

ГЕОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГЕТЕРОАТОМНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НЕФТЕЙ
ТИМАНО-ПЕЧОРСКОГО НЕФТЕГАЗОНОСНОГО БАСЕЙНА

А.К. Головки, В.Ф. Камьянов, В.Д. Огородников

Институт химии нефти СО РАН, 634021, Томск, Академический просп., 4, Россия

Исходя из экспериментально измеренных показателей элементного состава, средних молекулярных масс и результатов спектрометрии ПМР рассчитаны средние структурные параметры молекул смол и асфальтенов, содержащихся в палеозойских нефтях ряда месторождений Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна. Количественные значения всех структурных параметров, характеризующих кольцевой состав, и характеристик алифатических фрагментов молекул смолисто-асфальтеновых компонентов изученных нефтей не выходят за рамки интервалов, установленных ранее для высокомолекулярных соединений из нефтей других нефтеносных бассейнов.

Средние структурно-групповые характеристики смол, содержащихся в нефтях из карбонатных коллекторов, колеблются в очень узких пределах практически вне зависимости от возраста и глубины залегания вмещающих пород.

Смолистые фракции нефтей, залегающих в терригенных горизонтах, симбатно обогащаются парафиновыми и обедняются нафтеновыми фрагментами молекул с глубиной, свидетельствуя о парагенезисе нефтяных углеводородов и гетероатомных соединений в недрах.

Нефть, нефтяные смолы, асфальтены, строение молекул.

HIGH-MOLECULAR HETEROATOMIC COMPONENTS OF CRUDE OILS
OF THE TIMAN-PETCHORA PETROLIFEROUS BASIN

A.K. Golovko, V.F. Kam'yanov, and V.D. Ogorodnikov

Based on the experimentally measured parameters of elemental composition, average molecular masses, and PRM spectrometry data, we calculated the average structural parameters of resin and asphaltene molecules in Paleozoic oils of some oilfields in the Timan-Pechora petroliferous basin. The values of the structural parameters of cyclic and aliphatic fragments in the molecules of resin-asphaltene components of the crudes studied here are within the ranges established earlier for high-molecular compounds of crudes from other petroliferous basins.

The average structural-group characteristics of resins in crudes from carbonate reservoirs vary over narrow ranges of values independently of the age and depth of occurrence of the reservoir.

The resinous fractions of crudes from terrigenous horizons show symbatic enrichment with paraffin fragments and depletion with naphthene fragments of molecules with depth. This points to the presence of a paragenesis of petroleum hydrocarbons and heteroatomic compounds in the Earth's interior.

Crude, oil, petroleum resins, petroleum asphaltenes, molecular structure

ВВЕДЕНИЕ

Нефти Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна (НГБ) привлекают повышенное внимание в связи с широким разнообразием геолого-геохимических условий их образования и накопления, а потоку и их химического состава и свойств [Оболенцев, Байкова, 1973; Гусева, Гейро, 1974; Островский и др., 1985; Головки и др., 2006, 2012; Баженова и др., 2008].

К настоящему времени разработаны новые инструментальные методы исследования, базирующиеся на использовании радио- и масс-спектрометрических данных и позволяющие характеризовать нефть в целом и классифицировать эти природные объекты по их полному составу, а не на основе сведений об

их отдельных, сравнительно узких фракциях (бензиновых, некоторых алкановых или полициклановых).

Радиоспектротометрический метод интегрального структурно-группового анализа (СГА) в равной мере применим к исследованию углеводородных, и гетероорганических компонентов нефти, в том числе и смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). Единство такого подхода к структурному исследованию всех высокомолекулярных соединений нефти — углеводородов (масел), смол и асфальтенов — дает возможность выявить типичные особенности состава и строения молекул этих нефтяных компонентов, основные черты их сходства и различия. Он уже был использован при изучении множества нефтей различных нефтеносных провинций Евразии [Надилов и др., 1985, 2007; Мир-Бабаев и др., 1986; Горбунова и др., 1987а,б, 2006; Меликадзе и др., 1987; Филимонова и др., 1987а,б; Камьянов и др., 1988; Камьянов, Горбунова, 1990; Камьянов и др., 1999а,б; Головки и др., 2002, 2003а,б, 2004, 2005, 2006], однако лишь единичными образцами представлены в этой коллекции нефти Тимано-Печорского НГБ.

В настоящем сообщении обсуждаются результаты аналогичного СГА смолисто-асфальтеновых компонентов тех же природных углеводородных систем.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нефти, залегающие в карбонатных отложениях на территории бассейна, добыты из московско-сакмарских коллекторов на Усинском и нижнефаменского горизонта на Западно-Тэбукском месторождениях (табл. 1). Существенно различаясь по возрасту вмещающих пород, эти нефти залегают в сравнительно узком интервале глубин 1250—1400 м. Углеводородные системы, приуроченные к терригенным нефтеносным породам, получены из девонских горизонтов, залегающих на значительно разнящихся глубинах: от 150—200 м на Ярегском до 3100 м на Усинском и 3450 м на Харьягинском месторождениях (табл. 2).

Подготовленные образцы нефтей (удаление воды, минеральных солей и механических примесей) разделяли на асфальтены, смолы и масла [Рыбак, 1962; Современные методы..., 1984]. Асфальтены осаждали 40-кратным объемом *n*-гексана (способ Гольде). Из деасфальтизированных нефтей на активированном силикагеле АСК в аппарат Сокслета последовательно экстрагировали масла *n*-гексаном и смолы — смесью бензола и этанола (1:1).

Образцы выделенных асфальтенов и смол подвергали структурно-групповому анализу по методике, основанной на совместном использовании сведений об элементном составе, средних молекулярных массах и данных спектрометрии ПМР [Камьянов, Большаков, 1984; Камьянов и др., 1988]. Для проверки и уточнения результатов СГА в ряде случаев дополнительно привлекали данные спектрометрии ЯМР ¹³C и рентгеновской дифрактометрии [Камьянов, 1992].

Содержание С и Н при элементном анализе продуктов устанавливали традиционными методами сжигания, концентрацию азота — с помощью реактора Покровского и содержание серы — методом двойного сжигания [Климова, 1975]. Молекулярные массы веществ измеряли криоскопией в нафталине на разработанном в ИХН приборе «Крион». Спектры ПМР снимали на Фурье-спектрометре AVANCE-AV-300, используя дейтерохлороформ в качестве растворителя и гексаметилдисилоксан в качестве внутреннего стандарта, при 1 %-й концентрации ВМС.

Ниже используются такие же обозначения структурных параметров, какие применялись в наших предыдущих работах, а именно:

C, H, N, S, O — числа атомов соответствующего элемента в молекуле;

C_а, C_н, C_п, C_α, C_γ — количества атомов углерода в ароматических, нефтяных и парафиновых структурах молекул, в α-положениях к гетерофункциональным и ароматическим ядрам и в не связанных с последними терминальных метильных группах соответственно;

f_а, f_н и f_п — доли атомов С в соответствующих структурных фрагментах;

K_о — общее число колец, K_а и K_н — числа ароматических и нефтяных циклов в молекуле, m_а — среднее число структурных блоков в молекуле;

σ_а — степень замещенности периферических атомов С в ароматических ядрах.

Параметры структурных блоков молекул помечены надстрочными звездочками.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные геолого-геохимические, физико-химические характеристики и классификационные признаки изученных нами нефтей Тимано-Печорского НГБ, являющиеся необходимой основой для последующего сравнения и обобщения аналитических данных, приведены в работе [Головки и др., 2012].

Средние композиционные и структурные характеристики нефтяных смол приведены в табл. 1 и 2, где объекты сгруппированы согласно их приуроченности к карбонатным или терригенным вмещающим породам. Нефти первой группы получены из известняков московско-сакмарских горизонтов на Усин-

Таблица 1.

**Физико-химические характеристики и средние структурные параметры
смолистых компонентов нефтей из карбонатных коллекторов**

Показатель	Месторождения								Зап.-Тэбукское
	Усинское, № скважины								
	1122	1250	3006	8105	8412	2517	3063	Среднее	
Глубина залегания, м	1248	1251	1336	1348	1354	1406	1409	1336	1369
Доля в нефти, %	21.5	15.9	19.4	18.4	22.1	19.8	12.6	20.1	18.5
Возраст	C_2 -Ps ₁								D ₃ fm ¹
Мол. масса, а.е.м.	785	817	855	845	827	898	935	900	849
Элементный состав, мас. %:									
C	82.70	82.54	82.20	82.60	82.49	82.99	83.08	82.78	83.19
H	10.20	9.92	10.00	9.69	10.32	10.08	10.14	9.80	10.55
N	1.11	1.62	1.52	1.43	1.33	1.30	1.45	1.39	1.14
S	3.12	2.99	2.90	3.17	2.86	3.02	3.06	3.02	2.68
O	2.87	2.93	3.38	3.11	3.00	2.64	2.27	3.01	2.44
Среднее число атомов в молекуле:									
C	54.1	56.2	57.2	57.5	58.2	69.0	64.0	59.5	62.4
C _a	15.8	16.0	16.0	16.0	16.4	19.7	17.8	16.8	17.0
C _n	12.1	13.4	13.2	10.5	8.1	19.6	18.8	13.7	9.6
C _n	26.2	26.8	28.7	31.0	33.7	29.7	27.4	9.0	35.8
C _α	9.5	9.7	9.8	9.7	7.7	9.1	8.2	9.3	8.1
C _γ	3.8	4.0	3.9	4.0	4.3	6.4	6.6	4.7	5.9
H	79.4	80.5	81.8	81.2	85.6	90.6	84.8	82.4	103.1
N	0.62	0.95	0.91	0.86	0.79	0.93	0.97	0.94	0.73
S	0.76	0.76	0.75	0.84	0.74	0.94	0.89	0.80	0.75
O	1.41	1.50	1.74	1.64	1.55	1.96	1.22	1.76	1.37
Протонодефицитность молекул:									
z = 2·C – H	28.8	40.1	32.6	33.8	30.8	47.4	43.2	36.6	21.7
100·z/C	53.2	71.4	57.0	58.8	52.9	68.7	67.5	61.5	34.8
Распределение углеродных атомов, %:									
f _a	29.3	28.4	28.0	27.8	28.2	28.5	27.9	28.3	27.3
f _n	22.3	24.0	23.0	18.2	14.0	28.4	29.3	24.2	15.4
f _n	48.4	47.6	49.0	54.0	57.8	43.1	42.8	47.5	57.3
f _n /f _n	2.17	1.98	2.13	2.97	4.13	1.52	1.46	1.96	3.72
Кольцевой состав:									
K _o	9.70	10.67	11.16	11.09	7.13	8.80	8.24	9.67	6.99
K _a	1.27	1.33	1.36	1.51	0.87	4.66	4.21	1.74	2.24
K _n	8.43	9.34	9.80	9.58	6.26	4.14	4.03	7.94	4.75
Параметры среднего структурного блока:									
m _a	1.93	2.01	2.24	1.96	2.02	2.15	2.01	2.05	3.15
K _o *	5.03	5.31	4.98	4.09	3.53	4.09	4.00	4.72	2.22
K _a *	0.66	0.66	0.60	0.78	0.43	2.17	2.09	1.06	0.71
K _n *	4.37	4.65	4.38	3.31	3.10	1.92	1.91	3.66	1.51
C*	29.1	28.0	25.5	19.3	28.8	32.1	31.8	29.2	19.8
C _a *	8.2	8.0	7.1	8.2	8.1	9.2	8.8	8.2	5.4
C _n *	7.3	6.7	5.9	5.4	4.0	9.1	9.3	6.8	3.0
C _n *	13.6	13.3	12.5	15.7	16.7	13.8	13.7	14.2	11.4

Показатель	Месторождения								Зап.-Тэбукское
	Усинское, № скважины								
	1122	1250	3006	8105	8412	2517	3063	Среднее	
C_{α}^*	4.9	4.8	7.9	4.7	3.8	4.2	4.0	4.5	2.6
C_{γ}^*	2.0	2.0	2.1	2.2	2.2	3.0	2.8	2.3	1.6
σ_a	0.66	0.67	0.66	0.66	0.63	0.60	0.58	0.64	0.62
N^*	0.32	0.47	0.41	0.44	0.39	0.43	0.48	0.46	0.23
S^*	0.39	0.38	0.34	0.43	0.37	0.44	0.44	0.39	0.24
O^*	0.73	0.75	0.78	0.84	0.77	0.91	0.61	0.86	0.48

ком и фаменского горизонта на Западно-Тэбукском месторождениях. Нефти второй группы — из терригенных отложений верхнего и среднего девона.

Все описываемые здесь нефти из карбонатных коллекторов содержат в среднем около 20 мас. % смолистых веществ; эти смолы обладают средними молекулярными массами 780—940 а.е.м., на Усинском месторождении несколько повышающимися в наиболее погруженных объектах. Такие молекулярные массы достаточно умеренны по сравнению со встречающимися в других НГБ и могущими достигать 1500 а.е.м. [Сергиенко, 1959; Сергиенко и др., 1979; Камьянов, Горбунова, 1990; и др.].

Смолистые компоненты нефтей из карбонатов Усинского месторождения состоят, как правило, из двухблочных молекул (значения m_a для них меняются от 1.9 до 2.2, составляя в среднем 2.05, см. табл. 1). Такими структурными единицами (блоками) в них служат обрамленные алкильными группами тетра- или пентациклические нафтеноароматические образования ($K_o^* = 4.0—5.3$, в среднем около 4.7), в которых сочетаются 1—2 ароматических и 3—4 нафтеновых цикла. Общее число углеродных атомов в каждом блоке составляет $C^* = 28—32$. Около трети структурных блоков в смолах нефтей, залегающих в верхней части усинской карбонатной толщи, ароматических колец не содержит, т.е. являются алкилполициклановыми. С увеличением глубины залегания продуктивных объектов в пределах этой толщи степень ароматичности смол нарастает, и блоки молекул смол из наиболее погруженных нефтей содержат в среднем по два ароматических цикла.

Особенно пониженным содержанием ароматических колец отличаются структурные единицы нефти из скв. 8412, которая и по углеводородному составу выделяется своей принадлежностью к нафтеновому типу. Полициклановыми, неароматическими в этих смолах являются не менее 57 % структурных единиц ($K_a^* = 0.43$).

Значения C_{α}^* в большинстве случаев не опускаются ниже 4.0, указывая, что ароматические кольца располагаются внутри гибридных нафтеноароматических систем.

Важной особенностью молекул описываемых смол является наличие в них развитых алифатических фрагментов. На каждую структурную единицу этих молекул приходится в среднем по 14 парафиновых атомов углерода, из которых лишь около двух в составе метильных заместителей. Эти атомы явно формируют цепочки весьма слаборазветвленного или линейного строения; не исключено, что длина их в отдельных молекулах может достигать и 30 углеродных атомов (среднее значение $C_n = 29$). В большей значимости алифатических структур смолы существенно отличаются от углеводородных компонентов тех же нефтей, в молекулах которых число парафиновых С-атомов лишь изредка, в наименее погруженных объектах, превышает 12.

Гетероатомный состав структурных единиц рассматриваемых смолистых молекул указывает, что в среднем 46 % блоков содержат атомы азота, т.е. включают пиридиновые или пиррольные циклы. Трудно с уверенностью судить о том, входят ли присутствующие в смолах атомы серы и кислорода в состав гетероциклов или мостиков, связывающих отдельные структурные единицы. Но малая изменчивость числа атомов S в составе средней структурной единицы молекул этих смол, независимо от глубины залегания нефти, равного $S^* = 0.37—0.44$, дает основание предполагать, что многие эти атомы входят в состав термостабильных тиофеновых циклов.

Смолистые компоненты девонской западно-тэбукской нефти заметно отличаются от описанных смол из усинских нефтей по структурно-групповым характеристикам. Они состоят преимущественно из трехблочных молекул ($m_a = 3.15$). Структурные единицы в них намного меньше по общим размерам (построены в среднем из ≈ 20 С-атомов) и беднее циклическими структурами. Почти 30 % структурных единиц не содержат ароматического ядра ($K_a = 0.71$), из нафтеновых фрагментов значительно преобладают моно- и бициклановые ($K_n = 1.51$). По числу углеродных атомов в парафиновых структурах западно-тэбукские смолы лишь немногим уступают усинским, включая 11.4 атома в расчете на структурный

Таблица 2.

**Физико-химические характеристики и средние структурные параметры
смолистых компонентов нефтей из терригенных коллекторов**

Показатель	Месторождения, № скважины						
	Ярегское*		Верхне-	Нижне-	Джъерское	Усинское	Харьгаинское
	НШ-1	НШ-2	омринское				
		89	190	2	7	1099	
Глубина залегания, м	< 200	< 200	942	950	1400	3115	3450
Возраст	D ₂₋₃	D ₂₋₃	D ₂	D ₃	D ₃	D ₂	D ₂
Содержание в нефти, %	22.8	28.2	8.4	11.0	20.0	13.7	3.7
Ср. молек. масса, а.е.м.	1040	925	960	700	805	1105	1235
Элементный состав, мас. %:							
C	85.43	85.77	84.49	84.60	82.54	85.14	82.97
H	9.80	9.59	9.70	10.40	10.17	10.60	11.95
N	1.10	0.91	1.03	0.79	1.22	0.95	0.91
S	1.90	1.93	1.77	2.17	2.67	1.80	0.48
O	1.77	1.80	3.01	2.17	3.40	1.51	3.68
Среднее число атомов в молекуле:							
C	74.1	66.1	66.9	49.4	55.3	78.4	85.4
C _a	22.4	18.3	17.8	17.5	16.5	21.3	19.2
C _n	32.6	33.6	31.6	21.2	12.9	22.8	7.1
C _n	19.1	14.2	17.5	10.7	25.9	34.3	59.1
C _α	9.7	8.5	12.2	8.6	7.6	9.4	9.2
C _γ	7.0	6.2	4.1	3.5	5.4	8.1	6.8
H	101.1	88.0	82.9	72.2	81.1	116.2	146.4
N	0.82	0.60	0.91	0.40	0.70	0.75	0.80
S	0.62	0.56	0.53	0.47	0.44	0.62	0.19
O	1.15	1.04	2.77	0.89	1.71	1.04	2.85
z = 2 · C – H	47.0	44.2	50.9	26.5	29.5	40.6	24.0
100 · z/C	63.4	66.9	76.1	53.7	53.3	51.8	28.1
Доли атомов C, %:							
f _a	30.3	27.7	26.6	35.4	29.8	27.2	22.5
f _n	44.0	50.9	47.2	43.0	23.3	29.1	8.3
f _n	25.7	21.4	26.2	21.6	46.9	43.7	69.2
f _n /f _n	0.58	0.42	0.34	0.50	2.01	1.50	8.34
Кольцевой состав:							
K _o	13.11	11.99	3.52	8.75	10.67	6.68	3.10
K _a	5.26	4.21	5.34	3.90	3.34	2.96	0.50
K _n	7.85	7.78	7.68	4.85	7.33	3.72	2.60
Параметры среднего структурного блока:							
m _a	2.03	1.79	2.18	1.72	2.01	3.15	3.53
K _o *	6.46	6.70	6.20	5.09	5.31	2.12	0.81
K _a *	2.59	2.35	2.68	2.27	2.66	0.97	0.13
K _n *	3.87	4.35	3.52	2.82	2.65	1.15	0.33
C*	36.5	36.9	30.7	28.7	28.0	24.9	24.2
C _a *	11.0	10.2	8.2	10.2	8.0	6.8	3.4
C _n *	16.1	18.8	14.5	12.3	6.7	7.2	2.0
C _n *	9.4	7.9	8.0	6.2	13.3	10.9	16.8
C _α *	4.8	4.8	5.6	5.0	4.8	3.0	2.6
C _γ *	3.5	3.5	1.9	2.0	2.0	2.6	1.9
σ _a	0.59	0.62	0.69	0.65	0.67	0.52	0.48
N*	0.40	0.34	0.42	0.23	0.25	0.24	0.23
S*	0.31	0.31	0.24	0.27	0.22	0.20	0.05
O*	0.57	0.58	1.27	0.52	1.00	0.48	0.81

блок, из них лишь 1.6 метильных. Однако в некоторых молекулах здесь могут содержаться и еще более развитые алкильные цепи вплоть до C_{35} и длиннее. Среди этих структурных единиц гетероорганических почти вдвое меньше.

Изученные нами нефти терригенных горизонтов извлечены из отложений верхнего и среднего девона, значительно различающихся по глубинам залегания — от 150—200 м на Ярегском до превышающих 3000 м на Усинском и Харьягинском месторождениях (см. табл. 2). Это обусловило и существенные различия в составе содержащихся в нефти САВ.

Смолистые компоненты всех нефтей этой группы, залегающих не глубже 1500 м, состоят преимущественно из двухблочных молекул (значения $m_a = 1.7—2.2$).

Структурные блоки в молекулах смол ярегских нефтей крупны (состоят в среднем из 37 углеродных атомов) и очень высокоцикличны. Согласно расчетным данным, в каждом из них сконденсировано по 2.4—2.6 ароматических и 3.9—4.3 нафтеновых кольца. Показано, что в таких молекулах могут присутствовать и неароматические, полицикловые структурные единицы, в том числе стерановые и тритерпановые, так что реальное общее число колец лишь в небольшом числе блоков превышает 5—6.

Алкильные заместители в блоках молекул ярегских смол содержат лишь по 8—9 углеродных атомов, из которых в среднем 3.5 входят в состав метильных групп. Это может свидетельствовать, что в молекулах содержатся преимущественно короткие заместители (метильные, этильные).

Несколько мельче ($C_{28}—C_{31}$) структурные блоки в смолах из верхнеомринской, нижнеомринской и джъерской нефтей, залегающих на умеренных глубинах 940—1400 м. Суммарное число колец в этих блоках снижено до 5.1—6.2, главным образом вследствие меньшего содержания нафтеновых колец. Величины S_a^* в омринских и джъерских смолах превышают критическое значение 4.0, указывая на внутренние расположения ароматических колец в полициклических нафтеноароматических образованиях.

Число парафиновых атомов С в структурных единицах омринских смол так же невелико, как в ярегских, оно почти вдвое больше ($C_n^* = 13.3$) в блоках молекул джъерских смол. Последнее намного больше числа метильных заместителей в насыщенных фрагментах блоков $C_\gamma^* \approx 2$. Ясно, что длинные алкильные заместители в этих молекулах также линейны или очень слабо разветвлены.

Смолы из глубокозалегающих усинской и харьягинской нефтей содержат в молекулах 3—4 структурных единицы состава $C_{24}—C_{25}$, не менее половины молекул смол харьягинской нефти четырехблочные.

Структурные единицы усинских смол содержат в среднем по одному ароматическому и нафтеновому циклу, т.е. являются алкилзамещенными индановыми или тетрагидронафталиновыми. В их алкильных заместителях содержится в среднем до 11 атомов С.

Молекулы смол харьягинской нефти наименее цикличны, 87 % их структурных блоков являются неароматическими, в двух третях блоков нет и нафтеновых колец. Иными словами, основу углеродных скелетов этих молекул составляют парафиновые фрагменты преимущественно линейного или монометилалканового строения.

Доля азотсодержащих структурных единиц в смолистых молекулах описываемых нефтей снижается с глубиной от 34—42 % от общего числа блоков в ярегских и верхнеомринских смолах до 22—24 % в глубже залегающих объектах, в целом симбатно уменьшению числа ароматических ядер в молекулах. Ранее было показано, что среди азотсодержащих компонентов масляных фракций ярегской нефти значительно преобладают соединения нейтрального характера [Мельникова и др., 1980]. Можно предполагать, что структуры, включающие индольные и карбазольные фрагменты, могут доминировать и в составе азотсодержащих компонентов ярегских смол.

Не более 30 % структурных единиц в молекулах ярегских смол могут содержать атомы S ($S^* = 0.31$), особенно если учесть, что некоторое количество атомов серы играет роль межблоковых мостиков. Доли серосодержащих блоков в смолах из нефтей глубже залегающих терригенных горизонтов значительно снижаются с глубиной вплоть до 5 % в смолах харьягинской нефти. Со всей очевидностью это должно свидетельствовать о низкой термической устойчивости сернистых компонентов нефтяных смол, о выполнении атомами серы функций насыщенных сульфидов. Действительно, ранее уже было установлено, что преобладающим типом сернистых соединений в дистиллятных фракциях нефтей Тимано-Печорского НГБ являются именно насыщенные сульфиды (тиацикланы) [Оболенцев, Байкова, 1973].

Описываемые смолы содержат чаще всего до 3 мас. % кислорода ($O^* = 0.5—1.0$). Против наших ожиданий, отнюдь не повышенным оказалось содержание кислорода в смолах из ярегских нефтей, хотя эти нефти, заведомо залегающие в зоне гипергенеза, в наибольшей степени могли подвергнуться окислительным превращениям.

Таким образом, углеродные скелеты молекул смолистых компонентов нефтей, приуроченных к карбонатным вмещающим отложениям на месторождениях Тимано-Печорского НГБ, регулярно и практически независимо от глубины залегания обогащены алифатическими структурами подобно масляным

Таблица 3. Общие характеристики и структурные параметры нефтяных асфальтенов

Показатель	Месторождения				
	Ярегское		Нижнеомринское	Западно-Тэбукское	Джьерское
	НШ-1	НШ-2			
Содержание в нефти, мас. %	0.6	3.1	0.9	5.0	4.4
Средняя мол. масса, а.е.м.	1620	1730	1235	1340	1255
Элементный состав, мас. %:					
C	84.03	83.57	83.66	84.35	82.40
H	9.52	8.96	8.44	7.05	9.71
N	1.22	2.05	1.24	0.86	2.13
S	2.04	1.69	1.98	2.67	2.68
O	3.19	3.73	4.68	5.07	3.08
Среднее число атомов в молекуле:					
C	113.4	120.5	86.1	94.2	86.2
C _a	38.9	42.9	34.6	28.9	34.0
C _н	35.8	37.1	22.9	26.6	21.2
C _п	39.4	40.5	28.6	28.6	31.0
C _α	15.5	15.5	16.4	17.5	11.9
C _γ	8.5	10.4	9.1	8.8	8.5
H	153.0	153.8	103.4	93.7	120.9
N	1.41	2.53	1.09	0.82	1.9
S	1.03	0.91	0.76	1.12	1.1
O	3.23	4.03	3.61	4.25	2.4
Протонодефицитность: $z = 2C - H$	73.9	87.2	68.8	94.7	51.5
100z/C	65.2	72.4	79.9	100.5	59.7
Кольцевой состав: K _o	18.07	22.43	20.80	23.18	14.93
K _a	9.33	10.94	10.46	12.22	8.62
K _н	8.74	11.49	10.34	10.96	6.31
Распределение атомов C, %:					
f _a	33.8	35.6	40.2	41.3	39.4
f _н	31.5	30.8	23.8	28.3	24.6
f _п	34.7	23.6	36.2	30.4	36.0
Параметры структурных блоков:					
m _a	2.91	3.30	3.04	3.50	2.72
K _o *	6.14	6.91	6.62	6.62	5.49
K _a *	3.17	3.37	3.33	3.49	3.17
K _н *	2.97	3.54	3.27	3.13	2.32
C*	38.5	37.1	28.5	26.9	31.7
C _a *	13.4	13.6	12.7	12.7	12.5
C _н *	12.3	11.2	7.5	7.6	7.8
C _п *	12.8	12.3	9.4	8.2	11.4
C _α *	5.3	4.8	5.4	5.0	4.4
C _γ *	2.9	3.2	3.0	2.8	3.2
σ _a	0.59	0.54	0.60	0.61	0.51
N*	0.47	0.77	0.35	0.23	0.71
S*	0.36	0.28	0.24	0.32	0.39
O*	1.11	1.22	1.15	1.21	0.90

фракциям тех же нефтей, неизменно относящимся к метаново-нафтеновому углеводородному типу [Головко и др., 2012].

По структурно-групповому составу намного разнообразнее смолы в нефтях из терригенных коллекторов. В молекулах гетероатомных компонентов нефтей верхних горизонтов сильно развиты нафтенароматические и полицикловые структуры, доли последних закономерно снижаются почти до исчезновения в смолах из наиболее глубоко расположенных объектов.

Структурный анализ асфальтеновых компонентов нефтей проведен только в тех случаях, когда имевшиеся в нашем распоряжении объемы проб и концентрации этих веществ в сырье позволили выделить их в количествах, достаточных для анализа принятым методом. Полученные данные приведены в табл. 3.

Как и обычно, средние молекулярные массы изученных здесь асфальтенов выше, чем у смолистых компонентов тех же нефтей. Самые крупные частицы с массами 1600—1700 а.е.м. характерны для асфальтенов ярегских нефтей, в остальных нефтях обнаружены асфальтены с молекулами не тяжелее 1340 а.е.м.

Известно, что в виде асфальтенов из алкановых растворов нефти осаждаются соединения, содержащие достаточно крупные конденсированные полициклоароматические ядра, способные формировать слоистые макрочастицы из нескольких плоскопараллельно уложенных ядер («асфальтеновые пачки») [Камьянов и др., 1983, 1988; Головко и др., 2010]. Так, частицы асфальтенов, выделенные из нефтей Тимано-Печорского НГБ, состоят в среднем из трех-четырех слоев ($m_a = 2.7—3.5$), основу каждого из которых составляют триареновые и еще более крупные ядра ($K_a^* = 3.2—3.5$). С этими ядрами сконденсированы по одному-два нафтеновых фрагмента ($C_a^* = 4.4—5.4$, т.е. больше четырех), содержащих вместе по 2-4 кольца в расчете на одно ароматическое ядро. Еще по 8—12 углеродных атомов обрамляют эти нафтеноароматические образования в виде алкильных заместителей, среди которых есть и довольно длинные, до C_{12} и большие, также слаборазветвленные, как и в нефтяных смолах. Значительные количества атомов азота, серы и кислорода в составе структурных единиц выдает важную роль гетероароматических ядер в формировании асфальтеновых «пачек».

К сожалению, количество изученных асфальтеновых образцов (лишь четыре из нефтей, извлеченных из терригенных вмещающих отложений, и единственный — из западно-тэбукской нефти, залегающей в карбонатном коллекторе) явно недостаточно для уверенного суждения о закономерностях в составе и структурных особенностях этих интересных нефтяных компонентов.

Резюмируя изложенные экспериментальные данные, отметим, что они четко указывают на важную роль фациально-литологических факторов в формировании состава природных углеводородных систем в недрах. Симбатное обогащение нефтяных масел и смол алифатическими фрагментами молекул с глубиной отражает парагенезис углеводородных и гетероорганических компонентов нефти в недрах.

ЛИТЕРАТУРА

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

Бека К., Высоцкий И.В. Геология нефти и газа. М., Недра, 1976, 592 с.

Головко А.К., Певнева Г.С., Горбунова Л.В., Чен Дун, Камьянов В.Ф. Нефти Северо-Восточного Китая // Нефтехимия, 2002, т. 42, № 2, с. 67—74.

Головко А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д. Высокомолекулярные компоненты миоценовых нефтей Сахалина // Нефтехимия, 2003а, т. 43, № 2, с. 83—90.

Головко А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф., Донг Ч.Л., Савиных Ю.В. Высокомолекулярные компоненты нефтей месторождений Вьетнама // Нефтехимия, 2003б, т. 43, № 4, с. 353—355.

Головко А.К., Головко Ю.А., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф., Мурнерен Т. Структурно-групповой состав компонентов нефтей Восточной и Юго-Восточной Монголии // Нефтехимия, 2004, т. 44, № 4, с. 266—273.

Головко А.К., Горбунова Л.В., Йованчичевич Б., Камьянов В.Ф., Стоянович К. Кайнозойские нефти Паннонского бассейна (Югославия) // Нефтехимия, 2005, т. 45, № 3, с. 178—188.

Головко А.К., Головко Ю.А., Горбунова Л.В., Певнева Г.С., Камьянов В.Ф. Высокомолекулярные компоненты девонских нефтей Тимано-Печорской провинции // Природные битумы и тяжелые нефти. СПб., Недра, 2006, с. 79—89.

Головко А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф. Закономерности в структурно-групповом составе высокомолекулярных гетероатомных компонентов нефтей // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (3), с. 364—374.

Головко А.К., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д. Физико-химические характеристики и углеводородный состав нефтей Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (11), с. 1580—1594

Горбунова Л.В., Филимонова Т.А., Камьянов В.Ф. Состав и строение смолистых компонентов нефтей Западной Сибири // Нефтехимия, 1987а, т. 27, № 4, с. 455—461.

Горбунова Л.В., Филимонова Т.А., Камьянов В.Ф. Хроматографическое разделение и структурный анализ смолистых компонентов нефтей Западной Сибири // Нефтехимия, 1987б, т. 27, № 4, с. 462—468.

Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д., Головко А.К. Высокомолекулярные компоненты нефтей Нижней Саксонии и Прибалтики // Химия нефти и газа (Материалы VI Международной конф.). Томск, Изд-во ИОА СО РАН, 2006, с. 163—166.

Гусева А.Н., Гейро С.С. Геохимические типы нефтей Тимано-Печорского бассейна // Изв. АН СССР, Сер. геол., 1974, № 8, с. 105—114.

Добрянский А.Ф. Химия нефти. М., Гостоптехиздат, 1961, 224 с.

Камьянов В.Ф. Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов по данным спектрометрии ПМР и рентгеновской дифракции // Проблемы химии нефти. Новосибирск, Наука, 1992, с. 121—128.

Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // Нефтехимия, 1984, т. 24, № 4, с. 450—459.

Камьянов В.Ф., Горбунова Л.В. Закономерности в структурно-групповом составе нефтяных смол // Геология нефти и газа, 1990, № 6, с. 32—34.

Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей. Новосибирск, Наука, 1983, 238 с.

Камьянов В.Ф., Филимонова Т.А., Горбунова Л.В., Лебедев А.К., Сивиролов П.П. Нефтяные смолы и асфальтены // Химический состав нефтей Западной Сибири. Новосибирск, Наука, 1988, с. 177—269.

Камьянов В.Ф., Горбунова Л.В., Огородников В.Д. Новый подход к классификации каустобиолитов // Нефтехимия, 1999а, т. 39, № 2, с. 134—143.

Камьянов В.Ф., Браун А.Е., Горбунова Л.В. Нефти Ульяновской области // Нефтехимия, 1999б, т. 39, № 1, с. 14—22.

Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., Химия, 1975, 288 с.

Меликадзе Л.Д., Купрашвили Б.Г., Лебедев А.К., Сивиролов П.П., Камьянов В.Ф. Физико-химические и спектральные характеристики смолисто-асфальтеновых веществ нефтей Грузии // Изв. АН ГрузССР, Сер. хим., 1987, т. 13, № 4, с. 256—262.

Мельникова Л.А., Хорошева С.И., Байкова А.Я., Беньковский В.Г. Азоторганические соединения нефти Ярегского месторождения // Химия и технология топлив и масел, 1980, № 10, с. 35—37.

Мир-Бабаев М.Ф., Лебедев А.К., Самедова Ф.И., Камьянов В.Ф. Структурно-групповой состав смол и асфальтенов из типичных нефтей Азербайджана // Азерб. хим. журнал, 1986, № 5, с. 98—103.

Надиров Н.К., Лебедев А.К., Мусаев Г.А., Фищук Г.В., Есенбаева М.Ш., Камьянов В.Ф. Нефтяные и кировые асфальтены. Структурные особенности высокомолекулярных компонентов нефтей и битумов Западного Казахстана // Изв. АН Каз. ССР, Сер. хим., 1985, № 5, с. 77—83.

Надиров Н.К., Головко А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д. Состав и структурные особенности компонентов разнотипных нефтей Западного Казахстана // Нефть и газ (Алматы), 2007, № 2, с. 66—79.

Нефти СССР / Под ред. З.В. Дриацкой, М.А. Мхчян и Н.М. Жмыховой. Т. 3. М., Химия, 1972, 464 с.

Оболенцев Р.Д., Байкова А.Я. Сераорганические соединения нефтей Урало-Поволжья и Сибири. М., Наука, 1973, 264 с.

Островский М.И., Ботнева Т.А., Панкина Р.Г., Шулова Н.С., Холодилов В.А. Состав нефти и формирование залежей в ордовикско-нижнедевонских отложениях Печорской синеклизы // Советская геология, 1985, № 4, с. 35—39.

Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М., Гостоптехиздат, 1962, 888 с.

Сергиенко С.Р. Очерк развития химии и переработки нефти. М., Изд-во АН СССР, 1955, 310 с.

Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М., Гостоптехиздат, 1959, 412 с.

Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти (смолы и асфальтены). М., Наука, 1979, 270 с.

Современные методы исследования нефтей / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темялко и Л.И. Хотынцевой. Л., Недра, 1984, 432 с.

Филимонова Т.А., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф. Асфальтены нефтей Западной Сибири // Нефтехимия, 1987а, т. 27, № 5, с. 608—615.

Филимонова Т.А., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф. Структурные характеристики асфальтенов из типичных нефтей Западной Сибири // Нефтехимия, 1987б, т. 27, № 5, с. 723—729.

*Рекомендована к печати 23 апреля 2012 г.
В.А. Каширцевым*

*Поступила в редакцию
12 апреля 2011 г.*