т. 41, № 12. – С. 1615-1636.

154. Конторович, А.Э. Геохимические критерии нефтегазоносности мезозойских отложений юго-востока Западной Сибири (по результатам бурения скважин Восток-1,3,4) / А.Э. Конторович, Е.А. Костырева, В.Н. Меленевский и др. // Геология нефти и газа. – 2009а. – № 1. – С. 4-12.

155. Конторович, А.Э. Геохимические критерии прогноза нефтегазоносности палеозойских отложений юго-востока Западно-Сибирской плиты / А.Э.Конторович, И.А. Олли, В.И.Биджаков и др. // Перспективы нефтегазоносности юго-востока Западной Сибири. – Новосибирск, 1980. – С. 4-24.

156. Конторович, А.Э. Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности / А.Э. Конторович // СНИИГГиМС. – М.: Недра, 1976. – 250 с.

157. Конторович, А.Э. Геохимические методы оценки перспектив крупных территорий в отношении нефтегазоносности / А.Э. Конторович // Геологическое строение и полезные ископаемые Сибири. М.: Недра, 1970. – 316 с.

158. Конторович, А.Э. Геохимия асфальтенов рассеянного органического вещества угленосных толщ / А.Э. Конторович, Л.С. Борисова // Геология и геофизика. – 1989б. – № 5. – С. 3-10.

159. Конторович, А.Э. Геохимия асфальтеновых компонентов и насыщенных углеводородов малых и асфальтов в докембрийских и нижнекембрийских резервуарах Непско-Ботуобинской антеклизы / А.Э. Конторович, Л.С. Борисова, И.Д. Тимошина, А.И. Ларичев, В.И. Чеканов // Успехи органической геохимии: Сб. Докл. Всеросс. конф. – Новосибирск: ОИТ ИНГГ СО РАН, 2010а – С. 56-59.

160. Конторович, А.Э. Геохимия битумоидов в подземных водах Западно-

Сибирского нефтегазоносного бассейна / А.Э. Конторович, В.П. Данилова, А.С. Фомичев // Геохимические критерии перспектив нефтегазоносности мезозойских и палеозойских отложений Сибири. – Новосибирск: СНИИГГиМС, 1976. – С. 5-25.

161. Конторович, А.Э. Геохимия верхнеюрских и неокомских нефтей Среднего Приобья / А.Э. Конторович, Л.С. Борисова, В.П. Данилова // Современные проблемы геологии нефти и газа. – М: Научный мир, 2001. – С. 120-124.

162. Конторович, А.Э. Геохимия и генезис палеозойских нефтей Западной Сибири / А.Э. Конторович, В.П. Данилова, Е.А. Костырева, О.Ф. Стасова // Геохимия. – 1998в. – №1. – С. 3-17.

163. Конторович, А.Э. Геохимия юрских и нижнемеловых отложений Западно-Сибирской низменности в связи с их нефтегазоносностью: автореф. дис. ... канд. геол.- мин. наук: 04.00.17 / Конторович Алексей Эмильевич. – Новосибирск: СНИИГГиМС, 1964. – 20 с.

164. Конторович, А.Э. Геохимия юрских и палеозойских нефтей юго-восточных районов Западно-Сибирской плиты и их генезис / А.Э. Конторович, О.Ф. Стасова // Проблемы геологии и нефтегазоносности доюрских отложений Западно-Сибирской плиты. – Новосибирск: СНИИГГиМС, 1977. – С. 46-62.

165. Конторович, А.Э. Диагностика асфальтенов РОВ и нефтей пиролитическим методом / А.Э. Конторович, В.Н. Меленевский, Л.С. Борисова // Докл. РАН. – 1988а. – Т. 302, № 3. – С. 700-703.

166. Конторович, А.Э. Изменение химического состава гумусового органического вещества и его парамагнитных свойств в зоне катагенеза / А.Э. Конторович, В.П. Данилова, В.М. Диндойн // Докл. АН СССР. Сер. Геол. . – 1973. – Т. 209, №6. – С. 1431-1434.

167. Конторович, А.Э. Изотопный состав углерода рассеянного органического вещества и битумоидов и некоторые спорные вопросы теории образования нефти / А.Э. Конторович, Н.А. Верховская, И.Д. Тимошина, А.С. Фомичев // Геология и геофизика. – 1986. – № 5. – С. 3-13.

168. Конторович, А.Э. К геохимии нефтей Западно-Сибирской низменности / А.Э. Конторович, О.Ф. Стасова // Геология и геофизика. – 1964а. – № 2. – С. 13-24.

169. Конторович, А.Э. Кембрийский вулканизм у западной границы Сибирской платформы (по результатам параметрического бурения на Вездеходной площади, Томская область) / А.Э. Конторович, С.В. Сараев, А.Ю. Казанский и др. // Докл. РАН. – 1999. – Т. 365, № 4. – С. 516-519.

170. Конторович, А.Э. Литология, органическая геохимия и условия формирования основных типов пород баженовской свиты (Западная Сибирь) / А.Э. Конторович, В.Н. Меленевский, Ю.Н. Занин и др. // Геология и геофизика. – 1998_а. – Т. 39, № 11. – С. 1477-1491.

171. Конторович, А.Э. Масштабы образования углеводородных газов в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности / А.Э. Конторович, Е.А. Рогозина // Геология и нефтегазоносность юго-востока Западно-Сибирской плиты. – Новосибирск: СНИИГГиМС, – 1967а. – Вып. 65. – С.13-25.

172. Конторович, А.Э. Метаморфизм органического вещества и некоторые вопросы нефтегазоносности (на примере мезозойских отложений Западно-Сибирской низменности) / А.Э. Конторович, Г.М. Парпарова, П.А. Трушков // Геология и геофизика. – 1967. – № 2. – С.16-29.

173. Конторович, А.Э. Нафтиды кембрия Предъенисейской субпровинции / А.Э. Конторович, Е.А. Костырева // Геология нефти и газа. – 2011. – №5. – С. 75-79.

174. Конторович, А.Э. Некоторые важнейшие черты геохимии асфальтенов нефтей / А.Э. Конторович, Л.С. Борисова, В.Н. Меленевский // Геохимия. – 1987. – № 10. – С. 1423 - 1432.

175. Конторович, А.Э. Некоторые особенности геохимии углеводородов биомаркеров в нефтяных и нефтематеринских породах Западной Сибири/ А.Э. Конторович, В.Е. Андрусевич // Результаты работ по программе «Поиск» за 1992-1993 гг. – Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 1995_а. – С. 60-65.

176. Конторович, А.Э. Нефтегазоносные бассейны и регионы Сибири.

Вып. 2. Западно-Сибирский бассейн / А.Э. Конторович, В.С. Сурков, А.А. Трофимук и др. // Новосибирск: ОИГГМ, СНИИГГиМС, 1994. – 201 с.

177. Конторович, А.Э. Нефтеобразование в угленосных осадочных толщах (на примере мезозойских и палеозойских отложений юга Западной Сибири и Средней Сибири) / А.Э. Конторович, В.П. Данилова // Новые данные по геологии и нефтегазоносности Сибирской платформы. – Новосибирск, 1976: СНИИГГиМС. – Вып. 231. – С. 3-25.

178. Конторович, А.Э. Нефтепроизводящие толщи и условия образования нефти в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности / А.Э. Конторович, Н.М. Бабина, Л.И. Богородская и др. // Л.: Недра, 1967б. – 223 с.

179. Конторович, А.Э. Новый тип разреза кембрия в восточной части Западно-Сибирской плиты (по результатам бурения параметрической скважины Восток-1) / А.Э. Конторович, А.И. Варламов, В.Г. Емешев и др. // Геология и геофизика. – 2008б. – Т. 49, № 11. – С. 1119-1128.

180. Конторович, А.Э. Образование нефти и газа в земной коре // Справочник по геологии нефти и газа. М.: Недра, 1984. – С. 451-473.

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

182. Конторович, А.Э. Органическая геохимия мезозойских нефтегазоносных отложений Сибири / А.Э. Конторович. И.Д. Полякова, О.Ф. Стасова и др. // М.: Недра, 1974а. – 192 с.

183. Конторович, А.Э. Органическая геохимия триас-юрских отложений в Тюменской сверхглубокой скважине СГ-6 / А.Э. Конторович, А.Н. Фомин, В.П. Данилова и др. // Геология и проблемы поисков новых крупных месторождений нефти и газа в Сибири. Часть I. – Новосибирск: ОИГГиМ СО РАН, 1995в. – С. 112-116.

184. Конторович, А.Э. Основы геохимии асфальтенов рассеянного органи-

ческого вещества и нафтидов / А.Э. Конторович, Л.С. Борисова // Докл. по геохимическим и физико-химическим вопросам разведки и добычи нефти и газа. Том 1: Геохимия. – Сольнок, 1988в. – С. 193-202.

185. Конторович, А.Э. Очерки теории нафтидогенеза / А.Э. Конторович. – Новосибирск: СО РАН, 2004. – 548 с.

186. Конторович, А.Э. Палеогеография Западно-Сибирского осадочного бассейна в юрском периоде / А.Э. Конторович, В.А. Конторович, С.В. Рыжкова и др. // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54, №8. – С. 972-1012.

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

188. Конторович, А.Э. Пиролиз как метод изучения нефтегенерационного потенциала материнских пород / А.Э. Конторович, В.Н. Меленевский, А.С. Фомичев, Г.Ю. Шведенков // Геология и геофизика – 1986а. – № 12. – С. 36-40.

189. Конторович, А.Э. Превращение органического вещества в мезо- апокатагенезе / А.Э. Конторович, И.Д. Полякова, М.М. Колганова, Е.Н. Соболева // Советская геология. – 1988б. – № 7. – С. 26-35.

190. Конторович, А.Э. Предъенисейская нефтегазоносная провинция – новый перспективный объект поисков нефти и газа в Сибири / А.Э. Конторович, В.А. Конторович, Ю.Ф. Филиппов и др. // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2006. – № 5/6. – С. 9-23.

191. Конторович, А.Э. Разрез венда восточной части Западно-Сибирской плиты (по результатам бурения параметрической скважины Восток-3) / А.Э. Конторович, А.И. Варламов, Д.В. Гражданкин и др. // Геология и геофизика. – 2008а. – Т. 49, № 12. – С. 1238-1247.

192. Конторович, А.Э. Распределение стабильных изотопов углерода в седиментах различных областей / А.Э. Конторович, Л.И. Богородская, С.И. Голышев // Геология и геофизика. – 1985а. – № 7. – С. 3-11.

193. Конторович, А.Э. Состав асфальтенов как индикатор типа рассеянного

органического вещества / А.Э. Конторович, Л.С. Борисова // Геохимия. – 1994а. – № 11. – С. 1660-1667.

194. 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. – 1995б. – № 6. – С. 853-862.

195. Конторович, А.Э. Твердые битумы баженовской свиты Западно-Сибирской плиты и главные особенности их геохимии / А.Э. Конторович, Ю.Н. Занин, В.Н. Меленевский и др. // Геохимия. – 1999а. – № 8. – С. 888-896.

196. Конторович, А.Э. Типы нефтей в осадочной оболочке Земли / А.Э. Конторович, О.Ф. Стасова // Геология и геофизика. – 1978. – № 8. – С. 3-13.

197. Конторович, А.Э. Углеводороды-биомаркеры в водах нефтегазоносных отложений Западно-Сибирского бассейна / А.Э. Конторович, В.П. Данилова, А.С. Фомичев, Е.А. Костырева] // Геология и геофизика. – 1994б. – № 4. – С. 3-18.

198. Конторович, А.Э. Углеводороды-биомаркеры в нефтях Среднего Приобья (Западная Сибирь) / А.Э. Конторович, К.Е. Петерс, Дж.М. Молдован и др. // Геология и геофизика. – 1991. – № 10. – С. 3-33.

199. Конторович, В.А. Геологическое строение докембрийско-палеозойских платформенных отложений в юго-восточных районах Западной Сибири / В.А. Конторович, А.Э. Конторович // Отечественная геология. – 2006. – № 6. – С. 62-70.

200. Конторович, В.А. Моделирование волновых полей для решения задач прогнозирования верхнеюрского разреза юга Западной Сибири / В.А. Конторович // Геология нефти и газа. – 1992. – № 12. – С.19-22.

201. Конторович, В.А. Тектоническое строение и история развития Западно-Сибирской геосинеклизы в мезозое и кайнозое / С.Ю. Беляев, А.Э.Конторович, В.О. Красавчиков, А.А. Конторович, О.И. Супруненко // Геология и геофизика. - 2001. - Т. 42, № 11-12. - С. 1832-1845.

202. Королев, Ю.М. Новые данные о преобразовании ископаемого органи-

ческого вещества и степени его катагенеза, полученные рентгенографическим методом органическое вещества современных и ископаемых осадков / Ю.М. Королев. – М.: Наука, 1985. – С. 168-173.

203. Королев, Ю.М. Рентгенографическое исследование нефтей и нефтяных компонентов / Ю.М. Королев, Ю.Б. Америк // Нефтехимия. – 1993. – Т. 33, № 4. – С. 352-358.

204. Корчагина, Ю.И. Методы исследования органического вещества осадочных пород / Ю.И. Корчагина, О.П. Четверикова. – М.: Недра, 1976. – 157 с.

205. Костырева, Е.А. Геохимические критерии нефтегазоносности юго-запада Западной Сибири (Курганская область) / Е.А. Костырева // Геология нефти и газа. – 2014. – № 1. – С. 134-139.

206. Костырева, Е.А. Геохимия и генезис палеозойских нефтей / Е.А. Костырева. – Новосибирск: Гео, 2005. – 184 с.

207. Костырева, Е.А. Геохимия и генезис палеозойских нефтей юго-востока Западной Сибири: автореф. дис. ... канд. геол.- минерал. наук: 25.00.09 / Костырева Елена Анатольевна. – Новосибирск, 2003. – 20 с.

208. Костырева, Е.А. Геохимия и генезис палеозойских нефтей юго-востока Западной Сибири / Е.А. Костырева // Геология и геофизика. – 2004. – Т. 45, № 7. – С. 843-853.

209. Костырева, Е.А. Геохимия и генезис палеозойских нефтей юго-востока Западной Сибири / Е.А. Костырева // Тез. докл. всеросс. конф. «Генезис нефти и газа»: – М., 2003а. – С. 436-438.

210. Костырева, Е.А. Геохимия органического вещества палеозойских отложений востока Томской области на примере разреза скв. Вездеходная, 4 / Е.А. Костырева, В.П. Данилова, В.Н. Меленевский и др. // Геология и геофизика. – 1999. – № 7. – С. 1086-1091.

211. Ку克林ский, А.Я. Степень разветвленности цепей изопарафиновых и нафтеновых углеводородов высококипящих фракций нефтей А.Я. Ку克林ский, Р.А. Пушкина // Нефтехимия. – 1974. – Т. XIV, № 4. – С. 514-519.

212. Курбский, Г.П. Геохимия нефтей Татарии / Г.П. Курбский. – М.: Наука,

1987. – 167 с.

213. Кушнарев, Д.Ф. Особенности регистрации спектров ЯМР¹H асфальтенов / Д.Ф. Кушнарев, Т.В. Афолина, Г.А. Калабин // Нефтехимия. – 1989. – Т. XXТ, № 3. – С. 27–30.

214. Липницкая, Л.Ф. Комплексное использование УФ- и ЯМР- спектроскопии для определения структурно-кольцевого состава нафтеноароматических фракций нефтей и битумоидов / Л.Ф. Липницкая, А.Э. Конторович, Л.С. Борисова // Тр. СНИИГГиМС. – Новосибирск, 1976. – Вып. 231: Геохимические критерии перспектив нефтегазоносности мезозойских и палеозойских отложений Сибири. – С. 134–144.

215. Липницкая, Л.Ф. Схема изучения кислородсодержащих соединений битумоидов и нефтей / Л.Ф. Липницкая // Тр. СНИИГГиМС. – Новосибирск, 1973. – Вып. 166: Современные методы анализа в органической геохимии. – С. 87–97.

216. Лопатин, Н.В. Баженовская нефтяная генерационно-аккумуляционная система на западе Хантейской антеклизы / В.Н. Лопатин, Т.М. Емец, О.И. Симоненкова, Ж.-П. Эрбен // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 1998. – № 5. – С. 2-27.

217. Магарил, Р.З. О химическом строении нефтяных асфальтенов / Р.З. Магарил, М.Е. Свинтицких // Нефть и газ. – 1975. – № 7. – С. 45-48.

218. Максютин, Ю.К. Структурно-групповой анализ тяжелых нефтяных фракций с использованием данных спектроскопии ПМР / Ю.К. Максютин, В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов / под ред. Г.Ф. Большакова. – Томск: препринт СО АН СССР, 1982. – 69 с.

219. Махонин, Т.М. Исследование структуры асфальтенов методом рентгеновской дифракции / Т.М. Махонин, Ал.А. Петров // Химия и технология топлив и масел. – 1975. – №12. – С. 21-24.

220. Меленевский, В.Н. Пиролитическая характеристика твердых битумов ряда кериты – антраксолиты / В.Н. Меленевский, Л.С. Борисова, И.Д. Тимошина // Геология нефти и газа. – 2008. – № 4. – С. 40–45.

221. Меленевский, В.Н. Биомаркеры в продуктах пиролиза асфальтенов

древних нефтей Восточной Сибири – индикаторы условий формирования нефтематеринских отложений / В.Н. Меленевский, А.Э. Конторович, В.А. Каширцев, Н.С. Ким // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49, № 4. – С. 1–8.

222. Меленевский, В.Н. Пиролитические характеристики рассеянного органического вещества палеозойских отложений Западной Сибири / В.Н. Меленевский, А.Н. Фомин // Докл. РАН. – 2009б – Т. 361, № 4. – С. 535-538.

223. Методические рекомендации по применению пиролитического метода в органической геохимии / под ред. А.Э.Конторовича. – Новосибирск: СНИИГиМС, 1985. – 42 с.

224. Надиров, Н.К. Нефтяные и кировые асфальтены. IV.Размеры частиц в коллоидных растворах асфальтенов / Н.К. Надиров, Г.А. Мусаев, А.К. Лебедев и др. // Известия АН КазССР. Сер. Хим. – 1984. – № 2. – С. 62-70.

225. Надиров, Н.К. Химический состав природных битумов Западного Казахстана / Н.К. Надиров, Г.А. Мусаев, А.К. Лебедев и др. // Тр. всесоюз. Конф.: Комплекс освоение природ битумов и высоковязких нефтей: (извлечение и переработка). – Казань, 1991, 1992. – С. 258-268.

226. Наливкин, В.Д. Сравнительный анализ нефтегазоносности и тектоники Западно-Сибирской и Турано-Скифской плит / Под ред. В.Д. Наливкина – Ленинград: Недра. – 1965. – 323 с.

227. Немировская, Г.Б. Исследование кинетики термического разложения асфальтенов / Г.Б. Немировская, В.А. Бир, С.И. Смольянинов // Тр. совещ. по высокомолекулярным соединениям нефти. – Томск, 1985. – С. 111–112.

228. Немировская, Г.Б. Особенности химического состава и свойств нефтей юго-восточной части Западной Сибири: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13 / Немировская Галина Борисовна. – Томск, 1990. – 23 с.

229. Немченко, Н.Н. Углистое вещество как возможный источник газа при формировании газовых месторождений севера Тюменской области / Н.Н. Немченко, А.С. Ровенская // Геология и разведка газовых и газоконденсатных месторождений, 1968. – Вып. 24. – 101 с.

230. Неручев, С.Г. Избранные труды / С.Г. Неручев. – Новосибирск: ИНГТ

СО РАН. – 2017. – 683 с.

231. Неручев, С.Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти / С.Г. Неручев. – Л.: Недра. – 1969. – 240 с.

232. Неручев, С.Г. О влиянии геохимических условий на величину нефтеотдачи материнских пород / С.Г. Неручев, И.С. Ковачева // Докл. АН СССР. – 1965. – Т. 162, № 4. – С. 62-70.

233. Нестеров, И.И. Геохимия асфальтенов и смол нефтей Западной Сибири / И.И. Нестеров, И.В. Гончаров // Тр. совещ. по высомолекулярным соединениям нефти. – Томск, 1985. – С. 121–122.

234. Нестеров, И.И. Критерии прогнозов нефтегазоносности / И.И. Нестеров – М.: Недра. – 1969. – 30 с.

235. О.А. Арефьев, В.М. Макушина, Ал. А. Петров // Известия АН СССР, серия геол. – 1980. – № 4. – С. 124-130.

236. Огородников, В.Д. Применение лактанидных сдвигающихся реагентов к анализу гетероатомных нефтяных концентратов / В.Д. Огородников, О.А. Типикина, Ю.К. Максютин // Совершенствование методов анализа нефтей. – Томск: ИХН СО РАН, 1983. – С. 148-164.

237. Олли, И.А. Нафтиды девонских отложений Нюрольской впадины / И.А. Олли, Н.М. Бабина, В.И. Сухоручко // Геохимические критерии формирования зон нефтегазонакопления в платформенных областях Сибири: СНИИГГиМС. – Новосибирск, 1986. – С. 77-81.

238. Олли, И.А. Органическое вещество и битуминозность осадочных отложений Сибири (по результатам люминесцентно-микроскопического метода) / И.А. Олли. – Новосибирск: Наука. – 1975. – 135 с.

239. Олли, И.А. Распределение и состав битуминозных компонентов органического вещества в палеозойских отложениях юго-востока Западно-Сибирской плиты. – Новосибирск: СНИИГГиМС, 1981. – Вып. 288. – С. 58-59.

240. Органическая геохимия мезозойских отложений Сибири / А.Э. Конторович, И.Д. Полякова, О.Ф. Стасова и др. (под ред. А.Э. Конторовича). М.: Недра, 1974. – 189 с.

241. Остроухов, С.Б. Нефтяные алкилбензолы состава C_{12} - C_{30} с изопреновыми цепями регулярного строения / С.Б. Остроухов, О.А. Арефьев, Ал.А. Петров и др. // Нефтехимия. – 1983. – Т. XXIII, № 6. – С. 740-748.

242. Парпарова, Г.М. Влияние анаэробных диагенетических процессов на состав и нефтематеринский потенциал рассеянного органического вещества / Г.М. Парпарова // Геология и геофизика. – 1977. – № 7. – С.18-26.

243. Парпарова, Г.М. Применение методов углепетрографии для исследования рассеянного органического вещества пород / Г.М. Парпарова // Органическое вещество современных и ископаемых осадков. – М.: Наука, 1970. – С. 191-204.

244. Петров, Ал. А. Геохимическое значение биомаркеров / Ал.А. Петров, О.А. Арефьев // Геохимия. – 1990. – № 5. – С.10-15.

245. Петров, Ал. А. Изопреноидные углеводороды нефти / Ал. А. Петров, А.Л. Цедилина, С.Д. Пустыльникова // Нефтехимия. – 1973. – Т. XIII. – № 6. – С. 779-785.

246. Петров, Ал. А. Изопреноидные углеводороды нефти. / Ал. А. Петров, Н.Н. Абрютина // Успехи химии. – 1989. – Т. LVIII. – Вып. 6. – С. 983-1003.

247. Петров, Ал. А. Нефтяные стераны состава C_{30} / Ал. А. Петров, Г.В. Русинова, О.А. Арефьев и др. // Нефтехимия. – 1993. – Т. 33, № 1. – С. 3-8.

248. Петров, Ал. А. Состав биомаркеров и геохимические показатели процессов нефтеобразования / Ал. А. Петров // Геология нефти и газа. – 1985. – № 10. – С. 29-37.

249. Петров, Ал. А. Углеводороды нефти / Ал. А. Петров. – М.: Наука, 1984. – 263 с.

250. Петров, Ал.А. Геохимическая типизация нефтей/ Ал.А. Петров // Геохимия. – 1994. – № 6. – С. 876-891.

251. Петрова, В.И. Геохимические особенности органического вещества глубоководных океанических осадков / В.И. Петрова, Г. И. Батова // Геохимия. – 1991. – №9. – С. 1275-1279.

252. Поконова, Ю.В. Нефтяные остатки / Ю.В. Поконова. – Санкт-Петербург: Синтез, 2004. – 165 с.
253. Полякова, И.Д. Генерационный потенциал органического вещества на больших глубинах Тюменской СГ-6 / И.Д. Полякова, Г.Ч. Борукаев, Г.Н. Перозио, М.Ф. Соколова // Геология и проблемы поисков новых крупных месторождений нефти и газа в Сибири. – Новосибирск: 1996. – Т. 2. – С. 110-112.
254. Полякова, И.Д. Металлы в нафтидогенезе / И.Д. Полякова // Геология и геофизика. – 1996а. – Т. 37, № 3. – С. 62-67.
255. Полякова, И.Д. Органическая геохимия юрских и триасовых отложений Тюменской скважины СГ-6 в интервале глубин 3987-6424м / И.Д. Полякова, Г.Ч. Борукаев // Тюменская сверхглубокая скважина (интервал 0–7502м). Результаты бурения и исследования. – Пермь: КамНИИКИГС, 1996. – С. 253-263.
256. Попов, О.Г. Химический состав компонентов остаточных фракций различных нефтей и их превращения при получении окисленных битумов: автореф. дис. ... кан. хим. наук: 05.17.07 / Попов Олег Гаврилович. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981. – 25 с.
257. Посадов, И.А. Изучение химического строения асфальтенов спектральными методами. / И.А. Посадов, Ю.В. Поконова, М.Б. Хусидман и др. // Журн. прикл. химии. – 1977. – Т. 51, №3. – С. 595-598.
258. Посадов, И.А. Структурно-молекулярные аспекты генетической взаимосвязи высокомолекулярных соединений нефти/ И.А. Посадов, О.Г. Попов, С.В. Проскуряков и др. // Нефтехимия. – 1985. – Т. XXV, № 3. – С. 412-416.
259. Посадов, И.А. Исследование структуры асфальтенов методом ЭПР / И.А. Посадов, М.Б. Хусидман, Ю.В. Поконова // Исследование в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1976. – С. 12-15.
260. Посадов, И.А. Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых / И.А. Посадов, О.Г. Попов, В.А. Проскуряков – Л.: ЛТИ. - 1974б. – Вып. 1. – С. 46-47.

261. Посадов, И.А. Комплексное термографическое исследование нефтяных асфальтенов / И.А.Посадов, Н.В.Сироткин, Ю.Б.Поконова, В.А.Проскуряков // Журн. прикл. химии. –1975. – Т. 48, № 9. – С. 2055-2061.
262. Посадов, И.А. Рентгенографическое исследование нефтяных асфальтенов / И.А. Посадов, Ю.В. Поконова, В.А.Проскуряков // Журн. прикладн. химии. – 1974а. – Т. 47, № 11. – С. 2533-2542.
263. Посадов, И.А. Структура нефтяных асфальтенов / И.А. Посадов, Ю.В. Поконова. – Л.: ЛТИ, 1977а. – 75 с.
264. Посадов, И.А. Электронно-микроскопическое исследование нефтяных асфальтенов / И.А.Посадов, В.И.Трофимов, Ю.В.Поконова и др. // Журн. прикл. химии. – 1974б. – Т. 47. – № 12. – С. 2702-2708.
265. Радченко, О.А. К вопросу о геохимии порфиринов / О.А. Радченко, Л.С. Шешина // Тр. ВНИГРИ. – Л., 1955. – Вып. 83. – № 1. – С. 274-331.
266. Розанова, Е.П. Микрофлора нефтяных месторождений / Е.П. Розанова, С.И. Кузнецов. М.: Наука, 1974 – 197 с.
267. Ростовцев, Н. Н. Введение. Краткая характеристика серий свит и некоторые спорные вопросы стратиграфии мезозойских и третичных отложений / Н.Н. Ростовцев // Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности Западно-Сибирской низменности. – М.: Гостоптехиздат, 1958. – С. 34-43.
268. Ростовцев, Н.Н. Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности Западно-Сибирской низменности. – М.: Госгеолтехиздат, 1958. – 391 с.
269. Ростовцев, Н.Н. Западно-Сибирская плита / Н.Н. Ростовцев // /Тектоника нефтеносных областей. – М.: Гостоптехиздат, 1968. – С. 299-340.
270. Рудкевич, М.Я. К вопросу об условиях формирования преимущественно газоносных и нефтеносных зон в Западно-Сибирском бассейне / М.Я. Рудкевич, А.Я. Эдельштейн // Сравнительная оценка перспектив нефтегазоносности локальных поднятий среднего Приобья и севера Западно-Сибирской плиты по структурному фактору – Тюмень: ЗапСибНИГНИ, 1971. – С. 151-159.
271. Саидходжаев, Ш.Г. Физико-химические исследования пород и рассе-

янного в них органического вещества Ш.Г. Саидходжаев // Развитие нефтегазо-геологической науки в Узбекистане. – Ташкент, 1979. – С. 87-98.

272. Свинтицких, М.Е. К геохимии асфальтенов нефтей (на примере месторождений Западной Сибири и Тимано-печорской провинции) / М.Е. Свинтицких, Р.З. Магарил, А.В. Рыльков // Проблемы нефти и газа Тюмени. – Тюмень, 1980. – С. 3-7.

273. Семеникова, О.А. Водный пиролиз природного асфальтита как экспериментальное моделирование процесса катагенеза / О.А. Семеникова, В.Р. Антипенко, О.А. Голубина и др. // Тр. V междунар. конф. По химии нефти. – Томск: ИОА СО РАН, 2003. – С. 151-154.

274. Сергиенко, С.Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены / С.Р. Сергиенко, Б.А. Таимова, Е.И. Талалаев. – М: Наука, 1979. – 270 с.

275. Сергиенко, С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти / С.Р. Сергиенко. – М.: Гостоптехиздат, 1959. – 412 с.

276. Серебренникова, О.В. Углеводороды и кислородорганические соединения в донных отложениях озер Алтая и Хакасии / О.В. Серебренникова, И.В. Русских, Е.В. Гулая и др. // Изв. ТПУ. – 2013. – Т. 322, №1. – С. 130-135.

277. Серебренникова, О.В. Эволюция тетрапиррольных пигментов в осадочных отложениях / О.В. Серебренникова. – Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение, 1984. – 87 с.

278. Сивирилов, П.П. Изучение химической структуры, процесса и продуктов озонолиза нефтяных смол: автореф. дис. ... канд. химических наук: 02.00.13 / Сивирилов Павел Павлович. – Томск, 1990. – 24 с.

279. Сивирилов, П.П. Парамагнитные свойства нефтяных смол / П.П. Сивирилов, Л.В. Горбунова, В.М. Кецкало и др. // Состав и свойства гетероатомных соединений нефти. – Томск: СО АН СССР, 1987. – С. 146-155.

280. Силина, Н.П. Изучение асфальтенов битумоидов в породах / Н.П. Силина, И.А. Зеличенко // Изучение состава и свойств нефтей, газов и органического вещества: Сб. науч. тр. ВНИГРИ. – Ленинград, 1974. – С. 52-63.

281. Силина, Н.П. Экспериментальная модель преобразования асфальтенов в зоне катагенеза (на примере клареновых углей Донбасса) / Н.П. Силина, З.Г. Каплан, Н.Т. Кунаева, В.П.Клиндухов // Моделирование процессов нефтеобразования. - М.: Наука, 1992. – С. 63-69.

282. Смирнов, М.Б. Методика анализа углеводородных фракций нефти с помощью спектроскопии ЯМР / М.Б. Смирнов, А.М. Крапивин // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. – М.: Наука, 1985а. – С. 157-198.

283. Смирнов, М.Б. Применение спектроскопии ЯМР для количественного анализа высокомолекулярных углеводородов нефти / М.Б. Смирнов, Б.А. Смирнов // Нефтехимия. – 1985б. – Т. 15, № 3. – С. 402-412.

284. Соболева, И.М. Углеводородный состав и геохимическая характеристика нефтей Верхне-Коликъеганского месторождения Западной Сибири / И.М. Соболева, Н.Н. Абрютина, Г.В. Русинова и др. // Геохимия. – 1994. – № 3. – С. 441-452.

285. Современные методы анализа в органической геохимии / под ред. А.Э. Конторовича. – Новосибирск: СНИИГГиМС, 1973. Вып. 166. – 100 с.

286. Современные методы исследования нефтей (Справочно-методическое пособие) / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянка, Л.И. Хотынцевой – Л.: Недра, 1984. – 431 с.

287. Спейт, Дж. Структура и химические превращения нефтяных асфальтенов (Обзор) / Спейт Дж., Ю.В. Поконова // Нефтехимия. – 1982. – Т. 22, № 1. – С.3-20.

288. Старобинец, И.С. Геолого-геохимические особенности газоконденсатов/ И.С. Старобинец. – Л.: Недра, 1974. – 152 с.

289. Ступакова, А.В. и др. Геологическое изучение и нефтегазоносность палеозойских отложений Западной Сибири / А.В. Ступакова, А.В. Соколов, Е.В. Соболева, И.А. Курасов, Е.В. Бордюг, Т.А. Кирюхина // Георесурсы. – 2015. – № 2. – С. 53-76.

290. Сурков, В.С. и др. Залежи углеводородов в нижней-средней юре Обь-

Иртышской нефтегазоносной области Западной Сибири. / В.С. Сурков, [и др.] // Геология и геофизика. – 1995. – Т. 36, № 6. – С. 60-69.

291. Сурков, В.С. Структура земной коры района Тюменской сверхглубокой скважины / В.С. Сурков, В.П. Девятков, О.Г. Жеро // Геология и геофизика. – 1993. – Т. 34, № 1. – С.120-126.

292. Сурков, В.С. Триасовая рифтовая система Западно-Сибирской плиты, ее влияние на структуру и нефтегазоносность платформенного мезозойско-кайнозойского чехла / В.С. Сурков, А.А. Трофимук, О.Г. Жеро и др. // Геология и геофизика. – 1982. – № 8. – С. 29-35.

293. Тиссо, Б. Образование и распространение нефти / Б. Тиссо, Д. Вельте. – М.: Мир, 1981. – 499 с.

294. Трофимук, А.А. Некоторые вопросы теории органического происхождения нефти и проблема диагностики нефтепроизводящих толщ / А.А. Трофимук, А.Э. Конторович // Геология и геофизика. – 1965. – № 12. – С. 3-14.

295. Трофимук, А.А. Нефть и природный газ Сибири / А.А. Трофимук // Вестник АН СССР. – 1964. – № 6. – С. 37-44.

296. Трофимук, А.А. Проблема нефтеносности палеозоя Западно-Сибирской низменности / А.А. Трофимук, В.С. Вышемирский // Геология нефти и газа. – 1975. – № 2. – С. 1-7.

297. 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 др. // Нефтехимия. - 2011. – Т. 51. – № 4. – С. 291 – 295.

298. Углев, В.В. Термические превращения и ингибирующие свойства высокомолекулярных соединений нефтей: автореф. дис. ... канд. химических наук: защищена 17.12.1997 / В.В. Углев. – Томск, 1997. – 20 с.

299. Умнова, Е.Г. Применение дифрактометрического метода при диагностике природных рентгеноаморфных органических образований / Е.Г. Умнова, В.А. Успенский // Рентгенография минерального сырья. – М.: ВИМС, 1977. – С. 120-124.

300. Унгер Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева. - Новосибирск: Наука. – 1995. – 187 с.
301. Успенский, В.А. Вопросы образования нефти / В.А. Успенский, Ф.А. Инденбом и др. – Л.: ВНИГРИ, 1958. – Вып. 128. – 221 с.
302. Успенский, В.А. К вопросу генезиса типов нефтей / В.А. Успенский, О.А. Радченко. – Л.: Гостоптехиздат, 1947. – С. 34-41.
303. Успенский, В.А. К разработке генетической классификации рассеянного органического вещества. / В.А. Успенский, О.А. Радченко и др. // Тр. ВНИГРИ. – Л., 1958. – Вып. 128: Вопросы образования нефти. – С. 221-314.
304. Успенский, В.А. Основы генетической классификации битумов / В.А. Успенский, О.А. Радченко. – Л.: Недра, 1964. – 350 с.
305. Файзуллина, Е.М. Эмпирическая модель преобразования химической структуры сапропелевого рассеянного органического вещества в зоне катагенеза и апокатагенеза / Е.М. Фазуллина, А.В. Жукова, И.Л. Соловьева. // Моделирование процессов нефтеобразования. – М., 1992. – С. 56-63.
306. Филатов, Д.А. Биогенное окисление высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения и её гетероорганических соединений / Д.А.Филатов, Е.Б.Кривцов, Н.Н.Свириденко, А.К.Головко, Л.К.Алтунина // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57, №4. – С. 386-393.
307. Филимонова, Т.А. Химический состав и структура асфальтенов нефтей Западной Сибири / Т.А. Филимонова, В.С. Райда, Ю.Г. Кряжев // Нефтехимия. – 1976. – Т. 16, № 2. – С. 310-315.
308. Фомин, А.Н. Катагенез органического вещества и нефтегазоносность мезозойских (юра, триас) и палеозойских отложений Западно-Сибирского мегабассейна: автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук: 25.00.09 / Фомин Александр Николаевич. – Новосибирск. 2005. – 41 с.
309. 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.

310. Фурсенко, Е.А. Геохимия низкомолекулярных углеводородов нефтей и конденсатов Надым-Тазовского междуречья и северных районов Широного Приобья (Западная Сибирь): автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.09 / Фурсенко Елена Анатольевна. – Новосибирск, 2008. – 17 с.
311. Хант, Дж. Геохимия и геология нефти и газа / Дж. Хант. – М.: Мир, 1982. – 703 с.
312. Чахмахчев, А.В. Углеводороды-биомаркеры при геохимической оценке перспектив нефтегазоносности Ямала / А.В. Чахмахчев, Н. Сузуки, В.А. Чахмахчев // Геохимия. – 1995. – № 5. – С. 665-676.
313. Чахмахчев, В.А. Геохимия процесса миграции углеводородных систем / В.А. Чахмахчев. – М.: Недра, 1983. – 230 с.
314. Чахмахчев, В.А. Углеводороды – геохимические показатели нефте- и газоносности недр / В.А. Чахмахчев // Геохимия. – 1989. – № 8. – С. 44-56.
315. Чернова, Т.Г. Геохимические исследования смолисто-асфальтеновых веществ современных осадков, пород и нефтей: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук: 04.00.02 / Чернова Татьяна Георгиевна. – М., 1975. – 24 с.
316. Чуткерашвили, С.Е. Применение электронного парамагнитного резонанса для исследования органического вещества осадочных пород и нефтей: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 04.121 / Чуткерашвили Сулико Евгеньевич – М., 1972. – 19 с.
317. Шакс, И.А. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества / И.А. Шакс, Е.М. Файзуллина. – Л.: Недра, 1974. – 131 с.
318. Шебор, Г. Структурная характеристика тяжёлых нефтяных остатков методом ЯМР / Г. Шебор, М. Гаек, В. Скленаж и др. // Нефтехимия. – 1981. – Т. 21, № 2. – С. 172-181.
319. Шемин, Г.Г. Высокорастворяющая стратиграфия нефтегазоносных отложений нижней и средней юры северных районов Западной Сибири / Г.Г. Шемин [и др.] // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42, № 5. – С. 749-765.
320. Шемин, Г.Г. Детальная корреляция нефтегазоносных отложений кел-

ловая и верхняя юры северных районов Западной Сибири / Г.Г. Шемин, А.Л. Бейзель, М.А. Левчук и др. // Геология и геофизика. – 2000. – Т. 41, № 8. – С. 1131-1144.

321. Шурыгин, Б.Н. Новые материалы по стратиграфической схеме нижней и средней юры Западной Сибири / Б.Н. Шурыгин, Б.Л. Никитенко, В.И. Ильина // Геология и проблемы поисков новых крупных месторождений нефти и газа в Сибири. Часть I. – Новосибирск, 1996. – С. 64-67.

322. Шурыгин, Б.Н. Стратиграфия нефтегазоносных бассейнов Сибири. Юрская система / Б.Н. Шурыгин, Е.А. Гайдебурова, В.П. Девятков и др. – Новосибирск: ГЕО, 2000. – 480 с.

323. Эйгенсон, А.С. О механизме влияния смол и асфальтенов на некоторые внутрипластовые процессы при вторичных методах добычи нефти (В порядке обсуждения) / А.С. Эйгельсон, Д.М. Шейх-Али // Нефтяное хозяйство. – 1992, № 7. – С. 20-22.

324. Эрдман, Дж.Г. Геохимия высокомолекулярных углеводородных фракций нефтей / Дж.Г. Эрдман // Органическая геохимия. – М.: Недра, 1967. – Вып. 1. – С. 81-99.

325. Юркевич, И.А. Сравнительное изучение высокомолекулярной части нефтей и битумов / И.А. Юркевич, Е.Р. Разумова. – М.: Наука, 1981. – 157 с.

326. Якубов, М.Р. Связь органических радикалов и ванадилных комплексов в нефтяных объектах / М.Р. Якубов // Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов. – Нижнекамск: ИПЦ, 1999. – С. 81-84.

327. Яценко, Э.Н. К вопросу о строении асфальтенов / Э. Н. Яценко, В.Г. Гуцалюк, Е.Н. Сдобнов: сб. науч. тр. ин-та хим. наук АН КазССР, 1964. – Т. 11. – С. 130-140.

328. Яшина, Н.С. Применение ЯМР¹H и ¹³C для анализа состава нефтей / Н.С. Яшина, Г.И. Богдашкина, В.С. Петросян // Нефтехимия. – 1979. – Т. 19, №1. – С. 78-84.

329. Abdel-Moghny, Th. Reduction of asphaltene deposits during oil production Oil Gas / Th. Abdel-Moghny, Y. Mostafa // Eur. Mag. – 2000. – V. 26, № 4. – P. 25-

27.

330. Alexanian, C. Contribution a la connaissance des asphaltenes / C. Alexanian, M. Louis // *Compt. Rend.* – 1950. – V. 231, № 22. – P. 1233-1234.

331. Andersen, S. I. On the mass balance of asphaltene precipitation / S. I. Andersen, C. Lira-Galeana, E.H. Stenby // *Petrol. Sci. and Technol.* - 2001a. – V. 19, № 3-4. – P. 457-467.

332. Andersen, S.I. Petroleum resins: separation, character, and role in petroleum / S. I. Andersen, J.G. Speight// *Petrol. Sci. and Technol.* [ISCOP Conference "Asphaltene Chemistry and Solids Deposition", Huatulco, Mex., 2001], 2001b. – V. 19, № 1-2. – P. 1-34.

333. Artok, L. Structure and reactivity of petroleum-derived asphaltene / L. Artok, Y. Su, Y. Hirose et al // *Energy and Fuels.* – 1999. – V. 13, № 2. – P. 287-296.

334. Bandurski, E. Structural Similarities between oil-generating Kerogens and petroleum asphaltenes / E. Bandursky // *Energy Source.* – 1982. – V.6, № 1/2 – P. 47-66.

335. Behar, F. Characterization of asphaltenes by pyrolysis and chromatography / F. Behar, R. Pelet // *Y. Appl. Pyrolysis.* – 1984. – V.7, №1/2. – P. 121-135.

336. Behar, F. Geochemistry of asphaltenes / F. Behar, R. Pelet, J. Roucache // *Organic Geochemistry.* – 1984. – V. 6. – P. 587–595.

337. Bestongeff, M.A. *Bulletin de la Societe Chimique de France.* – 1967, № 12. – P. 4774-4778.

338. Bonnamy, S. Geochemical study of a series of biodegraded oils: microtexture and structure of their coked asphaltenes / S. Bonnamy, A. Oberlin, F. Behar // *Organic Geochemistry.* – 1987. – 11. – P. 1–13.

339. 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.

340. Borisova, L.S. Geochemistry of heterocyclic components from organic matter and oils of West Siberia / L.S. Borisova // *The 25rd International Meeting on Organic Geochemistry*, 18-23 September 2011, Interlaken, Switzerland, Abstracts. – P.

366.

341. Borisova, L.S. Geochemical peculiarities of composition and structure of heterocyclic components in bitumen extracts of organic matter of lacustrine recent sediments / L.S. Borisova, A. S. Fomichev // The 25rd International Meeting on Organic Geochemistry, 18-23 September 2011, Interlaken, Switzerland, Abstracts. – P. 235.

342. Borisova, L.S. Asphaltenes from biodegraded oils of Western Siberia / L.S. Borisova // The 26rd International Meeting on Organic Geochemistry, 18-23 September 2013, Spaine, Abstracts. – PP. 466-467.

343. Borisova, L.S. Maps of distribution of asphaltenes and resins in the Middle Jurassic oils of West Siberia / L.S. Borisova // 8th Internat. Confer. Petroleum Geochemistry, AAPG-2012, China, November 2-4, 2012. – P.9.

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

345. Bragado, G.A.Camacho. Preliminary studies of asphaltene aggregates by low vacuum scanning electron microscopy / G.A.Camacho Bragado, E.T.Romero Guzman, M.Jose Yacaman // Petrol. Sci. and Technol., [ISCOP Conference "Asphaltene Chemistry and Solids Deposition", Huatulco, Mex., 2001]. – 2001. – V. 19, № 1-2. – P. 45-53.

346. Brown, J.K. A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy / J.K. Brown, W.R. Ladner, D. Shepperd // Fuel. – London. – 1960. – V. 39, № 1. – P.P. 56-67.

347. Cassini, F. Organic geochemistry of Venezuelan heavy oil. 1. Pyrolysis asphaltenes: A technique for correlation and maturity evaluation of crude oil / F. Cassini, G. Eglinton // Chemical Geology. 1997. – PP. 167-183.

348. Castex, H. Resines et asphaltenes: Revolution en fonction des types de matiere organique et de leur enfouissement / H. Castex. – Institut Francais du Petrole, 1977. – Ref. 25169. – 21 p.

349. Clutter, D.R. et al. Nuclear magnetic resonance spectrometry to petroleum fraction. Carbon 13 and proton nuclear magnetic resonance characterizations in terms of

average molecule parameters / D.R. Clutter, L. Petrakis, R.L. Strenger et al // *Anal. Chem.* – 1972. – V. 44, № 8. – P. 73-95.

350. del Rio, J.C. Chemical structural investigation of asphaltenes and kerogens by pyrolysis-methylation / J.C. del Rio, F. Martin, F.J. Gonzalez-Vila, T. Verdejo // *Organic Geochemistry.* – 1995. – 23. – P. 1009-1022.

351. di Primio, R. Determining the temperature of petroleum formation from the kinetic properties of petroleum asphaltenes / R. di Primio, B. Horsfield, M.A. Guzman-Vega // *Nature.* – 2000. – V. 406. – P. 173–176.

352. Dikie, I.P. Electron microscopic investigation on the nature of petroleum asphaltics / I.P. Dikie, M.N. Haller, T.F. Yen // *J. of colloid and interface Science.* – 1969. – V. 29. – № 3. – P. 475-484.

353. Ding, Fu-chen. Shiyou huagong gaodeng xuexiao xuebao / Ding Fu-chen, Wang Yu-hang, Jin Guang-zhou, et al // *J. Petochem. Univ.* – 2001. – V. 14, № 2. – P. 31-34.

354. Fenistein, D. De l'agregation a la flocculation des asphaltenes une description structurale par diffusion de rayonnement / D. Fenistein, L. Barre, et al // *Oil and Gas Sci. and Techn. Rev. Inst. Fr. Petrole.* – 2000. – V.55, № 1. – P. 123 – 128.

355. Friedel, R.H. Quantitation application of ^{13}C NMR: ^{13}C NMR signals in coal derivates and petroleum / R.H. Friedel, H.L. Petrosky // *Chem. Ind.* – 1966, № 11. – P. 455-466.

356. Gardner, R.A. et al. Characterization of thermal diffusion on petroleum from a mid-continent asphalt / R.A. Gardner et al // *I. Chem. Eng. Data.* – 1959. – V.4, № 2. – P. 155-159.

357. Gupta P. L. Estimation of average structural paramertes by petroleum crudes and coal-derived liquids by ^{13}C and ^1H n. m.r. / L.Gupta Pyase // *Fuel.* – 1986. – V. 65. – P. 515-519.

358. Gutovsky, Y.S. Carbonaceus free radicals in crude petroleum // Y.S.Gutovsky, R.R.Ray, R.L.Rutledge, R.R.Unterberger / Y.S. Gutovsky // *J. Chem. Phys.* – 1958. – V. 28, №4. – P. 744-748.

359. Hirsch, E. / E. Hirsch, K.H. Altgelt // *Analyt. Chem.* – 1970. – V. 42. – P.

1332-1340.

360. Huc, A.Y. Geochemical variety of asphaltenes from crude oil – characterisation huiles lour des residus petrol / A.Y. Huc, F. Behar, I.C. Roussel // Symp. Int. Lyon: Paris, 1984. – P. 99-103.

361. Jenisch-Anton, A. Molecular evidence for biodegradation of geomacromolecules / A. Jenisch-Anton, P. Adam, W. Michaelis et al // *Geochimica et Cosmochimica Acta* . – 2000. – 64. – P. 3525–3537.

362. Kaam-Peters, H.M.E. Characterization of extremely organic sulphur rich, 150Ma old carbonaceous rock: paleoenvironmental implications / H.M.E. van Kaam-Peters, J.S. Sinninghe-Damste // *Organic Geochemistry*. – 1997. – V. 27. – P. 371-397.

363. Kim, S. et al Microbial alteration of the acidic and neutral polar NSO compounds revealed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry / S. Kim et al // *Organic Geochemistry* . – 2005. – 36. – P. 1117–1134.

364. Kontorovich, A.E. Geochemistry of resins from oils of West Siberia / A.E. Kontorovich, L.S. Borisova // *The 24rd International Meeting on Organic Geochemistry*, 5-11 September 2009, Bremen. – P.893 – 894.

365. Kontorovich, A.E. Maps of distribution of physicochemical properties of oils in West Siberia / A.E. Kontorovich, L.S. Borisova [et al.] // *International Symposium on Petroleum Geology of Tarim Basin in China and Siberia Platform in Russia*, Petroleum Industry Press. Sep. 2001, Beijing, China. – P.103-110.

366. Kontorovich, A.E. Efficiency of using the asphaltene and resin parameters for geochemical purposes / A.E. Kontorovich, L.S. Borisova // *The 26rd International Meeting on Organic Geochemistry*, 18-23 September 2013, Spane, Abstracts. – P. 203-204.

367. Kontorovich, A.E. West Siberian Basin Geochemical Study (Regional Petroleum Geochemistry of Crude oils and Selected Source Rock from the West Siberian Basin) Geomark Research / Kontorovich A.E., Zumberger J., Borisova L. et al. // Houston, Texas, 1993. – 380 p.

368. Lehne, E. Bulk kinetic parameters and structural moieties of asphaltenes and kerogens from a sulphur-rich source rock sequence and related petroleum / E.

Lehne, V. Diechmann // *Organic Geochemistry* . – 2007. – V. 38. – P. 1657–1679.

369. Liao, Y. The influence of biodegradation on resins and asphaltenes in the Liaohe Basin / Y. Liao, A. Geng, H. Huang // *Organic Geochemistry*. – 2009. – V. 40. – P. 312-320.

370. Low, W. Paramagnetic resonance spectrum of manganese in cubic MgO and CaF₂ / W. Low // *Physical Review*. – 1957. – V.105. – P. 793-796.

371. Masuda K. et al. High-temperature n.m.r. analysis of aromatic units in asphaltenes and preasphaltenes derived from Victorian brown coal / K. Masuda // *Fuel*. – 1996. – V. 75, №3. – P. 295-299.

372. Meredith, W. The occurrence of unusual hopenes in hydropyrolysates generated from severely biodegraded oil seep asphaltenes / W. Meredith, C. E. Snape, A. D. Carr et al // *Organic Geochemistry*. – 2008. – V. 39. – Issue 8. – P. 1243-1248.

373. Mullins, O.C. Asphaltenes. Heavy Oils and Petroleomics – O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G. Marshalln. – New York: Springer, 2007. – P. 669.

374. Murray, L.P. et al. Hydropyrolysis of source correlation studies / Murray L.P. et al. // 19th. International meeting in org. geochemistry. – 1999. – Istanbul – Turkey. – P. 45-49.

375. Nellensteyn, F.I. Asphalt / F.I. Nellensteyn // *Colloid chemistry*. – 1931. – V. 3. – P. 535-544.

376. O'Reilly, D.E. Paramagnetic resonance of vanadyl etioporphyrin / D.E. O'Reilly// *Ibid.* – 1959, № 29. – P. 1-118.

377. Pelet, R. Resins and asphaltenes in the generation and migration of petroleum / R. Pelet, F. Behar, J.C. Monin // *Organic geochemistry*. – 1986. – N 10 – P. 481–498.

378. Peters, K.E. Multiple Oil Families in the West Siberian Basin / K.E. Peters, A.E. Kontorovich, J.M. Moldovan, et al // *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. – 1994. – V.78. – P. 893-899.

379. Peters, K.E. The Biomarker Guide, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. – New Cambridge York: University Press, 2005. – 680 p.

380. Peters, K.E., Kontorovich A.E., Moldowan J.M., et al. Geochemistry of selected oils and rocks from the central portion of the West Siberian Basin / K.E.Peters, A.E. Kontorovich, J.M. Moldowan // American Association of Petroleum Geologists Bulletin. - 1993. - V. 77. - P. 863-887.
381. Peters, K.E. Effects of source, thermal maturity and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum / K.E.Peters, J.M. Moldowan // Organic Geochemistry. - 1991. - V. 17. - P. 47-61.
382. Pfeiffer, I.P. Asphaltic bitumen as colloid system / I.P. Pfeiffer, R.N.I. Saal // J. Phys. Chem. - 1940 - V. 44, № 2. - P. 139-149.
383. Philippi, G.T. On the depth, time and mechanism of petroleum generation / G.T. Philippi // Geoch. et Cosmoch. Acta. - 1977, № 29. - P. 1021-1049.
384. Philp, R.P. Source rock and asphaltenes biomarker characterization by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry-multiple ion detection / R.P. Philp, T.D. Gilbert // Geochemica et Cosmochemica Acta. - 1985. V. 49. - P. 1421-1432.
385. Pollack, S.S. Structural studies of asphaltenes x-ray small angle scattering / S.S. Pollack, T. F. Yen // Anal. Chem. - 1970. - V. 42, № 6. - P. 623-630.
386. Rontani, I.F. Analytical study of Asthaur crude oil / I.F. Rontani, F. Bosser-Ionlak, E. Rembeloariso // Chemosphere. - 1985. - V. 14, № 9. - P. 1413-1422.
387. Rubinstein, I. Pyrolysis of asphaltenes: a source of geochemical information / I. Rubinstein, C. Spyckerelle, O. Strausz // Geochem. et cosmochim. Acta. - 1979. - V. 43, № 1. - P. 1-7.
388. Rullkötter, J. The structure of kerogen and related materials. A review of recent progress and future trends / J. Rullkötter, W. Michaelis // Organic Geochemistry. - 1990. - V. 16. - P. 829-852.
389. Savage, P.E. Asphaltenes Reaction Pathways. 1. Thermolysis / P.E. Savage, M.T. Kleln, S.G. Kukes // American Chemical Society. - 1985. - V. 24. - P. 1169-1174.
390. Silva, T.F. Effect of biodegradation on biomarkers released from asphaltenes / T.F. Silva, A.A. Azevedo, M.D. Rangel et al // Organic Geochemistry. - 2008. - V. 39, № 8. - P. 1249-1257.

391. Snowdon, L.R. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers / L.R.Snowdon, J.K. Volkman, Z.R. Zhang, G.L.Tao, P. Liu // *Organic Geochemistry*. – 2016. – T. 91. – P. 3-15.
392. Soraya, S. Betancourt. Nanoaggregates of Asphaltenes in a Reservoir Crude Oil and Reservoir Connectivity / Soraya S. Betancourt, G. Todd Ventura, Andrew E. Pomerantz and other // *Energy & Fuels*. – 2009. – V. 23, № 3. – P. 1178–1188.
393. Speight, I.G. A structural investigation of the constituehte of Athabasca bitumen proton nuclear magnetic resonance spectrometry / I.G. Speight // *Fuel*. – 1970. – V. 49, № 1. – P. 76-90.
394. Speight, I.G. Application of spectroscopic techniques to the structural analysis of coal and petroleum / I.G. Speight // *Applied Spectroscopy Rev.* – 1972. – V.5. – P. 211-263.
395. Speight, I.G. Reaction of Athabasca asphaltenes and heavy oil with metal chlorides / I.G. Speight // *Fuel*. – 1971a. – V. 50, № 2. – P. 102-112.
396. Speight, I.G. Structural analysis of Athabasca asphaltenes by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy / I.G. Speight // *Fuel*. – 1971b. – V. 50, № 2. – P. 50-211.
397. Speight, I.G. Spectroscopy and asphaltenes structure / I.G. Speight, R.B. Long // *Prepr. Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc.* – 1979. – V. 24, № 4. – P. 295-321.
398. Speight, J.G. Petroleum asphaltenes. Part 2. The effect of asphaltenes and resin constituents on recovery and refining processes / I.G. Speight // *Oil & Gas Science Technology*. – 2004. – V. 59, № 5. – P. 479-488.
399. Spiecker P.R., Gawrys K.L., Kilpatrick P.K. // *J. Colloid Interface Sci.*, 2003. – V. 267. – P. 178.
400. Strausz, O.P. Additional structural details on Athabasca asphaltene and their ramifications / O.P. Strausz // *Energy Fuels*. – 1999. – V. 13. – P. 207–227.
401. Szpanier, F. Ustalenie zwiazkow genetycznych rop najtowijch I bituminow na podstawie badania budowy strwkturalnej asfaltenow ze szczegolnym uwzglednienipm pirochomatografii gazowej / F. Szpanier // *Biuletym instytutu geologicznego*. – 1979. – V. 11, № 31. – P. 45-73.

402. Thanh, N. X. Waxes and asphaltenes in crude oils / N.X. Thanh, M. Hsieh, R. P. Philp // *Organic Geochemistry*. – 1999. – V. 30, № 2-3. – P. 119-132.
403. Tissot, B. Connaissances actuelles sur les produits lourds du petrole / B. Tissot // *Revue de l'institut Francais du Petrole*. – 1981. – V. 36. – P. 67-73.
404. Tissot, B. Geochimie des resins et asphaltenes / B. Tissot // *Symposium Internation Characterization huiles Lourdes et residus petroliers*. – France: – Lion, 1984. – P. 3-18.
405. Vandenbroucke, M. Kerogen origin, evolution and structure / M. Vandenbroucke, C. Largeau. – *Org. Geochem*, 2007, v. 38, p. 719—833.
406. Wang, X. Monodisperse carbon microspheres synthesized from asphaltene / X. Wang, J. Guo, X.i Yang, B. Xu // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – V. 113. – Issues 2-3. – P. 821-823.
407. Wang, Z. Occurrence of organic acids in asphaltenes and resins / Z. Wang, P. Wang, R. Lin, Q. Chen // *Petroleum Exploration and Development*. - 2004. – V. 31. – P. 65–68.
408. Wilhelms, A. A comparative study of the stable carbon isotopic composition of crude oil alkanes and associated crude oil asphaltene pyrolysate alkanes / A. Wilhelms, S.R. Larter, K. Hall // *Organic Geochemistry*. – 1994. – V. 21. – P. 751–759.
409. Williams, R.B. Characterization of hydrocarbon in petroleum by nuclear magnetic resonance spectroscopy / R.B. Williams // *Am. Soc. Testing Mater/* - 1958. – V. 224. – P. 168-194.
410. Winniford, R.S. The evidence for association asphaltenes in delute solutions / R.S. Winniford // *I. Inst. Petrol*. – 1953. – V. 49. – N 475. – P. 215-221.
411. Winniford, R.S. The structure petroleum asphaltenes as indicated by proton magnetic resonance / R.S. Winniford, M. Bersohn // *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*. – 1962. – P. 21-24.
412. Xiong, Y. Carbon isotopic composition of individual n-alkanes in asphaltene pyrolysates of biodegraded crude oils from the Liaohe Basin, China / Y. Xiong, A. Geng // *Organic Geochemistry*. - 2000. – V. 31. – P. 1441–1449.

413. Yen, T.F. Structural difference between petroleum and coal derived asphaltene / T.F. Yen // Prepr. Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc. – 1979. – V. 24. – N 4. – P. 901-909.
414. Yen, T.F. Asphaltene and Asphalts, 1. / T.F. Yen, G.V. Chilingarian. – Amsterdam, 1994. – 459 p.
415. Yen, T.F. Asphaltene and Asphalts, 2. / T.F. Yen, G.V. Chilingarian, G.V. Chilingarian. – Hardcover, 2000. – 356 p.
416. Yen, T.F. Investigation of structure of petroleum by X-ray diffraction / T.F. Yen, I.G. Erdman, S.S. Pollack // Anal. Chem. – 1961. – V. 33, № 11. – P. 1587-1594.
417. Yen, T.F. Investigation of structure petroleum asphaltene and related substance by infrared analysis / T.F. Yen, I.G. Erdman // Amer. Chem. Soc. Div. of Petrol Chem. – Washington: D.C. – 1962. – V.5. – P. 1385-1389.
418. Zhao, Y. Simultaneous removal of asphaltene and water from water-in-bitumen emulsion: I. Fundamental development / Y. Zhao, I. Feng // Fuel Processing Technology. – 2008. – V. 89. – Issue 10. – P. 933-940.

ФОНДОВЫЕ РАБОТЫ

1. Разработка геологических концепций, теория и методы поиска и разведки месторождений нефти и газа в сложнопостроенных средах (верхний протерозой и зоны, насыщенные траппами, Сибирской платформы; палеозой и юра Западной Сибири) с обоснованием направлений геолого-геофизических работ. Отчет по договору Б. 1.4. /101 (11) – 0.5 0.3. 0.1/250 / ОИГГиМ СО РАН/СНИИГ-ГиМС / Руководители: академики А.Э. Конторович, В.С. Сурков; отв. исполнители: академик А.Э. Конторович, В. С. Старосельцев. – Новосибирск, 1995. – 4 книги.
2. Переоценка перспективных, прогнозных и суммарных начальных ресурсов нефти, газа и конденсата Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции: отчет по договору 48-03/ ФГУ МПР РФ, ФГУ Тюменской ТФИ, ГУПР и ООС ТО, ТФ ИГНГ СО РАН / Руководитель – академик А.Э. Конторович; отв. исполнители: Л.М. Бурштейн и др. – Новосибирск, 2003. – 4 тома.

3. Комплексный анализ геолого-геофизических материалов краевых зон северных областей Западно-Сибирского НГБ с целью прогноза нефтегазонасности Приновоземельской части Южно-Карской синеклизы. Отчет по договору 410-14/ИНГГ СО РАН / Руководитель: академик А.Э. Конторович; отв. исполнитель: В.А. Казаненков. – Новосибирск, 2010. –1 книга, 1 папка с приложениями.