

УДК 579.22:579.66:547.912

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ БЕНЗОЛЬНЫХ, СПИРТО-БЕНЗОЛЬНЫХ СМОЛ И КЕРОГЕНА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОРОД (НА ПРИМЕРЕ ПОРОД БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ГЫДАНСКОГО ПОЛУОСТРОВА)

© 2019 г. Г. Н. Гордадзе^{1, *}, М. В. Гируц¹, А. Р. Пошибаева¹, В. В. Пошибаев¹, А. А. Гаянова¹, А. В. Постников¹, О. В. Постникова¹

¹Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

*E-mail: gordadze@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.06.2019 г.

После доработки 26.06.2019 г.

Принята к публикации 02.07.2019 г.

Проведен мягкий термоллиз бензольных, спирто-бензольных смол и керогена органического вещества (ОВ) пород баженовской свиты северной части Гыданского полуострова. Найдено, что высокомолекулярные соединения бензольных, спирто-бензольных смол и керогена содержат в виде фрагментов гомологические ряды *n*-алканов C₁₀–C₄₀, изопренанов, *n*-алкилциклогексанов C₁₀–C₃₀, *n*-алкилбензолов C₁₀–C₃₀, стераны и терпаны, которые находятся в нефтях. Показано, что, несмотря на различие в полярности бензольных и спирто-бензольных смол, относительное распределение углеводородов-биомаркеров (УВ-биомаркетов) в продуктах термоллиза близко и отличается от такового в продуктах термоллиза керогена. Степень зрелости бензольных и спирто-бензольных смол по стерановым и терпановым коэффициентам значительно ниже степени зрелости керогена. В результате термоллиза бензольных, спирто-бензольных смол и керогена найден неопределенный изопрен сквален, а в продуктах термоллиза спирто-бензольных смол – олеанан. Близкая продуктам термоллиза смол и керогена картина по распределению *n*-алканов и изопренанов ранее нами наблюдалась в растворимой части и в термоллизатах биомассы архей *Thermoplasma* sp.

Ключевые слова: бензольные смолы, спирто-бензольные смолы, кероген, термоллиз, баженовская свита, углеводороды-биомаркеры

DOI: 10.1134/S0028242119060042

Смолисто-асфальтеновые вещества представляют собой полярные высокомолекулярные компоненты нефти и ОВ пород. Кероген ОВ пород является сложным геополимером. По мнению Дж. Ханта [1], кероген присутствует в любых типах осадочных пород, а его свойства и химический состав зависят от процессов диагенеза, физико-химических условий среды осадконакопления и типа ОВ. По существующим представлениям все компоненты ОВ пород, в том числе смолы и кероген, несут в своей химической структуре и стереохимии информацию о генезисе ископаемого ОВ и процессах, происходящих при его трансформации в осадочной толще [2, 3].

Для получения информации о строении углеводородных и гетероорганических структурных фрагментов в молекулах смолисто-асфальтеновых веществ широко используется их термоллиз [2–22]. Информация о химическом строении смол, асфальтенов и керогена ОВ пород и нефтей важна для решения проблем генезиса нефтей. Кроме то-

го информация о том, из каких углеводородных фрагментов состоят эти высокомолекулярные компоненты, важна при разработке и совершенствовании технологий переработки остаточных фракций тяжелых нефтей, доля которых в общем объеме добываемого и перерабатываемого углеводородного сырья в последнее время неуклонно растет. Тяжелые нефти, как правило, характеризуются значительным содержанием смолисто-асфальтеновых (САВ) компонентов, содержание которых может превышать 35%.

Изучению состава смол и асфальтенов нефтей, керогена и ОВ пород посвящено достаточно много работ [2–6, 22–33]. В работе Л.С. Борисовой комплексом физических и физико-химических методов (элементный анализ, ЯМР-, ЭПР-спектроскопия в ИК- и видимой области, пиролиз Rock-Eval) изучались бензольные и спирто-бензольные смолы западно-сибирских нефтей различного возраста. Было показано, что они характеризуются незначительной концентрацией серы

и высоким содержанием кислорода, высокой степенью ароматичности их молекул. Наиболее четко эти особенности состава смол нефтей проявляются при изучении их спирто-бензольных разностей. По результатам исследования авторы констатировали, что состав и структура смол тесно связаны с физико-химическими свойствами нефтей, структурными особенностями углеводородной части.

В работе Демирбас [28] показано, что углеводородный скелет смолистых компонентов нефтей содержит крупные фрагменты — нафтеновые, ароматические и гетероароматические циклы с алифатическими боковыми заместителями.

В работах А.К. Головки и др. [8, 9, 26] обобщен экспериментальный материал по структурно-групповому составу и макроструктурным характеристикам высокомолекулярных компонентов смол и асфальтенов нефтей. Показано, что большинство молекул нефтяных смол включают 1–3 структурных блока ароматических и 0–5 нафтеновых циклов в таких сочетаниях, что общее число колец в блоке не превышает 5–6. Средняя молекулярная масса смол обычно не превосходит 1000–1500 а.е.м. Асфальтены отличаются от смол из того же источника большим количеством структурных единиц в молекулах (до пяти), преимущественно три- или тетрациклоароматической природой этих единиц (блоков), меньшей степенью замещенности ароматических ядер и меньшей долей углеродных атомов в насыщенных фрагментах молекул. Средняя молекулярная масса нефтяных асфальтенов, измеренная методом криоскопии, не превышает 2500 а.е.м.

Кероген, как уже было сказано выше, является нерастворимым ОВ пород, сложным геополимером, молекулярная масса которого достигает 30000 а.е.м. Изучению химической структуры керогена, также как и смол, посвящено большое количество исследований [2, 3, 34, 35].

Интересной и полной является серия исследований под руководством В.К. Шиманского [14], когда был детально изучен процесс ступенчатого термолитического распада керогена слабопреобразованных сланцев.

В работах Г.Н. Гордадзе [2, 3] разработан метод мягкого термолитического распада керогена, асфальтенов и смол ОВ пород и нефтей с последующим изучением распределения ароматических УВ состава C_8 , легких УВ состава C_5 – C_8 и высокомолекулярных УВ-биомаркеров и адамантаноидов. Было показано, что при проведении мягкого термолитического распада без хлороформенного битумоида (ХБ) минеральная матрица не оказывает каталитического воздействия на продукты распада, а получаемая при термолитическом расходе информация сопоставима с таковой в случае мягкого термолитического распада без ХБ. Таким образом, предложенный метод не

только дает возможность получения более достоверных выводов, но и позволяет вместо термолитического распада керогена, процесс выделения которого достаточно трудоемкий, осуществить мягкий термолитический дебитуминированных пород, получить которые проще. Кроме того, при работе с дебитуминированной породой не происходит химического воздействия реагентов и потерь вещества, которые обычно наблюдаются при выделении керогена.

Из сказанного выше можно заключить, что в литературе отсутствуют данные о том, какие углеводородные фрагменты содержатся в бензольных и спирто-бензольных смолах ОВ пород на молекулярном уровне и каково сходство и различие в распределении УВ в смолах и керогене ОВ пород. Работы, направленные на углубленное исследование структуры молекул смол и керогена, имеют как теоретическое значение с точки зрения происхождения нефти, так и прикладное — при переработке ОВ пород и нефтей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны породы баженовской свиты северной части Гыданского полуострова. Баженовская свита — уникальный объект, который является основным нефтематеринским комплексом Западно-Сибирской нефтегазонасыщенной провинции, а в настоящее время представляет интерес и как источник получения сланцевой нефти и газа.

Методами растровой электронной микроскопии и рентгено-спектального анализа было исследовано 30 образцов пород в интервале глубин 3448.58–3467.95 м (рис. 1). В пределах данного интервала были выделены и охарактеризованы следующие основные типы пород: аргиллиты силицитовые, силициты глинистые, аргиллиты известковистые, известняки микрозернистые, силицитоглинисто-керогеновые породы, карбонатно-силицитоглинисто-керогеновые породы, аргиллиты алевро-силицитовые, сидериты тонкозернистые. Между выделенными литотипами существуют переходные различия. Отложения баженовской свиты характеризуются сложноустроенной тонкодисперсной структурой. В состав отложений входят такие тонкодисперсные компоненты как кремнистая, глинистая, карбонатная, керогеновая, пиритовая, фосфатная. Преобладание той или иной (или нескольких) компонент определено их отнесение к тому или иному литотипу.

В целом в верхней и нижней части разреза выделяются комплексы пород с преобладанием глинистой компоненты. В этих отложениях кремнистая компонента представлена зернами кварца размером менее 3 мкм. В них, как правило, незначительно проявлены вторичные процессы окрем-

нения. Доля глинистой компоненты часто составляет более 45–55%. Образец, отобранный с глубины 3454.70 м для детальных геохимических исследований на молекулярном уровне, относится к верхней части разреза, более глинистой.

Образец, отобранный с глубины 3456.56 м, относится к средней части разреза, которая отличается сложным многокомпонентным составом. Для средней части разреза характерно преобладание органической компоненты над минеральной. Кремнистая компонента распределена как в виде мелкодисперсных зерен кварца, так и в виде линз вторичного окремнения.

Особенностью средней части разреза является наличие многочисленных включений сфалерита (иногда с примесью халькопирита) в виде послонных линз. Кроме этого, здесь были обнаружены минералы – оксиды Fe и Al, а также оксиды Ti. Их послонное (линзовидное) распределение, по-видимому, указывает на их вероятное образование на стадиях седиментогенеза- и (или) раннего диагенеза. Формирование сульфидов Zn, Cu, оксидов Ti происходило, вероятно, в результате средне-, высокотемпературных гидротермальных процессов, имевших место в зонах разломов в глубоководных частях морского бассейна. Современными аналогами таких зон являются гидротермальные поля глубоководных равнин. Эти зоны являются настоящими оазисами жизни, в которых осуществляются сложные многокомпонентные биохемосинтетические реакции.

Из породы путем экстракции хлороформом получали растворимую часть ОВ пород (хлороформенный битумоид “А”, ХБ “А”) и нерастворимую часть ОВ (кероген) с породой – дебитуминизированную породу. Путем осаждения асфальтенов *n*-гексаном получали асфальтены и ХБ “А” без асфальтенов. Из хлороформенного битумоида “А” по методу Д.К. Жесткова на силикагеле марки АСК получали насыщенные УВ, нейтральные смолы, бензольные смолы и спирто-бензольные смолы.

Дебитуминизированную породу (кероген), бензольные и спирто-бензольные смолы подвергли термолузу по методу Г.Н. Гордадзе в запаянной ампуле при температуре 330°C в течение 6 ч с последующим изучением закономерностей распределения УВ методом хромато-масс-спектрометрии [2, 3].

Экстракция хлороформенного битумоида “А”

Образцы пород, отобранные с глубин 3454.70 и 3456.56 м, предварительно были измельчены в ступке и просеяны через сито 0.315 мм. Бумажные фильтры и вату очищали путем экстракции хлороформом в аппарате Сокслета.

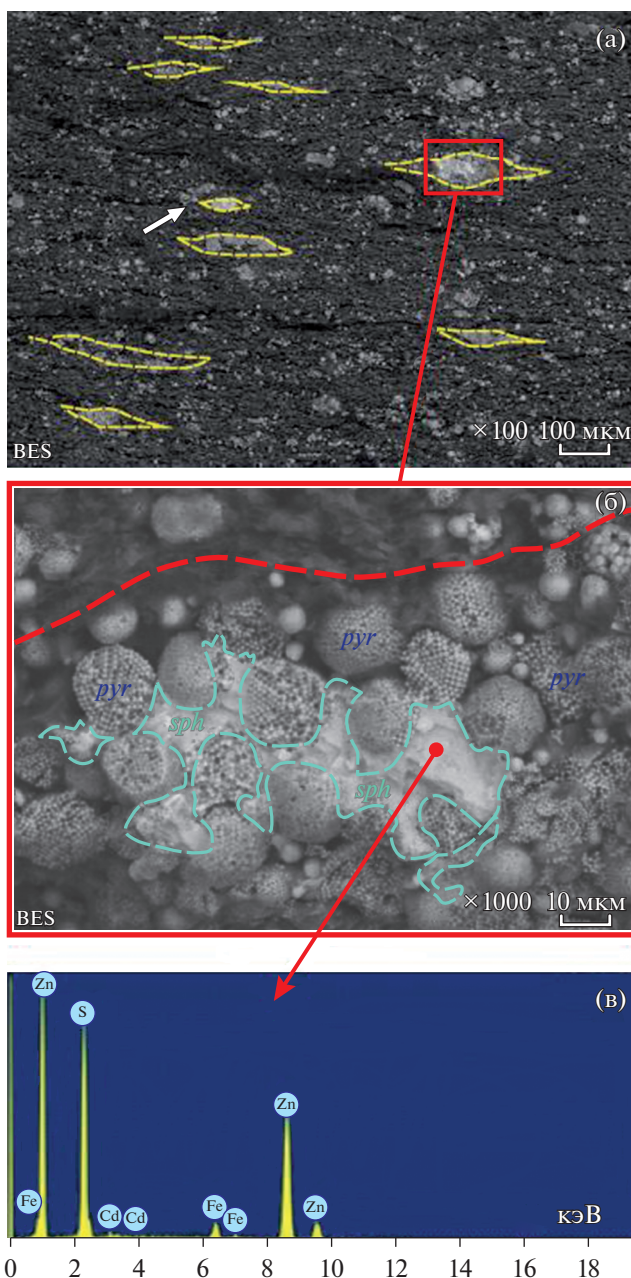


Рис. 1. Заполнение пространства между фрамбоидами пирита сфалеритом в карбонатно-силицистово-глинисто-керогеновых породах средней части разреза: (а) – линзовидное, послонное распределение пирита и сфалерита (увеличение $\times 100$); (б) – вторичное заполнение пустот между фрамбоидами пирита сфалеритом (увеличение $\times 1000$); (в) – рентгеновский спектр сфалерита.

Экстракцию ХБ “А” (растворимой части ОВ породы) проводили в аппарате Сокслета предварительно перегнанным на ректификационной колонке хлороформом (в течение 7–10 дней). Растворитель отгоняли в мягких условиях на роторном испарителе при температуре водяной ба-

ни 40°C, вакууме 450 мБар и скорости вращения колбы 60 об./мин.

Получение асфальтенов и выделение бензольных и спирто-бензольных смол из хлороформенного битумоида по методу Д.К. Жесткова [36]

Асфальтены получали по стандартной методике путем осаждения 40-кратным избытком *n*-гексана.

Смоли нейтральные, бензольные и спирто-бензольные получили путем адсорбционной хроматографии по методу Д.К. Жесткова.

Разделение смол проводили на силикагеле марки АСК (активированный силикагель крупнопористый). Кратность силикагеля к навеске 100 : 1. Сначала экстрагировали нейтральные смолы *n*-гексаном. После окончания экстракции масел проводили десорбцию бензольных смол бензолом, а затем спирто-бензольные смолы десорбировали спирто-бензольной смесью (соотношение 1 : 1). Десорбцию проводили в течение недели для каждого из растворителей (до получения бесцветного экстракта).

Термолиз бензольных, спирто-бензольных смол и керогена

Бензольные и спирто-бензольные смолы, полученные по методике Д.К. Жесткова, подвергали термолизу при 330°C в течение 6 ч в запаянных стеклянных ампулах. В аналогичных условиях подвергали термолизу и дебитуминизированную породу (кероген с породой). Как было отмечено выше, минеральная матрица и стенки сосуда не оказывают каталитического воздействия на продукты распада, не идут даже реакции эпимеризации [2, 3].

Распределение УВ, образованных при термолизе, исследовали методом хроматомасс-спектрометрии.

Анализ углеводородов методом хромато-масс-спектрометрии

Анализ *n*-алканов, изопренанов, *n*-алкилциклогексанов, *n*-алкилбензолов и сквалена в битумоиде, продуктах термолиза бензольных, спирто-бензольных смол и керогена проводили методом хромато-масс-спектрометрии. Исследование осуществлялось на приборе "Agilent Technologies 6890N/5975C" с компьютерной обработкой данных в режиме SIM. Разделение УВ проводили на капиллярной колонке с силиконовой фазой HP-1MS 25 м × 0.25 мм в режиме линейного программирования температуры от 40°C до 290°C со скоростью подъема температуры 4°C/мин.

Запись спектров осуществляли в режиме сканирования с интервалом 2 с. Затем выполняли компьютерную реконструкцию масс-хромато-

грамм по характерным для различных групп УВ осколочным ионам. Использовали ионы m/z 71 для *n*-алканов и изопренанов, m/z 83 для *n*-алкилциклогексанов, m/z 91, 92 для *n*-алкилбензолов, m/z 217, 218 и m/z 177, 191 для три-, тетра- и пентациклических терпанов. Все спектры сняты при энергии ионизации 70 эВ и ускоряющем напряжении 3500 В. Температура камеры ионизации 250°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате мягкого термолиза бензольных, спирто-бензольных смол и керогена образуются те же УВ-биомаркеры (*n*-алканы, изопренаны, *n*-алкилциклогексаны, *n*-алкилбензолы, стераны и терпаны), которые находятся в нефтях. Рассмотрим закономерности их распределения.

***n*-Алканы и изопренаны.** В результате мягкого термолиза бензольных смол, спирто-бензольных смол и керогена ОВ пород изученных образцов образуются *n*-алканы состава C₁₀–C₄₀ и изопренаны. Причем их распределение в продуктах термолиза смол и керогена различно.

Интересно отметить, что в продуктах термолиза бензольных и спирто-бензольных смол одного и того же образца наблюдается близкое распределение *n*-алканов. Вместе с тем, их распределение значительно отличается между образцами пород. Так, в продуктах термолиза спирто-бензольных смол образца породы, отобранного с глубины 3456.56 м, преобладают высокомолекулярные *n*-алканы с нечетным числом атомов углерода в молекуле (C₂₇, C₂₉, C₃₁) над четными *n*-алканами (C₂₆, C₂₈, C₃₀). В бензольных и спирто-бензольных смолах образца породы, отобранного с глубины 3454.70 м, наблюдается мономодальное распределение *n*-алканов C₁₀–C₄₀ с максимумами, приходящимися на C₁₅ и C₁₆.

В продуктах термолиза керогена обоих образцов пород (рис. 2) преобладают *n*-алканы с четным числом атомов углерода в молекуле (C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₂) над нечетными *n*-алканами (C₁₅, C₁₇, C₁₉, C₂₁); наблюдается также повышенная относительная концентрация *n*-C₂₅.

Отличается также величина генетического показателя пристан/фитан: в термолизатах смол она больше единицы и варьирует в пределах 1.32–1.50, а в термолизатах керогена ниже единицы – 0.82 и 0.89 (табл. 1, рис. 3).

Как в продуктах термолиза бензольных и спирто-бензольных смол, так и в продуктах термолиза керогена ОВ пород изученных образцов образуется непредельный нерегулярный изопренен сквалена (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен). Причем этот УВ в продуктах термолиза спирто-бензольных смол образца породы, отобранного с глубины 3454.70 м, со-

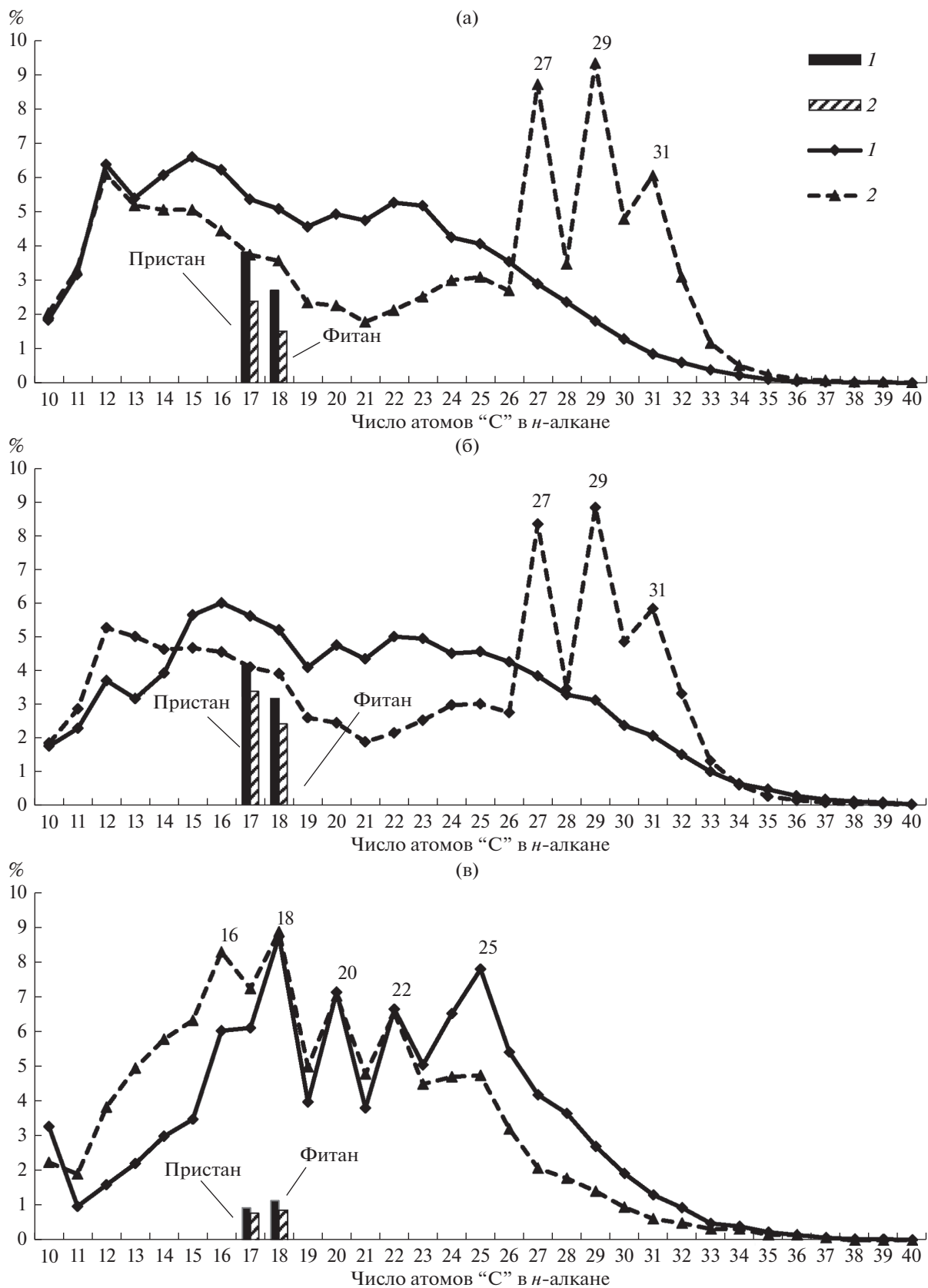


Рис. 2. Распределение *n*-алканов и изопренов в продуктах термолитза бензоных смол (а), спирто-бензоных смол (б) и керогена (в) ОВ образцов пород баженовской свиты северной части Гыданского полуострова, отобранных на глубине 3454.70 (1) и 3456.56 м (2).

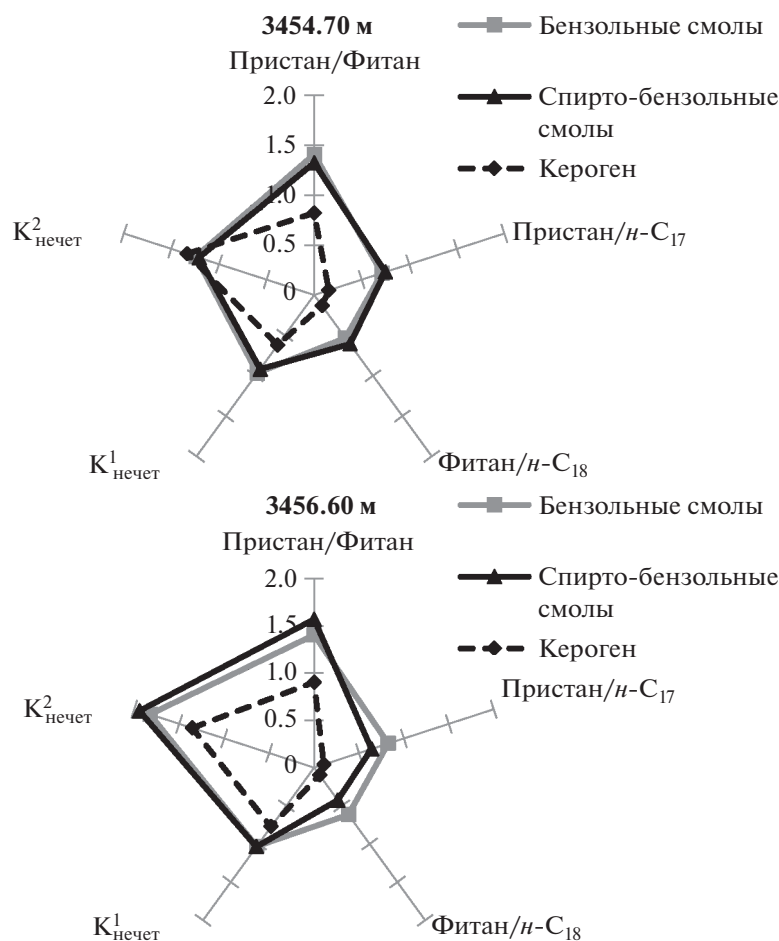


Рис. 3. Геохимическая характеристика продуктов термоллиза бензольных смол, спирто-бензольных смол и керогена ОБ пород баженовской свиты северной части Гыданского полуострова по *n*-алканам и изопренамам.

держится в количествах, значительно превышающих таковое в остальных термолизатах (табл. 1).

Необходимо отметить, что близкая картина по распределению *n*-алканов и изопренов ранее нами наблюдалась в растворимой части и в термолизатах биомассы термоацидофильных архей *Thermoplasmatales*, а именно у представителей этого порядка – *Thermoplasma* sp. [37].

***n*-Алкилциклогексаны и *n*-алкилбензолы.** В результате термоллиза бензольных и спирто-бензольных смол, керогена ОБ пород образуются *n*-алкилциклогексаны и *n*-алкилбензолы состава C₁₀–C₃₀ (рис. 4, 5).

В отличие от образца породы, отобранного на глубине 3456.6 м, в термолизатах бензольных и спирто-бензольных смол наблюдается превалирование *n*-алкилциклогексанов с нечетным числом атомов углерода в молекуле (C₁₅, C₁₇, C₂₁, C₂₃, C₂₇, C₂₉). Распределение *n*-алкилбензолов в термолизатах бензольных и спирто-бензольных смол обоих образцов близкое и отличается от такового в термолизатах керогена.

Стераны и терпаны. По генетическим показателям – соотношению регулярных стеранов C₂₇, C₂₈ и C₂₉ и прегнановому индексу (соотношению прегнанов C₂₁–C₂₂ стеранов C₂₇–C₂₉ [3]) не трудно заметить, что продукты термоллиза бензольных, спирто-бензольных смол и керогена отличаются друг от друга (табл. 2). Величина отношения стеранов C₂₇/C₂₉ в термолизатах смол и керогена образца породы, отобранного с глубины 3454.70 м, близкая (0.84–0.89) и отличается от таковой в термолизатах образца породы, отобранного с глубины 3456.56 м (0.96–1.17). Величина отношения стеранов C₂₈/C₂₉ в термолизатах бензольных и спирто-бензольных смол образца породы, отобранного на глубине 3454.70 м, значительно отличается между собой: 1.21 против 0.74, соответственно. Необходимо отметить, что в термолизате спирто-бензольных смол, в отличие от других термолизатов, наблюдается наличие олеанана и аномально высокая концентрация сквалена. Известно, что 18- α (H)-олеанан находится в нефтях континентального генезиса [38, 39].

Таблица 1. Геохимическая характеристика продуктов термолитза бензольных смол, спирто-бензольных смол и керогена ОВ пород баженовской свиты северной части Гыданского полуострова по *n*-алканам и изопренам

Глубина отбора, м	Термолизат	Пристан/ Фитан	Пристан/ <i>n</i> -C ₁₇	Фитан/ <i>n</i> -C ₁₈	Пристан+ Фитан/ <i>n</i> -C ₁₇ + + <i>n</i> -C ₁₈	<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₂₅	K ¹ _{нечет}	K ² _{нечет}	Сквален/ <i>n</i> -C ₂₈
3454.70	Бензольные смолы	1.41	0.71	0.53	0.62	1.62	0.97	1.24	0.80
	Спирто-бензольные смолы	1.32	0.76	0.61	0.68	1.24	0.92	1.21	4.18
	Кероген	0.82	0.15	0.13	0.14	0.45	0.62	1.34	1.97
3456.56	Бензольные смолы	1.50	0.63	0.43	0.53	1.63	1.04	1.94	0.92
	Спирто-бензольные смолы	1.42	0.84	0.63	0.74	1.55	1.03	1.83	0.43
	Кероген	0.89	0.09	0.09	0.09	1.33	0.78	1.36	1.97

Примечание: $K_{\text{нечет}}^1 = (n\text{-C}_{13} + n\text{-C}_{15} + n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{19} + n\text{-C}_{21}) / (n\text{-C}_{14} + n\text{-C}_{16} + n\text{-C}_{18} + n\text{-C}_{20} + n\text{-C}_{22})$;

$K_{\text{нечет}}^2 = (n\text{-C}_{25} + n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31} + n\text{-C}_{33}) / (n\text{-C}_{26} + n\text{-C}_{28} + n\text{-C}_{30} + n\text{-C}_{32} + n\text{-C}_{34})$; сквален – 2,6,10,15,19,23-гексаметил-тетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен.

Таблица 2. Геохимическая характеристика продуктов термолитза бензольных смол, спирто-бензольных смол и керогена ОВ пород баженовской свиты северной части Гыданского полуострова по стеранам

Глубина отбора, м	Термолизат	C ₂₇ /C ₂₉	C ₂₈ /C ₂₉	C ₂₇ : C ₂₈ : C ₂₉	K ¹ _{зр}	K ² _{зр}	Диа./Рег.	Прегнанный индекс, %
3454.70	Бензольные смолы	0.88	1.21	28 : 39 : 33	0.24	0.39	0.32	14.0
	Спирто-бензольные смолы	0.89	0.74	34 : 28 : 38	0.23	0.47	0.51	16.7
	Кероген	0.84	0.92	31 : 33 : 36	0.48	0.75	0.43	11.9
3456.56	Бензольные смолы	1.11	1.00	36 : 32 : 32	0.23	0.29	0.40	17.6
	Спирто-бензольные смолы	1.17	0.92	38 : 30 : 32	0.18	0.31	0.44	17.8
	Кероген	0.96	0.96	33 : 33 : 34	0.43	0.68	0.45	19.1

Примечание: $K_{\text{зр}}^1 = \alpha S / (\alpha S + \alpha R)$, $K_{\text{зр}}^2 = \alpha \beta / (\alpha \beta + \alpha R)$, диа./рег. (диахолестаны 10 α 13 β 17, α 20S и 20R C₂₇), прегнанный индекс – $\Sigma(\text{прегнаны } C_{21}\text{--}C_{22}) / \Sigma(\text{прегнаны } C_{21}\text{--}C_{22}) + \Sigma(\text{стераны } C_{27}\text{--}C_{29})$ (%), C₂₇: C₂₈: C₂₉ – регулярные стераны C₂₇, C₂₈, C₂₉.

По соотношению регулярных стеранов (Ст) C₂₇, C₂₈ и C₂₉ термолизаты бензольных и спирто-бензольных смол образца породы, отобранного с глубины 3456.56 м, близки как между собой, так и термолизату керогена. Вместе с тем, они отличаются от таковых в случае образца, отобранного с глубины 3454.70 м.

Как видно из табл. 2 и 3 и рис. 6–8, наиболее четко термолизаты бензольных и спирто-бен-

зольных смол отличаются от термолизатов керогена ОВ пород по степени зрелости.

Биомаркеры, особенно их пространственное строение, являются наиболее чувствительными индикаторами катагенетических изменений (созревания) ОВ. Общая направленность этого процесса заключается в превращении биоэпимеров (обычно термодинамически менее устойчивых) в обладающие большей устойчивостью геоэпиме-

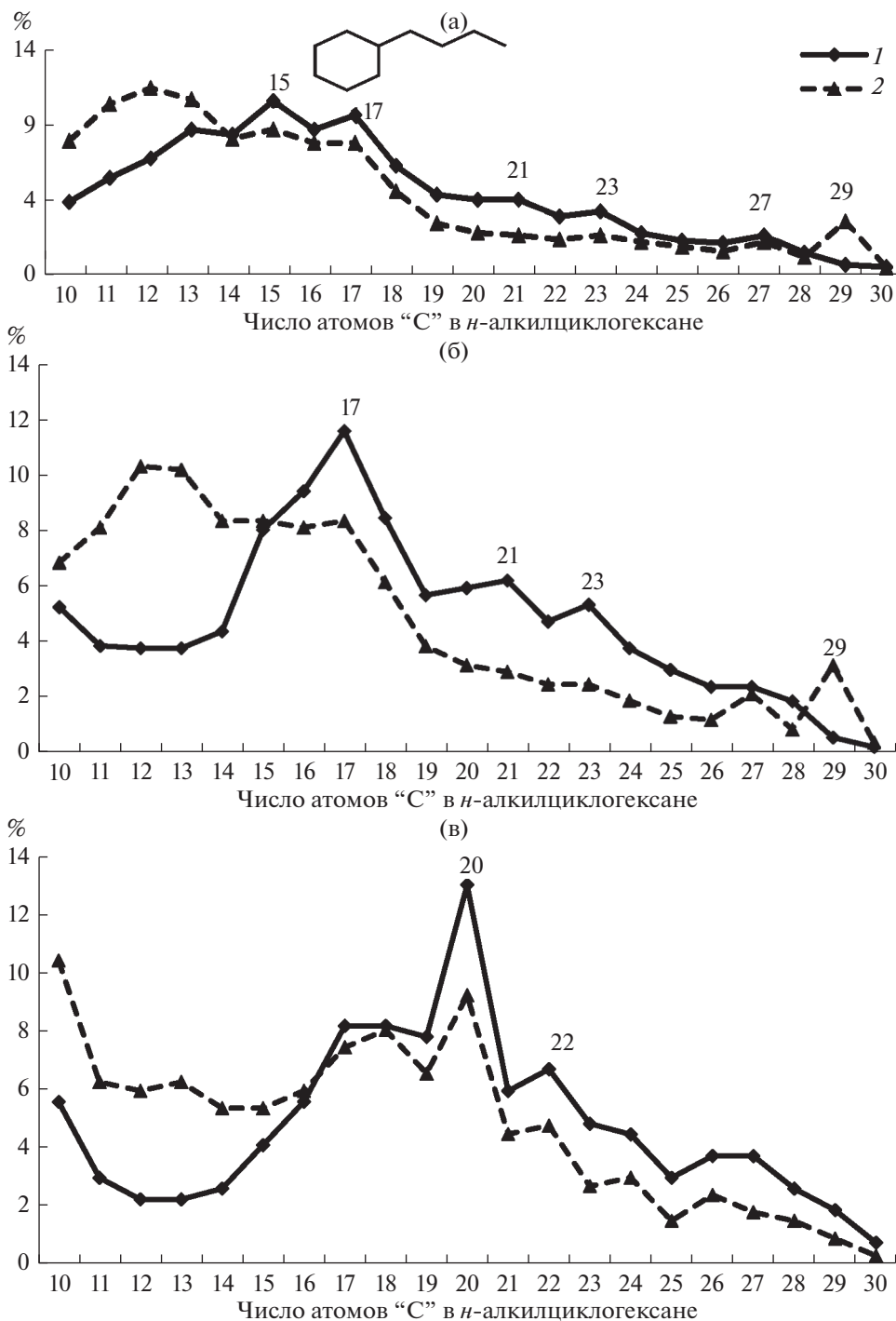


Рис. 4. Распределение *n*-алкилциклогексанов в продуктах термализа бензольных смол (а), спирто-бензольных смол (б) и керогена (в) ОВ образцов пород баженовской свиты северной части Гыданского полуострова, отобранных с глубины 3454.70 (1) и 3456.56 м (2).

ры, т.е. катагенез приводит к изменению пространственного строения биомолекул.

Чаще всего и с наибольшим успехом в качестве биомаркеров используются стерановые УВ. Для суждения о степени “зрелости” материнского ОВ, служившего источником нефтяных УВ, в геохи-

мических построениях обычно используют соотношения *изо*-стеранов и α -стеранов (5α , 14β , 17β , $20R + 5\alpha$, 14β , 17β , $20S/5\alpha$, 14β , 17β , $20R$) [12].

Для оценки более глубокой степени созревания ОВ используется медленнее протекающая

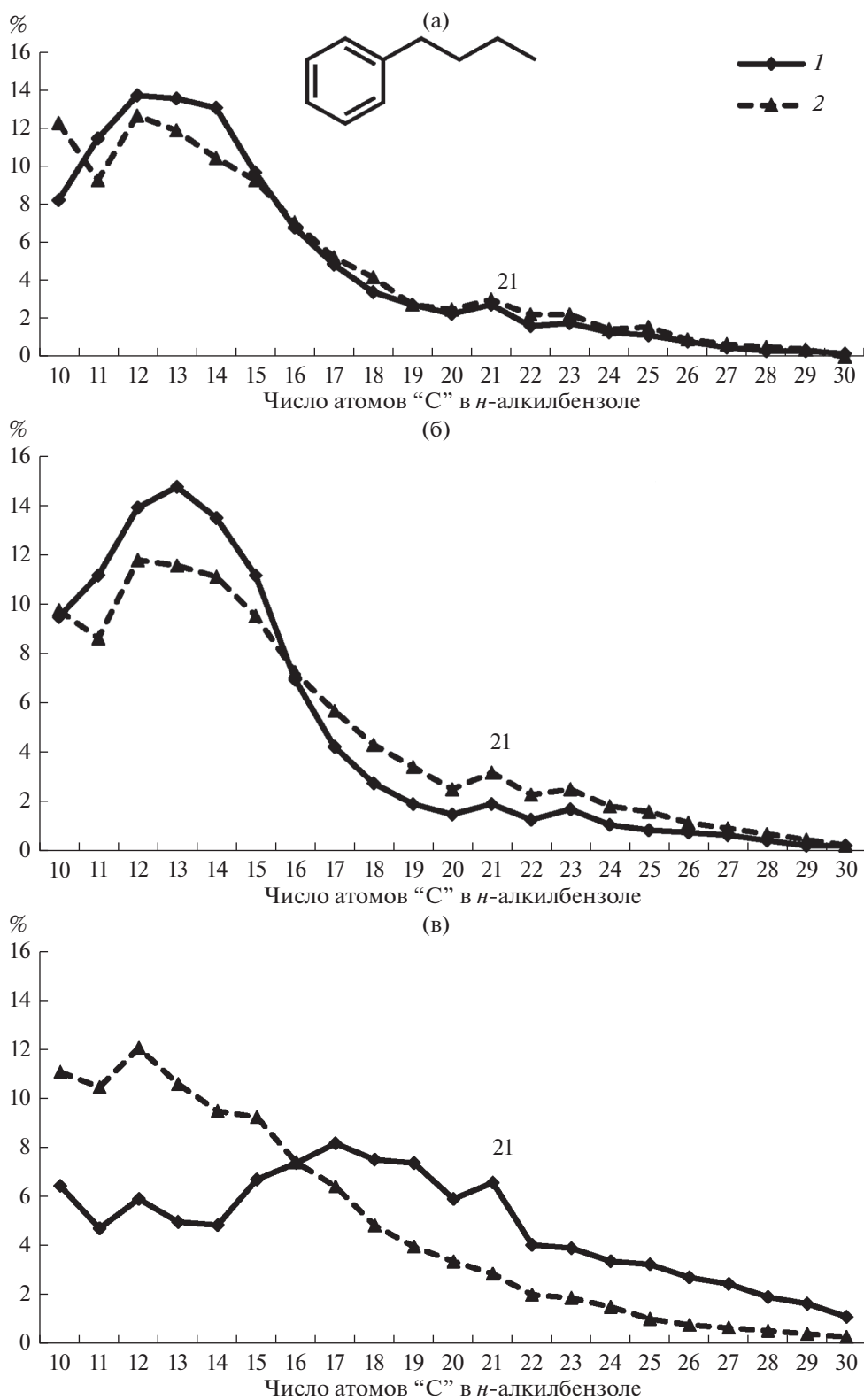


Рис. 5. Распределение *n*-алкилбензолов в продуктах термоллиза бензольных смол (а), спирто-бензольных смол (б) и керогена (в) ОБ образцов пород баженовской свиты северной части Гыданского полуострова, отобранных с глубины 3454.70 (1) и 3456.56 м (2).

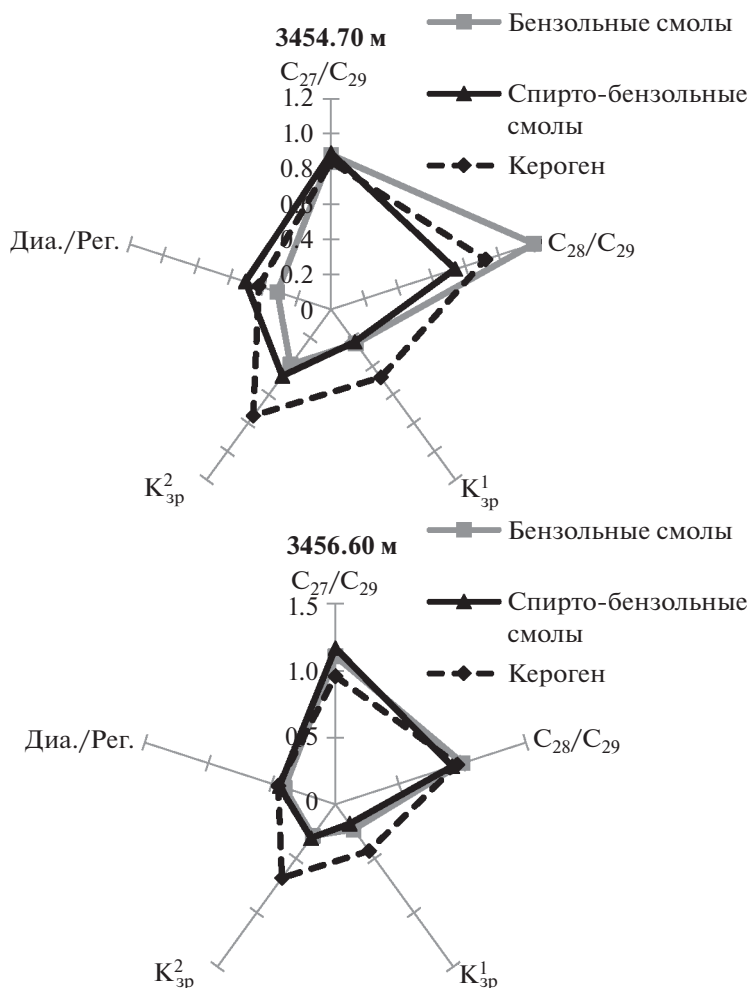


Рис. 6. Геохимическая характеристика продуктов термолитза бензольных смол, спирто-бензольных смол и керогена ОВ пород баженовской свиты северной части Гыданского полуострова по стеранам.

Таблица 3. Геохимическая характеристика продуктов термолитза бензольных смол, спирто-бензольных смол и керогена ОВ пород баженовской свиты северной части Гыданского полуострова по терпанам

Глубина отбора, м	Термолизат	Ts/Tm	Ts/(Ts + Tm)	Γ_{29}/Γ_{30}	M_{30}/Γ_{30}	Нео Γ_{29}/Γ_{29}	$\Gamma_{27} : \Gamma_{29} : \Gamma_{30} : \Gamma_{31}$	Три/Пента	$\Gamma_{30}/\text{Ст}_{29}$	Тетра/три
3454.70	Бензольные смолы	0.74	0.43	0.58	0.13	0.36	19 : 22 : 38 : 21	0.36	1.03	0.33
	Спирто-бензольные смолы*	0.72	0.42	0.59	0.18	0.38	20 : 22 : 38 : 20	0.42	1.26	0.35
	Кероген	1.15	0.54	0.56	0.13	0.43	13 : 22 : 40 : 25	0.17	2.01	0.40
3456.6	Бензольные смолы	0.77	0.44	0.69	0.31	0.40	22 : 23 : 32 : 23	0.50	0.65	0.48
	Спирто-бензольные смолы	0.56	0.36	0.68	0.16	0.32	19 : 24 : 36 : 21	0.59	0.74	0.19
	Кероген	1.22	0.55	0.76	0.21	0.39	15 : 27 : 35 : 23	0.40	1.58	0.32

Примечание: Ts – 22,29,30-трисноргопан – 17 α -метил,18 α ; Tm – 22,29,30-трисноргопан – 18 α -метил,17 α ; Γ – гопан – C₃₀ – 17 α ,21 β ; Три – трициклический терпан C₂₃ – 13 β , 14 α ; Тетра – тетрациклический терпан C₂₄ – 13 β , 14 α ; Пента – гопан C₃₀.

* Присутствует олеанан.

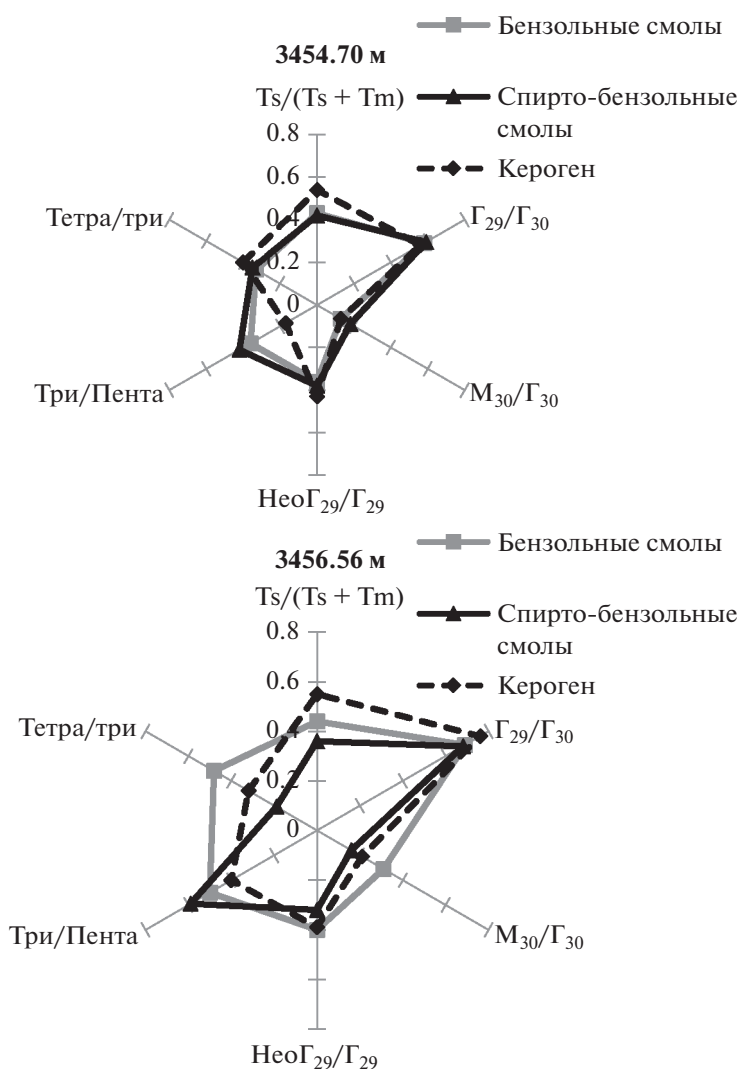


Рис. 7. Геохимическая характеристика продуктов термоллиза бензольных смол, спирто-бензольных смол и керогена ОБ пород баженовской свиты северной части Гыданского полуострова по терпанам.

(по сравнению с эпимерными преобразованиями) структурная изомеризация.

C_{27} гопаны – $17\alpha(H)$ -22,29,30-трисноргопан и $18\alpha(H)$ -22,29,30-трисноргопан, известные как Tm и Ts, соответственно, идентифицированы во всех нефтях. Tm – биологически продуцируемая структура, а Ts образуется в результате диагенетических и термальных процессов. В равновесной смеси содержится более 95% Ts изомера [40].

По стерановым и терпановым коэффициентам степени зрелости для термоллизатов нетрудно заметить, что степень зрелости смол значительно ниже керогена. Так, $K_{зр}^1$ в случае термоллизатов смол варьирует в пределах 0.18–0.24, а в случае термоллизатов керогена 0.43–0.48 (в равновесии

его величина составляет 0.55 [12]); $K_{зр}^2$ в термолизатах смол варьирует в пределах 0.29–0.47, а в термолизатах керогена – 0.68–0.75 (в равновесии – 0.85 [12]).

Аналогичная закономерность наблюдается и в распределении терпанов. Так, величина отношения терпанов Ts/Tm (которая обычно используется для оценки более глубокой степени созревания ОБ из-за медленного протекания структурной изомеризации Tm в Ts, по сравнению с эпимерными преобразованиями) в термолизатах смол ниже единицы и варьирует в пределах 0.56–0.77, тогда как в термолизатах керогена величина этого отношения выше единицы – 1.15–1.22. Такая же закономерность наблюдалась ранее в работе [6].

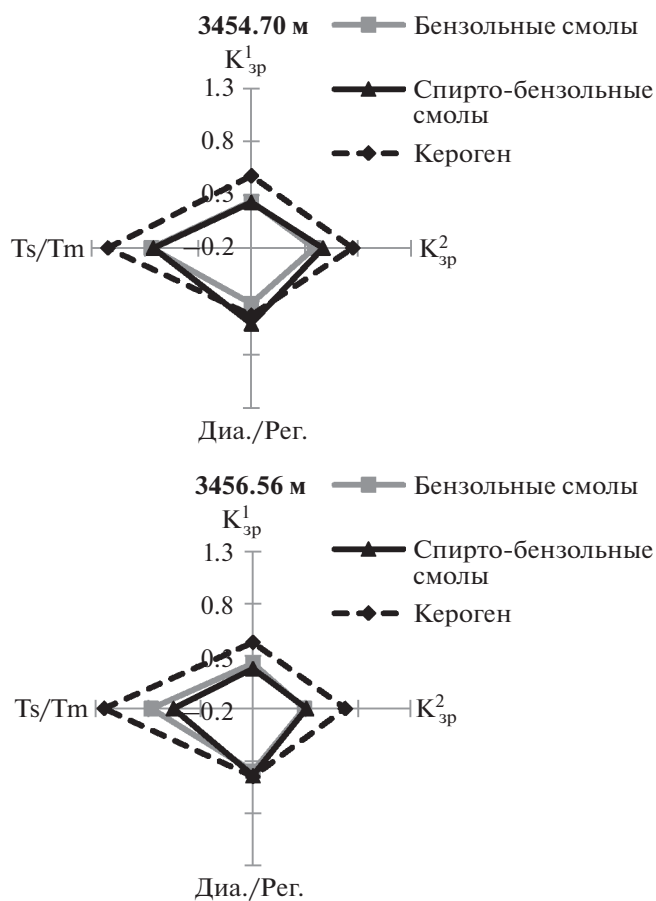


Рис. 8. Сравнительная характеристика степени зрелости по стеранам и терпанам бензольных смол, спирто-бензольных смол и керогена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на примере органического вещества пород баженовской свиты северной части Гыданского полуострова впервые установлено, что в составе высокомолекулярных полярных соединений (бензольных и спирто-бензольных смол) растворимого ОВ содержатся в виде фрагментов гомологические ряды n -алканов C_{10} – C_{40} , изопренанов, n -алкилциклогексанов C_{10} – C_{30} и n -алкилбензолов C_{10} – C_{30} , стераны и терпаны. Эти УВ находятся и в нефтях.

Найдено, что относительное распределение УВ-биомаркеров в продуктах термоллиза бензольных и спирто-бензольных близко. Это свидетельствует о том, что, несмотря на различие в полярности смол, они содержат в своем составе одинаковые углеводородные фрагменты в близких соотношениях. Относительное содержание углеводородов в продуктах термоллиза керогена отличается от такового в продуктах термоллиза смол.

Степень зрелости бензольных и спирто-бензольных смол по стерановым и терпановым коэффициентам значительно ниже степени зрелости керогена.

В результате термоллиза бензольных смол, спирто-бензольных смол и керогена образуется неопределенный изопренен сквален, причем при термоллизе спирто-бензольных смол он образуется в значительно большем количестве. В продуктах термоллиза спирто-бензольных смол найден олеанан.

Необходимо отметить, что близкая продуктам термоллиза смол и керогена картина по распределению n -алканов и изопренанов ранее нами наблюдалась в растворимой части и в термоллизатах биомассы термоацидофильных архей *Thermoplasmales*, а именно у представителей этого порядка – *Thermoplasma* sp.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания (проект № 4.5438.2017/БЧ).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гордадзе Гурам Николаевич, д.г.-м.н. и к.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5300-3059>

Гируц Максим Владимирович, д.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5057-6532>

Пошибаева Александра Романовна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8013-3270>

Пошибаев Владимир Владимирович, к.г.-м.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7380-817X>

Гаянова Алина Айдаровна, аспирант

Постников Александр Васильевич, д.г.-м.н., профессор

Постникова Ольга Васильевна, д.г.-м.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8682-1875>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хант Дж. М. Геохимия и геология нефти и газа. М.: Мир, 1982. 706 с.
2. Гордадзе Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопоисковой геохимии. М.: ИГиРГИ, 2002. 336 с.
3. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. 559 с.
4. Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В. // Нефтехимия 2003. Т. 4 № 5. С. 342.
5. Гордадзе Г.Н., Петров Ал.А. // Геология нефти и газа. 1986. № 3. С. 31.
6. Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В. // Материалы V Международной конференции "Химия нефти и газа". Томск: ИХН СО РАН, 2003. С. 127.
7. Rubinstein I., Spyckerelle C., Strausz O.P. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1979. V. 43. № 1. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90041-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90041-3)
8. Гринько А.А., Мин Р.С., Сагаченко Т.А., Головки А.К. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 4. С. 249 [Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 4. P. 221].
9. Гринько А.А., Мин Р.С., Сагаченко Т.А., Головки А.К. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 4. С. 24.
10. Окунова Т.В., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 3. С. 225 [Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. № 3. P. 207].
11. Окунова Т.В., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. // Материалы VII Международной конференции "Химия нефти и газа". Томск: ИХН СО РАН, 2009. С. 287.
12. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 260 с.
13. Хотынцева Л.И., Файзулина Е.М., Каплан З.Г. // В сб. Методы изучения нефтей, природных газов, органического вещества пород и вод. Л.: ВНИГРИ, 1980.
14. Шиманский В.К., Шапиро А.И., Яровая Н.Ф., Ермакова В.И. // Тез. докл. Всесоюзн. конференции. М.: ВНИГНИ, 1988.
15. Behar F., Vanderbroucke M. // Revue de IFR. 1986. V. 41. № 2. P. 173.
16. Behar F., Vanderbroucke M. // Organic Geochemistry. 1987. V. 11. № 1. P. 15. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(87\)90047-7](https://doi.org/10.1016/0146-6380(87)90047-7)
17. Behar F., Vanderbroucke M. // Organic Geochemistry. 1988. V. 13. № 4–6. P. 927. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(88\)90246-X](https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90246-X)
18. Moula H., Chaouche A., Gordadze G. // Premier Seminaire National de Geologie Petroliere. 1987. P. 14.
19. Espitalle I., Makadi H., Senga I., Trichet I. // Organic Geochemistry. 1984. V. 6. P. 365. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(84\)90059-7](https://doi.org/10.1016/0146-6380(84)90059-7)
20. Gordadze G., Okunova T., Giruts M., Erdnieva O., Koshelev V. // 24th International Meeting on Organic Geochemistry. 2009. P. 427.
21. Tannenbaum E., Ruth E., Kaplan I.R. // Organic Geochemistry. 1986. V. 50. № 5. P. 805–812. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90356-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90356-X)
22. Антипенко В.Р., Гринько А.А., Меленевский В.Н. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 3. С. 176. <https://doi.org/10.7868/S0028242114030034>
23. Борисова Л.С., Конторович А.Э. // Докл. РАН. 2008. Т. 420. № 3. С. 382.
24. Борисова Л.С., Конторович А.Э. // Успехи органической геохимии: Материалы Всерос. науч. конф., 2010. С. 52.
25. Борисова Л.С. // Геология нефти и газа. 2014. № 1. С. 118.
26. Головки А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф. // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 3. С. 364.
27. Конторович А.Э., Борисова Л.С., Стрехлетова Е.П. // Геохимия. 1995. № 6. С. 853.
28. Demirbas A., Taylan O. // Petroleum Science and Technology. 2016. V. 34. № 8. P. 771. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1163397>
29. Li T., Xu J., Zou R., Feng H., Li L., Wang J.Y., Stuart M.A.C., Guo X.H. // Energy and Fuels. 2018. V. 32. № 1. P. 306.
30. Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. // Petroleum Chemistry. 2017. V. 57. № 1. P. 31. <https://doi.org/10.1063/1.4932894>
31. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. 270 с.
32. Арефьев О.А., Макушина В.М., Петров Ал.А. // Известия АН СССР, сер. Геология. 1980. № 4. С. 124.
33. Бушнев Д.А., Бурцев И.Н., Валяев О.В., Перовский И.А., Игнатьев Г.В., Бурдельная Н.С. // Вестник института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2014. № 9 (237). С. 15.

34. *Акрамходжаев А.М., Амирханов Ш.Х.* // Узбекский геологический журнал. 1977. № 4. С. 47.
35. *Тиссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.
36. *Жестков Д.К.* Компонентный анализ тяжелой части нефтей и битумов в малых навесках. Элементный и групповой анализ; химические, хроматографические и спектральные методы [отв. ред. Гальперн Г.Д.]. М.: Наука, 1969. С. 21.
37. *Гордадзе Г.Н., Пошибаева А.Р., Гируц М.В., Перевалова А.А., Кошелев В.Н.* // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 135. [Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 3. P. 186. <https://doi.org/10.7868/S0028242118020041>
38. *Simoneit B.R.* Methods in Geochemistry and Geophysics. Biological Markers in the Sedimentary Record. Ed. Johns R. Amsterdam: Elsevier, 1986. P.43.
39. *Philp R.P., Ceilbert T.O.* // Organic Geochemistry. 1986. V. 10. P. 73.
40. *Peters K.E., Moldowan J.M.* The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. New Jersey. Prentice Hall, 1993. 363 p.