

УДК 550. 4:552.57/58

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ В ДИА- И КАТАГЕНЕЗЕ

© 2022 г. Л. С. Борисова*, И.Д. Тимошина**

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

** E-mail: BorisovaLS@ipgg.sbras.ru,*

*** E-mail: TimoshinaID@ipgg.sbras.ru*

Поступила в редакцию 24.08.2021 г.

После доработки 05.10.2021 г.

Принята к публикации 29.12.2021 г.

Работа посвящена изучению эволюционного преобразования состава и структуры асфальтенов разнотипного органического вещества (ОВ) осадков и пород разных стадий литогенеза. Получено представление о главных этапах и процессах, контролирующих преобразование асфальтенов ОВ на разных стадиях термической зрелости и выявлены новые возможности использования параметров структуры асфальтенов для геохимических построений. Выявлен тренд изменения параметров асфальтенов битумоидов обеих генетических форм ОВ в ходе катагенеза: направленный процесс карбонизации асфальтенов, сопровождающийся уменьшением содержания водорода, ростом доли ароматических и в их числе конденсированных структур, и уменьшением роли алифатических заместителей. Выявлена линейная зависимость между параметрами состава и структуры по мере термокаталитических преобразований. Выделено три последовательных области термического созревания асфальтенов.

Ключевые слова: асфальтены; органическое вещество; элементный состав; ПМР-спектроскопия; катагенез

DOI: 10.53392/27823857-2022-2-1-115, EDN: MWWBGC

При решении вопросов диагностики нефтематеринских осадочных формаций немаловажное значение имеет разработка геохимических показателей как для определения типа органического вещества (ОВ), так и выявления закономерностей изменения его состава и строения в процессе их геологической эволюции. Ранее исследования авторов [1–3] показали, что химический состав и структура асфальтенов в значительной мере предопределены исходным субстратом рассеянного ОВ, предшествующей геологической историей (диагенез, катагенез). В ходе катагенеза состав асфальтенов претерпевает направленные изменения, подобные установленным для дебитуминизированного ОВ соответствующей генетической природы [4–6].

В настоящем исследовании с целью уточнения геохимических процессов, происходящих на границе диагенеза и катагенеза и на границе мезо- и апокатагенеза, продолжено развитие теоретических представлений и экспериментальных исследований состава и структуры асфальтенов. На примере проб торфов Новосибирской и Томской областей и сапро-

пелей Кулундинской солеродной зоны Западной Сибири одним из авторов [7] показано, что на стадии диагенеза состав и структура асфальтенов изученного ОВ озерных осадков и торфов характеризуется низким содержанием углерода, высоким содержанием водорода и гетероэлементов, низкой степенью ароматичности с незначительным содержанием конденсированных структур. Изменение элементного состава асфальтенов ОВ разного генезиса на стадии протокатагенеза прослежено на образцах девонских горючих сланцев и слабозрелых углей Кузбасса и кайнозойских бурых углей и глин Среднеамурского бассейна [8] и выявлено, что формирование двух эволюционных катагенетических ветвей составов асфальтенов происходит в начале протокатагенеза.

На этапах мезокатагенеза структура асфальтенов ОВ как аквагенного, так и террагенного генотипа трансформируется в одном направлении — происходят их полимерконденсационные превращения [1–3]. Изучение катагенетической зональности преобразования асфальтенов ОВ террагенной природы на стадиях апокатагенеза на образцах ОВ Тюмен-

ской сверхглубокой скважины (СГ-6) [9] показало, что в конце мезокатагенеза и вначале апокатагенеза в триасе, начиная с глубины 5600 м на градации АК₁ ($R^{o}_{vt} = 2.0\text{--}2.5\%$), процессы карбонизации асфальтенов сменяются их алифатизацией и «повышенной окисленностью» [10]. При изучении асфальтенов углей Донбасса Н. П. Силина с соавторами [11] также показала, что на стадиях МК₃–АК₁ происходит процесс упорядочения структуры и увеличение фактора ароматичности. Далее наблюдается аномальная картина изменения всех параметров асфальтенов: резко падает содержание углерода, повышается количество водорода и максимального значения достигает содержание кислорода. При этом структурные изменения асфальтенов в зоне катагенеза хорошо согласуются со структурными изменениями исходных углей [11, 12].

Изучение структуры асфальтенов ОВ сапропелевого типа высоких стадий катагенеза ранее проводилось лишь на модельных экспериментах. Е. М. Файзуллиной с соавторами [13] предложена эмпирическая модель преобразования химической структуры сапропелевого ОВ в диапазоне градаций катагенеза от ПК₁ до АК₃: после проявления главной фазы нефтегазообразования химическая структура сапропелевого керогена приобретает вид, близкий к гумусовому. Причем, по мнению авторов этой работы, если к концу МК₃ остаточное сапропелевое ОВ достигает максимальной стабильности и состоит из прочных ароматических и гетероциклических структур, то в зоне глубокого катагенеза и апокатагенеза основные изменения, наблюдаемые в битумоидных компонентах ОВ, происходят под воздействием высоких температур и окислительного влияния минеральной среды и приводят к тому, что высоко преобразованное ОВ имеет предельно окисленную алифатическую структуру и состав битумоидов [13]. Следовательно, на высоких стадиях преобразованности ОВ различной природы происходят подобные процессы и приобретает близкий состав и структуру [11, 13]. Для решения этого вопроса необходимо изучить асфальтены ОВ аквагенной природы, находящегося на стадии зрелости МК₃–АК. С этой целью к работе привлечены образцы асфальтенов ОВ девонских отложений Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна и рифейских отложений Алдано-Майской впадины на юго-востоке Сибирской платформы (р. Мая).

Исследованиями органической геохимии палеозойских отложений Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна занимались Т. К. Баженова, Д. А. Бушнев [14, 15] и другие. Геохимические особенности ОВ этих отложений ранее были изучены в ИНГГ СО РАН: определены концентрации ОВ

(С_{орг}), проведены пиролизические исследования, изотопный анализ органического углерода, экстрагирован хлороформом битумоид, состав и структура УВ-фракций, диагностирован тип ОВ и уровень его катагенеза. Исследования показали, что ОВ морского генезиса накапливалось в бассейне с глинистой седиментацией и преобразовано в пределах мезокатагенеза. Изучение элементного и структурно-группового составов асфальтенов ранее ни в девонском ОВ Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна, ни в девонском и пермском ОВ Мезенской синеклизы и не проводилось.

Изучение геохимии ОВ докембрия Алдано-Майской впадины ранее проводилось многими исследователями [16–19]. Образцы, отобранные из обнажений р. Мая в пределах Алдано-Майской впадины на юго-востоке Сибирской платформы и предоставленные Л. Н. Болдушевой (ООО «РН-КрасноярскНИПИнефть»), были изучены в ИНГГ СО РАН [19]. Исследование включало пиролизические и изотопные характеристики органического углерода (С_{орг}), концентрации растворимых в хлороформе битумоидов, анализ группового состава битумоидов, а также распределение углеводородов-биомаркеров, указывающее на аквагенное ОВ, предшественниками которого были морские планктонные автотрофные, а также гетеротрофные организмы. На основании геохимических характеристик установлено, что катагенетическая преобразованность ОВ соответствует МК₁²–МК₂ [16–22]. Кроме того, если ранее основное внимание авторов было направлено на выявление особенностей состава асфальтенов [8], и лишь для некоторых стадий катагенеза ОВ — структуры асфальтенов [2, 10], то в данной статье сделана попытка установить связь параметров состава и структуры в асфальтенов ОВ образцах разной термической зрелости. Поэтому целью работы является не только проследить трансформацию структуры асфальтенов на разных стадиях катагенеза, но и выявить взаимосвязь основного геохимического параметра элементного анализа — Н/С_{ат} и структурных особенностей асфальтенов по данным ЯМР-спектроскопии.

Материалы и методика исследования

Для воссоздания полной картины трансформации структуры асфальтенов в литогенезе изучено 52 пробы. Объекты проведенного исследования — асфальтены современных осадков, рассеянного ОВ разных этапов катагенеза, углей и горючих сланцев. Пробы торфов отбирали из месторождений Новосибирской и Томской областей, пробы сапропелей — из озер Кулундинской солеродной зоны (12 проб). Для изу-

чения асфальтенов ОВ стадии протокатагенеза использованы пробы асфальтенов слабозрелых углей и горючих сланцев Дмитриевского и Барзасского месторождений Кузбасса, глин и слабозрелых углей Ушумунского месторождения Среднеамурского бассейна (8 проб). Состав и структура асфальтенов битумоидов из юрских отложений, находящихся на стадии среднего мезокатагенеза, изучены на коллекции проб как аквагенной так и террагенной природы (15 проб). Объектом для изучения катагенетической зональности преобразования ОВ и асфальтенов на стадиях апокатагенеза выбраны триасовые отложения Тюменской сверхглубокой скважины (СГС-6) (8 проб). Детальное описание условий формирования ОВ изученных ранее асфальтенов приведено в работах [1, 3, 7–10].

В работе дополнительно в качестве объектов исследования состава и структуры асфальтенов подобраны образцы из битумоидов ОВ пермских и девонских отложений Мезенской синеклизы (2 образца) и 1 девонский образец Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна. Исследованные образцы пород из верхнего девона имеют резко отличающиеся характеристики: проба из скв. Сторожевская-1, гл. 1000–1005 м (Мезенская синеклиза) имеет высокую концентрацию $C_{орг}$ (11.7%) и содержит аллохтонный битумоид, проба из скв. Пыжьельская-11, гл. 4700–4705 м (Тимано-Печорский бассейн) — низкую концентрацию $C_{орг}$ (0.6%) и сингенетичный битумоид. Результаты пиролиза ОВ указывают на высокий генерационный потенциал и низкую зрелость ($HI = 386$ мгУВ/г $C_{орг}$, $T_{max} = 405^{\circ}C$) для обогащенного ОВ образца, содержащего аллохтонный битумоид — вероятно, водородный индекс HI завышен, а T_{max} занижена из-за присутствия битума. Бедный ОВ и содержащий автохтонный битумоид образец имеет низкий HI , отвечающий террагенному ОВ (45 мгУВ/г $C_{орг}$), и T_{max} (442 $^{\circ}C$) соответствующую градации MK_1^2 . Поскольку образец локализован на довольно большой глубине и скорее всего подвергся гораздо более мощной термической обработке, вероятно, его T_{max} занижена за счет присутствия битумов. Оба битумоида содержат много асфальтенов: 19 и 10% соответственно. Для верхнепермского нефтенасыщенного глинистого известняка скв. Кельтменская-121 (гл. 87–89 м) отдельно изучено 2 части образца. Первая часть — по обычной схеме ($C_{орг} = 3.6\%$ и с аллохтонным битумоидом в 4%). Вторая часть сначала была раздроблена до щебенки и проэкстрагирована для получения аллохтонного битумоида открытых пор (*), составляющего 5.2%, затем проэкстрагированная щебенка была истерта до размерности 0.25, в порошке определен $C_{орг}$ (0.6%) и повторной экстракцией получен битумо-

ид закрытых пор (**), составляющий 0.11%. Такое резкое снижение $C_{орг}$ после удаления битумоида открытых пор приводит к выводу, что в суммарном образце $C_{орг}$ был завышен, благодаря значительной массе битума. Соответственно меняется концентрация асфальтенов: в суммарном битумоиде и в битумоиде открытых пор низкая — 3.1 и 4.5%, а в битумоиде закрытых пор высокая $\approx 20.8\%$.

В работе вдобавок исследованы образцы ОВ высокой степени зрелости из рифейских отложений Алдано-Майской впадины на юго-востоке Сибирской платформы (р. Мая) (4 образца).

По методике, принятой в ИНГГ СО РАН [23], из пород вначале экстрагируют битумоид, а затем из последнего выделяют асфальтены [24]. В качестве растворителя с повторным переосаждением используется петролейный эфир с $T_{кип}$ 40–70 $^{\circ}C$ в 1:40 пропорции. Элементный состав (C, H, S, N) асфальтенов установлен микрометодом скоростного сжигания в быстром токе кислорода из одной навески на элементном анализаторе EA 1110 (лаборатория микроанализа НИОХ СО РАН, г. Новосибирск). Величина относительной погрешности в среднем составляет: $C \pm 0.3\%$, $H \pm 0.1\%$, $S \pm 0.2\%$, $N \pm 0.1$.

Метод ядерного магнитного резонанса на протонах (ПМР) высокого разрешения позволил получить информацию о распределении водорода между разными структурными элементами в исследованных асфальтенах. Регистрация спектров ПМР проводилась на спектрометре Bruker Avance III 500 с рабочей частотой 500.03 МГц (лаборатория физико-химических методов НГУ, г. Новосибирск). Релаксационная задержка составляла 30 с, количество накоплений — 128 сканов. Спектры записаны в растворе 0.6 мл дейтерированного хлороформа — $CDCl_3$. В качестве стандарта использованы сигналы растворителя: $\delta = 7.26$ м.д. для остаточных протонов хлороформа. Обработка спектров проводилась в соответствии с рекомендациями методики ASTM D 5292–99. Типовой ПМР-спектр асфальтенов (рис. 1) состоит из шести полос различной интенсивности. В области сильных полей наблюдается 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 ($HCN_3^{\beta\gamma}$), вторая — к протонам метиленовых и метинных групп, исключая группы, находящиеся в α -положении к ароматическому кольцу ($HCN_2CH^{\beta\gamma}$). Полоса поглощения в области 2.0–3.5 м.д. обусловлена резонансом атомов водорода насыщенных групп (H^{α}), находящихся в α -положении к ароматическому ядру, а 3.5–5.0 м.д. — атомами водорода групп, связанных с кислородом — CH_x-O (спирты, эфиры).

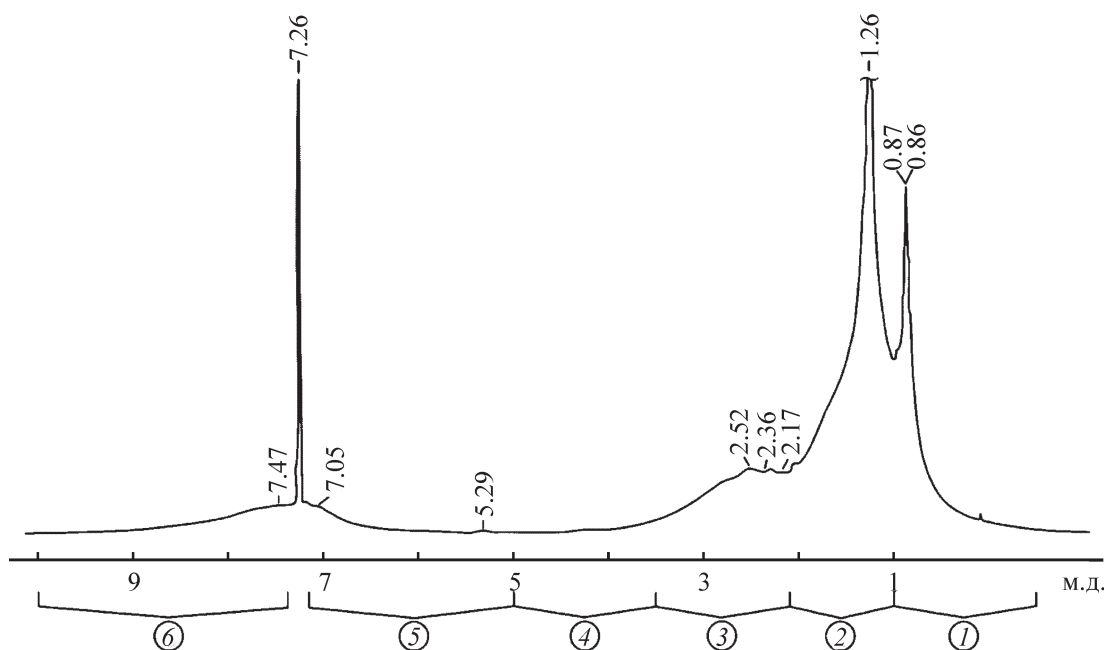


Рис. 1. ПМР-спектр асфальтенов:

1 — метильные группы, находящиеся в $\beta\gamma$ -положении к ароматическому кольцу; 2 — метиленовые и метинные группы, находящиеся в $\beta\gamma$ -положении к ароматическому кольцу; 3 — насыщенные группы, находящиеся в α -положении к ароматическому кольцу; 4 — группы, связанные с кислородом (спирты, эфиры); 5 — моноароматические группы; 6 — полиароматические группы, ОН-группы.

В области слабого поля 5.0–10.0 м.д. наблюдается широкий малоинтенсивный сигнал поглощения протонами ароматических ядер ($H_{CH_{ar}}$). Область ароматических протонов некоторые авторы [25] делят на водород в моноароматических 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-групп 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, причем суммарная интенсивность сигналов принимается за 100%. При расчете не учитывался (вырезан) диапазон в области 7.24–7.28 м.д., соответствующий сигналу растворителя. Для получения информации по структурно-групповому составу асфальтенов в работе применен подход, предложенный в работе [25]: распределение углерода по структурным группам определяется при комплексировании данных элементного анализа и ПМР-спектроскопии.

Спектроскопия ЯМР, дифференцируя различные типы связей водорода и углерода в зависимости от электронного окружения, позволяет выявить модификации, которым подвергались молекулы в процессе погружения ОВ. Для получения информации

по строению углеродного скелета асфальтенов ОВ разного генезиса в процессе катагенеза распределение углерода по структурным группам рассчитано при комплексировании данных элементного анализа и ЯМР 1H (ПМР) по методике [25]: содержание ароматических структурных группировок (C_{ar}), в том числе количество ароматического углерода в узлах конденсации ($C_{ar\ cond}$) и общее содержание алифатических структур (C_{al}), вклад углерода метиленовых и метинных групп, расположенных в цепях и кольцах вдали от ароматических ядер ($C(CH_2 + CH)^{\beta\gamma}$).

На основании данных ПМР-спектроскопии проведено сравнительное изучение содержания в асфальтенах ароматических и алифатических структурных групп, степень конденсации ароматических колец, характер и состав заместителей.

Результаты и их обсуждение

В работе на представительной выборке выявлены геохимические особенности изменения элементного и структурно-группового составов асфальтенов ОВ различного генетического типа разных стадий термической зрелости. Частично изучение их состава и структуры было описано в работах авторов [7–10]. В табл. 1 приведены основные параметры асфальтенов, изученных методами элементного анализа и ПМР-спектроскопии.

Как известно [1, 3, 6, 26, 27], каждой генетической форме ОВ, находящейся на различном этапе катагенетической превращенности, характерны определенные строение и состав асфальтенов, которые связаны с характером исходного материала и спецификой его преобразования в период диагенеза и катагенеза. Более того, показано, что состав и структура асфальтенов четко коррелируют с составом и генетическими особенностями керогена [3, 6, 28, 29], что свидетельствует о правомочности использования диаграммы типов керогена [30, 31] для диагностики ОВ по данным изучения асфальтенов. Так, на диаграмме ван Кревелена (H/C_{at} и O/C_{at}) асфальтены торфов и сапропелей располагаются в области диагенеза керогена типа I (рис. 2), источ-

ником образования которого являются водорослевые и микробиальные липиды. На стадии диагенеза асфальтены озерных осадков образуют две группы [8]: в больших соленых бессточных озерах (В) и в солоноватых и пресных озерах (близки по составу к торфам) (А).

Ранее на стадии протокатагенеза было прослежено изменение элементного состава асфальтенов ОВ разного генезиса на образцах девонских горючих сланцев и бурых углей Кузбасса, а также кайнозойских бурых углей и глин Среднеамурского бассейна [8]. По элементному составу асфальтены битумоидов глин Ушумунского месторождения мало отличаются от исследованных асфальтенов торфов и сапропелей: на диаграмме ван Кревелена

Таблица 1. Основные параметры асфальтенов (в числителе — разброс значений, в знаменателе — среднее)

ОВ	Объект (Регион)	Возраст	Элементный анализ	ПМР-спектроскопия, мас. %			
			H/C_{at}	C_{al}	C_{ar}	$C_{ar(cond)}$	$C(CH_2 + CH)^{By}$
Современные осадки	Сапропель (Западная Сибирь)	Q	(1.80–2.01) 1.95	(57.3–71.7) 66.0	(4.4–15.5) 9.3	(2.2–3.6) 2.9	(47.361.3) 55.0
	Торф (Западная Сибирь)	Q	(1.72–1.91) 1.81	(52.0–66.8) 58.1	(8.0–21.1) 15.5	(1.8–10.9) 6.7	(42.8–58.2) 50.3
Слабозрелое	Террагенное ОВ глин (Среднеамурский бассейн)	P, N	(1.66–1.78) 1.72	(56.3–57.9) 57.1	(16.1–22.5) 19.3	(6.5–9.2) 7.9	(39.8–44.4) 42.1
	Уголь (Среднеамурский бассейн)	P	(1.68–1.68) 1.68	(55.0–57.8) 56.4	(20.3–20.9) 20.6	(8.9–11.3) 10.0	(40.3–43.2) 41.8
	Горючие сланцы (Кузбасс)	D ₂	(1.40–1.48) 1.44	(45.7–48.1) 46.9	(29.4–34.4) 31.9	(11.7–17.0) 14.4	(31.7–33.8) 32.8
	Уголь (Кузбасс)	D ₂	(1.19–1.23) 1.21	(34.2–37.6) 35.9	(38.4–40.3) 39.4	(19.7–21.0) 20.4	(24.4–27.1) 25.8
Зрелое	Аквагенное ОВ (Западная Сибирь)	J ₃	(1.08–1.18) 1.13	(31.0–39.2) 30.4	(41.4–52.6) 45.0	(14.1–20.3) 17.7	(16.7–23.9) 21.1
	Террагенное ОВ (Западная Сибирь)	J ₁₋₂	(0.81–0.91) 0.86	(17.6–27.9) 22.8	(56.4–67.1) 61.7	(22.2–33.5) 27.7	(9.2–13.3) 11.3
	Аквагенное ОВ (Мезенская синеклиза)	D ₃	1.14	36.8	36.5	21.4	19.8
	Аквагенное ОВ (Мезенская синеклиза)	P ₂	(0.96–1.14) 1.07	(31.7–40.7) 36.4	(42.3–49.6) 45.9	(30.1–33.8) 31.7	(19.3–28.5) 23.9
Высокозрелое	Аквагенное ОВ (Восточная Сибирь)	R ₂₋₃	(0.92–1.01) 0.96	(29.7–31.5) 30.7	(48.2–53.4) 50.8	(26.7–34.2) 31.2	(17.1–19.8) 18.3
	Террагенное ОВ (Западная Сибирь)	T ₃	(0.83–0.96) 0.90	(17.1–26.9) 22.0	(53.9–59.3) 56.6	(27.1–31.6) 29.3	(13.5–16.9) 15.1
	Аквагенное ОВ (Тимано-Печорский бассейн)	D ₃	0.82	25.4	59.1	39.8	15.2
	Террагенное ОВ (Западная Сибирь)	T ₂	(1.17–1.45) 1.31	(30.4–36.6) 33.8	(15.6–43.2) 28.0	(11.8–20.2) 17.0	(25.5–32.4) 28.5

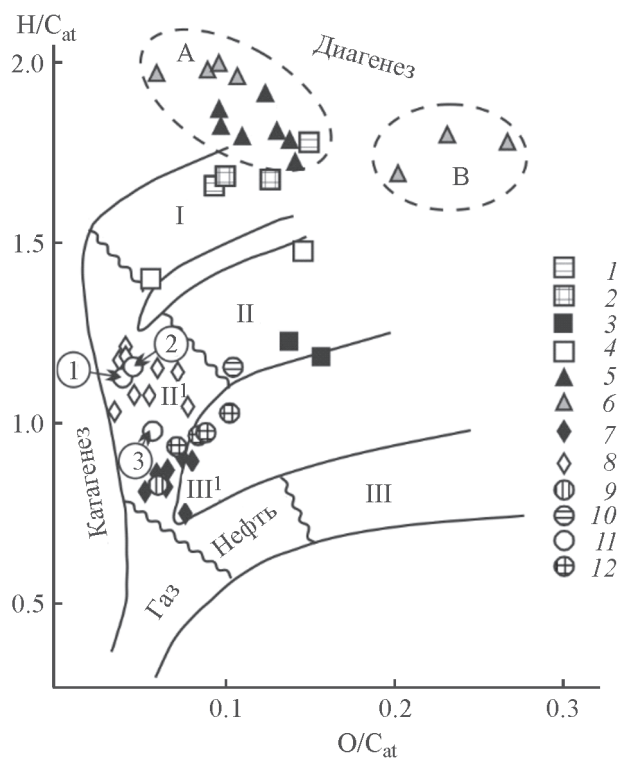


Рис. 2. Диаграмма Ван-Кревелена по асфальтенам (I, II, III — типы керогенов: озерный, морской и континентальный соответственно; II', III' — типы асфальтенов: морской и континентальный по Л. С. Борисовой (2004); Среднеамурский бассейн, Ушумунское буровое месторождение: 1 — глины (P-N), 2 — бурые угли (P); Кузнецкий бассейн: 3 — бурые угли Барзасского месторождения (D₂), 4 — горючие сланцы Дмитриевского месторождения (D₂); Западная Сибирь: 5 — торфы, 6 — сапропели (А — солоноватые и пресные озера, В — большие соленые бессточные озера); юрское ОВ Западной Сибири: 7 — террагенное, 8 — аквагенное; ОВ палеозоя Восточно-Европейской платформ: 9 — скв. Пыжьельская-11, гл. 4700.1–4704.8 м (D₃), 10 — скв. Сторожевская-1, гл. 1000–1005 м (D₃), 11 — скв. Кельтменская-121, гл. 87–89 м (P₂); 12 — ОВ Сибирской платформы (R_{2,3}) с обнажений р. Мая; цифры в кружках — асфальтены скв. Кельтменская-121: 1 — из суммарного битумоида, 2 — из битумоида открытых пор, 3 — из битумоида закрытых пор).

они также располагаются в области керогена типа I (рис. 2).

Асфальтены горючих сланцев (D₂) Дмитриевского месторождения по элементному составу на диаграмме ван-Кревелена располагаются в граничной области керогенов типа I и II. Было показано, что асфальтены бурых углей (D₂) Барзасского месторождения, являющихся террагенными по изотопному составу и аквагенными по данным пиролиза, имеющие двойственные генетические признаки по углеводородам-биомаркерам [32–34], на диаграмме

ван-Кревелена локализованы в области керогена типа II, но тяготеют к ее нижней границе [8].

На этапах среднего мезокатагенеза по данным элементного состава асфальтены четко разделились на две области и в некотором приближении соответствуют основным генетическим типам асфальтенов II' и III' (рис. 2). Причем, независимо от типа ОВ (с глубиной погружения породы) в них увеличивается концентрация углерода, уменьшается доля водорода, и атомное отношение (H/C)_{at} [2].

На диаграмме ван Кревелена образцы асфальтенов девонского и пермского ОВ Мезенской синеклизы и Тимано-Печорского бассейна располагаются следующим образом: с небольшой глубины скв. Сторожевская-1 (гл. 1000–1005 м) — в области керогена II ранних стадий преобразованности; с большой глубины скв. Пыжьельская-11 (гл. 4700–4705 м) — в области асфальтенов типа III'; из битумоида открытых пор скв. Кельтменской-121 (гл. 87–89) — в области керогена типа II (и асфальтенов типа II'), из битумоида закрытых пор — в области перехода асфальтенов типа II' и III'. Суммарный битумоид скв. Кельтменской-121, судя по диаграмме, представлен в основном битумоидом открытых пор. Вероятно, битумоид закрытых пор содержит долю террагенного или смешанного материала (автохтонного или более ранней фазы миграции). Это предположение подтверждает повышение трициклового индекса в углеводородной фракции — 1.3 (характерно для террагенного ОВ [35]) по сравнению с 0.4 в битумоиде закрытых пор и суммарном битумоиде. В битумоиде скв. Пыжьельская-11 (гл. 4700–4705 м) также возможна примесь террагенного материала — трициклового индекса в углеводородной фракции повышен (1.0).

Образцы асфальтенов ОВ высокой стадии преобразованности из рифейских отложений Алдано-Майской впадины на юго-востоке Сибирской платформы (р. Мая) располагаются на нижней границе керогена типа II и в переходной области керогенов типа II и III (и тяготеют к области асфальтенов типа III'). Поскольку в рифее высшей наземной растительности (источника керогена типа III) не существовало, их смещение в переходную область может быть связано с высоким катагенезом, но не исключено и влияние доли аллохтонной примеси из более молодых отложений.

В ходе апокатагенеза асфальтены террагенного ОВ в жестких термобарических условиях (например, на больших глубинах, как в СГС-6) разрушаются и частично преобразуются в нерастворимые формы [10]. Возможно, установленная для ОВ террагенного типа специфика структуры асфальтенов высоко преобразованных проб свидетельствует в

пользу однонаправленного изменения строения асфальтенов разнотипного ОВ при термокаталитических преобразованиях, когда сглаживаются его генетические различия. Чтобы проверить разрушается ли структура асфальтенов обеих форм ОВ в жестких термобарических условиях исследована в сравнительном плане структура асфальтенов ОВ рифея Алдано-Майской впадины, девона Тимано-Печорского бассейна и триаса Тюменской СГС-6 Западной Сибири, характеризующихся высокой степенью преобразованности.

В термическом созревании параллельно с изменением состава асфальтенов происходит и изменение их структуры. Процесс начинается для обеих форм ОВ с протокатагенеза и заключается в последовательном уменьшении содержания алифатических групп и росте ароматических структур в строении асфальтенов. Использованный в работе метод спектроскопии ЯМР, дифференцирующий различные типы связей водорода и углерода в зависимости от электронного окружения, позволяет выявить модификации, которым подвергались молекулы в процессе погружения ОВ. Так ранее в работе [2] было показано, что на этапах среднего мезокатагенеза для обеих форм ОВ с увеличением степени катагенетической преобразованности растет карбонизация асфальтенов: увеличивается не только количество атомов углерода в ароматических структурах, но и их степень конденсации. При этом с глубиной погружения уменьшается количество насыщенных структур, алкановые заместители становятся короче, а число незамещенных атомов углерода увеличивается.

При изучении процессов изменения структуры асфальтенов, происходящих в протокатагенезе, использование данных ЯМР позволяет констатировать, что для ОВ, находящегося на этой стадии преобразованности, как по линии аквагенного, так и террагенного ОВ в асфальтенах начинается созревание: в бурых углях и глинах Ушумунского месторождения, а также в горючих сланцах Дмитриевского месторождения, по сравнению с образцами торфов и сапропелей ароматические структуры (C_{ar}) играют уже более существенную роль в их строении, приобретают облик асфальтенов относительно более высокой степени конденсации. При этом процессе созревания не только уменьшается доля алифатических структур (C_{al}), но и вклад метиленовых и метинных групп в алкановых цепях (табл. 1). Структура асфальтенов углей слабозрелого барзассита по сравнению с торфами и бурыми углями Ушумунского месторождения [8] соответственно их элементному составу ($H/C_{at} = 1.21$ против 1.68) характеризуется еще более высоким содержанием ароматических

соединений (C_{ar}) и среди них конденсированных при существенном снижении роли алифатических заместителей (C_{al}) (табл. 1).

Образцы асфальтенов девонского и пермского ОВ Мезенской синеклизы и Тимано-Печорского бассейна соответственно их элементному составу по сравнению со горючими сланцами Дмитриевского месторождения ($H/C_{at} = 0.82-1.14$ против 1.40–1.48) (рис. 2) попадают в область асфальтенов зрелого ОВ (подобно образцам баженовской свиты) и характеризуется более высоким вкладом ароматических (C_{ar}) и относительно невысоким – алифатических соединений (C_{al}) (табл. 1). Причем, самый незрелый образец из скв. Сторожевская-1 (гл. 1000–1005 м) имеет асфальтены с самым низким содержанием C_{ar} . Образец с большой глубины скв. Пыжьельская-11 (гл. 4700–4705 м) (рис. 2), который и по данным элементного анализа имеет $H/C_{at} = 0.82$ и на диаграмме ван Кревелена располагается в области асфальтенов III', по результатам ЯМР характеризуется значениями структурных параметров, подобных террагенному ОВ: $C_{ar} = 59\%$ против 48% и самым высоким значением $C_{ar\ cond} = 39\%$ против 31% в среднем для образцов Мезенской синеклизы (табл. 1). В образце скв. Кельтменская-121 (гл. 87–89) Мезенской синеклизы по данным ЯМР асфальтены открытых пор характеризуются более высоким содержанием алифатического углерода (и соответственно более высоким вкладом метиленовых и метинных групп) и более низким содержанием ароматических структур (и среди них конденсированных и незамещенных атомов) по сравнению с асфальтенами закрытых пор (табл. 1). Это соответствует результатам по изучению углеводородов и свидетельствует о двух этапах генерации битумоидов — битумоид открытых пор аквагенный, битумоид закрытых пор содержит террагенную примесь.

Асфальтены ОВ рифейских отложений Алдано-Майской впадины на юго-востоке Сибирской платформы (р. Мая) в целом характеризуются близкими параметрами структуры с асфальтенами аквагенного ОВ Западной Сибири стадии МК₂, но более преобразованными: C_{ar} составляет 48.2–53.4%, C_{al} — 29.7–31.5%, $C_{ar\ cond}$ — 26.7–34.2% (табл. 1).

На рис. 3 показано, как для асфальтенов ОВ разного генетического типа изменяется структура в зависимости от традиционно используемого в геохимии важного параметра H/C_{at} . Для параметров C_{al} и C_{ar} асфальтенов аквагенного и террагенного ОВ выявлены направленные изменения в ходе катагенеза. Четко выделяются три области термического созревания: 1 — область современных осадков, 2 — область незрелого и начально зрелого ОВ, 3 — область зрелого ОВ.

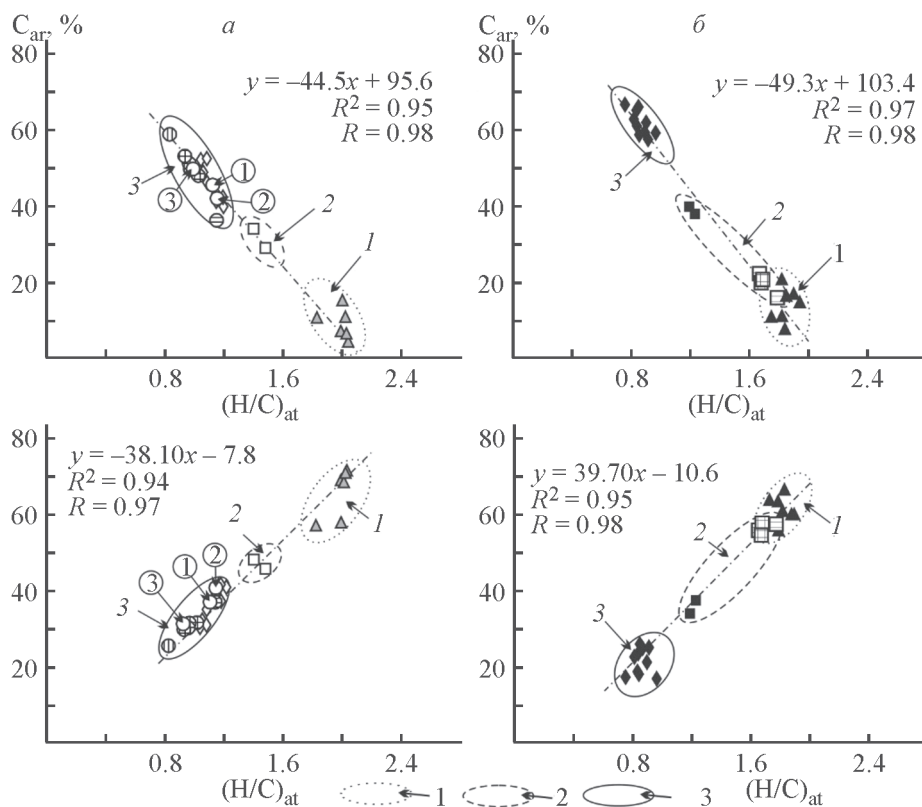


Рис. 3. Тренд термической преобразованности для разных генетических типов ОБ (А — аквагенного, В — террагенного) по данным элементного состава $(H/C)_{at}$ и структурных характеристик $(C_{ar}$ и C_{al}) асфальтенов в осадках и породах (1 — ОБ современных осадков, 2 — незрелое и начально зрелое ОБ, 3 — зрелое ОБ, остальные условные обозначения на рис. 2).

Судя по результатам, представленным на рис. 3 и в табл. 1, при однонаправленном процессе карбонизации асфальтены аквагенного типа по его скорости «отстают» от асфальтенов террагенного типа: в их структуре на одной стадии преобразованности ниже вклад C_{ar} в $C_{эл}$ и выше — C_{al} .

Направленные изменения в ходе катагенеза характерны и для параметров структуры асфальтенов $C(CH_2 + CH)^{\beta\gamma}$ и $(C_{ar} cond)$, составляющих основную часть C_{al} и C_{ar} , соответственно (рис. 4). Действительно, с переходом на стадию раннего катагенеза асфальтены аквагенного ОБ (горючие сланцы Дмитриевского месторождения) и террагенного (бурые

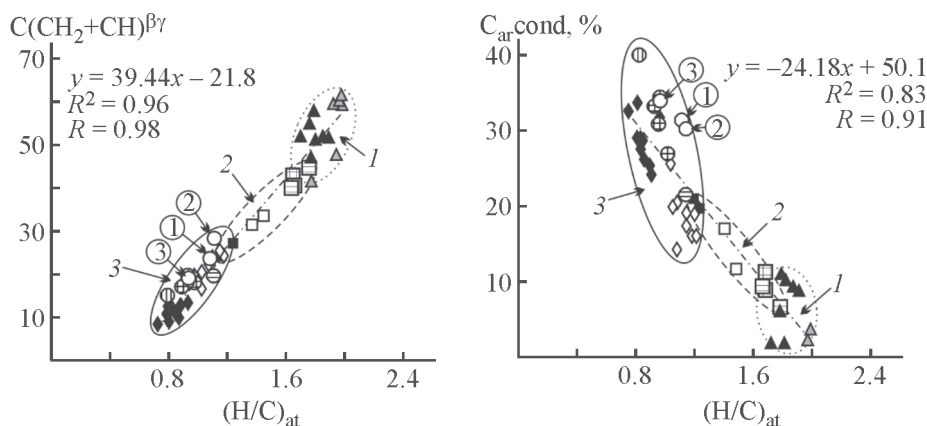


Рис. 4. Тренд термической преобразованности обеих форм ОБ по данным элементного состава $(H/C)_{at}$ и структурных характеристик $(C(CH_2 + CH)^{\beta\gamma}$ и $(C_{ar} cond)$) асфальтенов в осадках и породах (условные обозначения на рис. 2, 3).

угли Кузбасса) существенно различаются по строению между собой и по сравнению с сапропелями и торфами (табл. 1, рис. 4). Намеченный для слабозрелых углей и сланцев тренд преобразования асфальтенов усиливается для зрелого ОВ: снижается концентрация водорода и отношение H/C_{at} (1.0 в среднем против 1.5), увеличивается количество ароматических атомов углерода (в среднем 50 против 30%) и процент конденсированных структур (в среднем 25 против 15%) (рис. 4, области 2 и 3). С ростом катагенеза уменьшается и доля алкильных углеводородных остатков (в среднем с 50 до 30%), образующих по отношению к полиароматическому ядру периферию молекулы, и в частности метиленовых и метинных групп в алкановых цепях (в среднем с 35 до 20%).

При этом асфальтены зрелого аквагенного и террагенного ОВ существенно различаются: последние характеризуются более низким содержанием водорода и H/C_{at} (0.8 против 1.1 в среднем), имеют относительно более высокий вклад ароматических (60 против 48% в среднем) и более низкое содержание алифатических структур (в среднем 22 против 35%) (рис. 4, область 3) и в среднем 12 против 22% метиленовых и метинных групп в алкановых цепях.

В асфальтенах преобразованного аквагенного ОВ (рифей Алдано-Майской впадины, девон Тимано-Печорского бассейна) обнаружены следующие особенности их структуры: при относительно невысокой степени ароматичности (и H/C_{at}) часть образцов характеризуются высокой степенью конденсированности ароматических структур, сравнимой со степенью конденсации асфальтенов террагенного типа стадии МК₃ (в особенности образец Тимано-Печорского бассейна) (рис. 4, табл. 1). Параметры асфальтенов битумоида закрытых пор из пермских пород Мезенской синеклизы находятся между областями аквагенных и террагенных асфальтенов на рис. 2, а на рис. 3 этот битумоид попадает в область значений аквагенных асфальтенов, хотя содержит долю террагенных, величину которой трудно оценить. Если битумоид закрытых пор считать в основном аквагенным, то он по асфальтенам высокозрелый (несмотря на весьма неглубокое расположение в скважине (87–89 м), если его считать террагенным, то он имеет невысокую или умеренную зрелость, судя по его локализации на графиках (рис. 3 и 4). Возможно, асфальтены битумоида закрытых пор правильнее было бы отнести к террагенным на рис. 3, но тогда их сравнение с аквагенными асфальтенами битумоида открытых пор и суммарного битумоида этого же образца было бы менее наглядным.

В апокатагенезе по сравнению с мезокатагенезом для террагенного ОВ Тюменской СГС-6 авторами работы [9–10] отмечалось уменьшение степени ароматичности молекул и C_{ar} асфальтенов (в среднем с 0.77 до 0.58 и, соответственно, с 60 до 30%), рост количества алифатических заместителей (в среднем с 20 до 35 %) в основном за счет метиленовых групп (в среднем с 10 до 30%) (табл. 1), падение роли метильных групп. При этом закономерно уменьшается степень замещения и увеличивается $C_{H_{ar}}$, алкановые цепи становятся длиннее [10].

Настоящее исследование показало, что по данным изучения элементного и структурно-группового составов асфальтенов, характеризующихся высокой степенью конденсации ароматических колец и относительно низким числом заместителей, высокозрелое аквагенное ОВ рифейских отложений Алдано-Майской впадины (р. Мая) и девонских Тимано-Печорского бассейна и, возможно, пермских отложений Мезенской синеклизы находится на стадии преобразованности МК₂–МК₃. В отличие от ОВ угленосной Тюменской СГС-6 оно еще не достигло стадии апокатагенеза, при которой начинается деструкция, приводящая к выпадению наиболее конденсированной части асфальтенов в нерастворимую форму, к алифатизации оставшихся асфальтенов и новообразованию УВ (окклюдируемые УВ) [10, 36]. А. Э. Конторовичем с сотрудниками, наблюдавшими подобный эффект по материалам сверхглубокой скважины Средневилюйская-27 (Вилюйская синеклизы, Восточная Сибирь), было предложено называть асфальтены, перешедшие в нерастворимые в органических растворителях разности, эпиафальтеновыми керогенами (ЭПАК) [37]. Безусловно, изучение состава и структуры асфальтенов ОВ высоких стадий преобразованности необходимо продолжить с целью подтверждения полученных авторами настоящей работы результатов.

Выводы

Выделено три последовательные области термической зрелости асфальтенов.

Выявлен тренд изменений параметров асфальтенов битумоидов обеих генетических форм ОВ в ходе катагенеза: идет направленный процесс карбонизации асфальтенов, сопровождающийся уменьшением содержания водорода, ростом доли ароматических и в их числе конденсированных структур, и уменьшением роли алифатических заместителей.

Процессы однонаправленного изменения элементного и структурно-группового составов асфальтенов разнотипного ОВ на высоких стадиях

преобразованности приводят к сглаживанию их генетических различий.

Выявленная зависимость изменения состава и структуры по мере термokatалитических преобразований носит линейный характер и для ряда параметров характеризуется коэффициентом корреляции >0.9 , что позволяет разработать шкалу катагенеза по данным изучения асфальтенов во всем диапазоне стадий.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Проекта ФНИ № FWZZ-2022-0011.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Борисова Любовь Сергеевна, доцент, вед. н. с., д. геол.-мин. наук, E-mail: BorisovaLS@ipgg.sbras.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4155-1832>

Тимошина Ирина Дмитриевна, к. геол.-мин. н., с. н. с., E-mail: TimoshinaID@ipgg.sbras.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0338-3866>

Список литературы

1. *Конторович А. Э., Борисова Л. С.* Состав асфальтенов как индикатор типа рассеянного органического вещества // *Геохимия*. 1994. № 11. С. 1660–1667.
2. *Борисова Л. С.* Гетероциклические компоненты рассеянного органического вещества и нефтей Западной Сибири // *Геология и геофизика*. 2004. Т. 45 № 7. С. 884–894.
3. *Борисова Л. С.* Асфальтены — наследники генетического кода керогена // *Геология нефти и газа*. 2016. № 6. С. 75–79.
4. *Богородская Л. И., Конторович А. Э., Ларичев А. И.* Кероген. Методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск: Филиал «Гео», 2005. 255 с.
5. *Органическая геохимия мезозойских нефтегазоносных отложений Сибири / Под ред. А. Э. Конторовича.* М.: Недра, 1974. 192 с.
6. *Борисова Л. С., Конторович А. Э.* Методические рекомендации по схеме изучения асфальтенов для целей диагностики нефтематеринских пород и количественной оценки перспектив нефтегазоносности. Новосибирск: СНИИГГиМС. 1991. 28 с.
7. *Борисова Л. С.* Геохимия, состав и структура протоасфальтенов в органическом веществе современных озерных осадков // *Геология и геофизика*. 2017. Т. 58. № 3–4. С. 366–371. <https://doi.org/10.15372/GiG20170302>
8. *Борисова Л. С., Тимошина И. Д.* Геохимия асфальтенов слабозрелого органического вещества // *Геохимия*. 2021. Т. 66. № 3. С. 251–261. <https://doi.org/10.31857/S0016752521030031>
9. *Конторович А. Э., Данилова В. П., Фомин А. Н., Костырева Е. А., Борисова Л. С., Меленевский В. Н.* Перспективы нефтегазоносности глубокозалегающих горизонтов севера Западной Сибири (Тюменская сверхглубокая скважина № 6) // *Известия ТПУ. Геология и разработка нефтяных и газовых месторождений*. 2002. Т. 305. Вып. 8. С. 45–48.
10. *Borisova L. S., Fomin A. N.* Transformation of ResinAsphaltene Components of Dispersed Organic Matter in the Meso- and Apocatagenesis Zone // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. N 6. P. 648–658. [*Борисова Л. С., Фомин А. Н.* Преобразование смолисто-асфальтеновых компонентов рассеянного органического вещества в зоне мезо- и апокатагенеза // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 6. С. 648–658. <https://doi.org/10.1134/S0965544120060031>].
11. *Силина Н. П., Каплан З. Г., Кунаева Н. Т., Клиндухов В. П.* Экспериментальная модель преобразования асфальтенов в зоне катагенеза (на примере клареновых углей Донбасса). В кн. «Моделирование нефтегазообразования». М.: Наука. 1992. С. 63.
12. *Конторович А. Э., Данилова В. П., Диндойн В. М.* Изменение химического состава гумусового органического вещества и его парамагнитных свойств в зоне катагенеза // *Докл. АН СССР. Сер. Геол.* 1973. Т. 209. № 6. С. 1431–1434.
13. *Файзуллина Е. М., Жукова А. В., Соловьева И. Л.* Эмпирическая модель преобразования химической структуры сапропелевого рассеянного органического вещества в зоне катагенеза и апокатагенеза. В кн. «Моделирование нефтегазообразования». М.: Наука, 1992. С. 56.
14. *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.
15. *Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Пономаренко Е. С., Зубова (Кирюхина) Т. А.* Аноксия доманикового бассейна Тимано-Печорского региона // *Литология и полезные ископаемые*. 2016. № 4. С. 329–335.
16. *Матвиенко Н. И., Соболев П. Н.* Микроэлементы и органическое вещество в планктоногенных отложениях малгинской свиты юго-востока Сибирской платформы. В сб. науч. тр. «Ассоциация микроэлементов с органическим веществом в осадочных толщах Сибири». Новосибирск: ИНГГ СО РАН. 1984. С. 69.
17. *Соболев П. Н.* Геохимия доманикитной малгинской свиты Юдомо-Майской впадины. В сб. науч. тр. «Геология угленосных и горючесланцевых формаций Сибири». Новосибирск: СНИИГГиМС. 1987. С. 69–87.
18. *Дахнова М. В., Жеглова Т. П., Можегова С. В.* Генерационные характеристики ОВ и распределение биомаркеров в битумоидах нефтематеринских пород

- рифее, венда и кембрия Сибирской платформы // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 5–6. С. 953–961.
19. Тимошина И. Д., Болдушевская Л. Н. Геохимия органического вещества неопротерозоя на юго-востоке Сибирской платформы // Георесурсы. 2020. Т. 22. № 4. С. 41–54. <https://doi.org/10.18599/grs.2020.4.41-54>
20. Баженова Т. К., Дахнова М. В., Желова Т. П., Лебедев В. С., Можегова С. В., Ларкин В. Н., Назарова Е. С., Нечитайло Г. С., Грайзер Э. М., Киселев С. М., Киселева Ю. А., Горюнова Е. А., Борисова Л. Б. Нефтематеринские формации, нефти и газы докембрия и нижнего — среднего кембрия Сибирской платформы. М.: ВНИГНИ, 2014. 128 с.
21. Сулова Е. А., Парфенова Т. М., Сараев С. В., Наговицин К. Е. Органическая геохимия пород малгинской свиты мезопротерозоя и обстановки их формирования (юго-восток Сибирской платформы) // Геология и геофизика, 2017. Т. 58. № 3–4. С. 628–642.
22. Сафронов А. Ф., Чалая О. Н., Зуева И. Н., Сивцев А. И. Перспективы нефтегазоносности Алдано-Майского прогиба // Георесурсы. 2019. Т. 21. № 1. С. 64–70. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.1.64-70>
23. Конторович А. Э. Рациональный комплекс современных методов анализа органической геохимии. В кн. «Современные методы анализа в органической геохимии». Новосибирск: СНИИГГиМС, 1973. С. 4.
24. Борисова Л. С. Введение в геохимию высокомолекулярных компонентов нефти. Новосибирск: НГУ, 2012. 90 с.
25. Brown J. K., Ladner W. R., Sheppard D. A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy // Fuel. 1960. V. 39. N 1. P. 56–67.
26. Конторович А. Э. Очерки теории нафтидогенеза. Новосибирск: СО РАН, 2004. 548 с.
27. Чернова Т. Г., Шишенина Е. П. Геохимические особенности смолисто-асфальтеновых веществ современных осадков // Геохимия. 1979. № 10. С. 1526–1533.
28. Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Романов Г. В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на состав нефтяных систем // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 1035–1050. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEN004174>
29. Гордадзе Г. Н., Петров Ал. А. Исследование углеводородного состава продуктов термоллиза асфальтенов товарной смеси Западно-Сибирских нефтей // Геология нефти и газа. 1986. № 3. С. 33–36.
30. Tissot B. P., Welte D. H. Petroleum formation and occurrence. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag. 1978. 535 p.
31. Castex H. Resines et asphaltenes: Revolution en fonction des types de matiere organique et de leur enfouissement / Institut Francais du Petrole. 1977. Ref. 25169. 21p.
32. Фомин А. Н. О природе барзассита // Горючие сланцы. 1990. № 7/1. С. 74–86.
33. Меленевский В. Н., Конторович А. Э., Каширцев В. А., Фомин А. Н. Молекулярная геохимия процессов раннекатагенетического преобразования органического вещества барзассита // Геология нефти и газа. 2011. № 5. С. 39–47.
34. Kontorovich A. E., Timoshina I. D., Fomin A. N., Melenevsky V. N. Organic geochemistry of the Devonian bituminous shales and liptobiolithe coals of the Kuznetsk basin. Book of Abstracts «The 28th International meeting on organic geochemistry». 2017. <http://imog2017.org/wp-content/uploads/2017/04/157.pdf>
35. Конторович А. Э., Бахтуров С. Ф., Башарин А. К., Беляев С. Ю., Бурштейн Л. М., Конторович А. А., Кринин В. А., Ларичев А. И., Ли Году, Меленевский В. Н., Тимошина И. Д., Фрадкин Г. С., Хоменко А. В. Разновозрастные очаги нафтидообразования и нафтидонакопления на Северо-Азиатском кратоне // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 11. С. 1676–1693.
36. Snowdon L. R., Volkman J. K., Zhang Z., Tao T. G., Peng Liu. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers // Organic Geochemistry. 2016. V. 91. P. 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.11.005>
37. Конторович А. Э., Долженко К. В., Фомин А. Н. Закономерности преобразования террагенного органического вещества в мезо- и апокатагенезе // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 8. С. 1093–1108. <https://doi.org/10.15372/GiG2020116>