


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНОК ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ
Заведующий кафедрой
к.т.н., доцент
 Шигабаева Г.Н.
18 апреля 201_ г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(магистерская диссертация)

Биомаркеры нефти и битумоидов Приуральской нефтегазоносной области

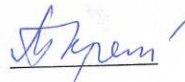
Магистерская программа «04.04.01 Химия: Химия нефти и экологическая
безопасность»

Выполнил (а) работу
Студент (ка) 2 курса
очной формы обучения



Шафикова
Гузель
Суфияновна

Научный руководитель
Доктор химических наук



Кремлева
Татьяна
Анатольевна

Рецензент
Директор ООО «ЗапСибГЦ»
Кандидат геолого-
минерологических наук



Зубков
Михаил
Юрьевич

г.Тюмень, 2018

Реферат

с.77, рис. 36, табл.8, прил.5, библ.51.

Целью данной работы являлось изучение рассеянного органического вещества, содержащегося в поровом пространстве образцов, отобранных из интервала аномального разреза баженовской свиты.

В качестве задач были определены следующие: провести обзор литературных данных об объекте исследования – Приуральской нефтегазоносной области и аномальном разрезе баженовской свиты, ознакомиться с понятием «биомаркеры» и методами их исследования. Выполнить экспериментальную работу по экстрагированию битумоидов из образцов керна, их хроматографическому разделению с последующим детектированием методом газовой хроматографии и масс-спектрометрии. После рассчитать геохимические индексы и сделать выводы по условиям осадконакопления и формированию исследуемых пород.

В ходе работы использованы: метод «холодной» экстракции с последующим центрифугированием, метод жидкостной адсорбционной хроматографии, методы газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

В результате сделаны выводы, что исследуемые образцы керна имеют высокую степень катагенетического преобразования и находятся в главной зоне нефтеобразования. Также имеют морское происхождение органического вещества, накапливающегося в восстановительных условиях осадконакопления. Однако, некоторые геохимические индексы указывают, что исследуемые образцы относятся к различным генотипам и характеризуются неодинаковыми условиями осадконакопления.

Материалы магистерской диссертации были представлены в виде доклада на слушаниях международной школы-семинар для молодых исследователей «Биогеохимия химических элементов и соединений в природных средах».

Ключевые слова: биомаркеры, баженовская свита, аномальный разрез, Приуральская НГО, экстракция, хроматография, хромато-масс-спектрометрия.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
Введение	6
Глава 1. Литературный обзор	9
1.1. Общие сведения о Приуральской нефтегазоносной области и баженовской свите	9
1.2. Понятие «Биомаркеры»	13
1.2.1. Алканы	15
1.2.2. Изопреноиды	17
1.2.3. Стераны	19
1.2.4. Терпаны	24
1.3. Современные методы исследования пород	30
1.3.1. Холодная экстракция битумоидов с последующим центрифугированием	31
1.3.2. Жидкостная адсорбционная хроматография (определение группового состава битумоидов)	32
1.3.3. Газожидкостная хроматография и хромато-масс-спектрометрия (Определение индивидуального углеводородного состава)	35
Глава 2. Экспериментальная часть	38
2.1. Отбор образцов керна	38
2.2. Подготовка органических растворителей и приготовление смесей растворителей	38
2.3. Средства измерения и вспомогательные устройства	39
2.4. Проведение экстракции битумоидов из образцов керна	40
2.5. Определение группового состава битумоидов	41
2.6. Определение индивидуального компонентного состава метано- нафтовой фракции битумоидов методом газожидкостной хроматографии	43
2.7. Определение индивидуального компонентного состава метано- нафтовой фракции битумоидов методом хромато-масс-спектрометрии	46
Глава 3. Результаты и их обсуждение	49

3.1.	Характеристика образцов керна	49
3.2.	Результаты экстракции битумоидов.....	52
3.3.	Результаты определения группового состава битумоидов.....	54
3.4.	Результаты определения индивидуального углеводородного состава метано-нафтеновой фракции битумоидов методом газожидкостной хроматографии	57
3.5.	Результаты определения индивидуального углеводородного состава метано-нафтеновой фракции битумоидов методом хромато-масс-спектрометрии.....	61
3.6.	Результаты расчета геохимических индексов	66
	Выводы	70
	Список литературы.....	72
	Приложение № 1	78

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

НГБ – нефтегазоносный бассейн

НГО – нефтегазоносная область

АРБ – аномальный разрез бажендовской свиты

ОВ – органическое вещество

РОВ – рассеянное органическое вещество

УВ – углеводороды

ИНГГ СО РАН - институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А.

Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук

ГЖХ – газожидкостная хроматография

T кип – температура кипения

Введение

Изучение свойств и состава нефти продуктивных отложений определенного региона и их генетическая типизация является важным аспектом комплексного геолого-геохимического исследования нефтегазоносности района с целью оценки перспектив и определения дальнейших направлений поиска и разведки залежей углеводородных флюидов (УВ-флюидов). В западной части Западной Сибири залежи нефти и газа находятся в основном в юрских и неокомских отложениях, а также незначительный объем УВ-флюидов сосредоточен в залежах доюрского комплекса. Доюрский нефтегазоносный комплекс Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна (НГБ) и особенно его западная часть (Приуральская нефтегазоносная область) к настоящему времени, несмотря на многолетнее изучение, все же остается недостаточно изученным объектом. Только в редких случаях целенаправленные поиски месторождений углеводородного сырья проводились в этих отложениях [1].

Баженовская свита как геологическое тело в разрезе Западно-Сибирского осадочного бассейна впервые была выделена в 1959 г. Два года спустя было высказано предположение о наличии в баженовской свиты трещинных коллекторов и возможности обнаружения в них залежей нефти. Это предположение вскоре было подтверждено на территории деятельности Правдинской нефтеразведочной экспедиции Тюменского геологического управления. Первый промышленный приток нефти из баженовской свиты был получен в апреле 1967 года. В тот же год учеными были детально проанализированы геологические результаты выполненных исследований и проведена первая оценка перспектив нефтеносности баженовской свиты [2].

В настоящее время, когда добыча нефти в традиционных залежах нефти в Западно-Сибирском бассейне падает, баженовская свита становится одним из главных объектов прироста запасов и добычи нефти. По литологии, геохимии и генезису баженовская свита – объект совершенно особый. В ней

есть зоны аномальных разрезов, где в породах свиты появляются песчано-алевролитовые отложения [3].

Условия и механизм образования «аномальных» песчано-алевролитовых разрезов баженовской толщи остаются одним из самых дискуссионных вопросов в современной стратиграфии Западной Сибири. В связи с этим, специалисты ООО «Западно-Сибирский геологический центр», занимающиеся литолого-петрофизическими исследованиями керна, поставила задачу провести исследование керна, отобранного из интервала аномального разреза баженовской свиты с целью изучения особенностей их строения для выявления перспектив нефтегазоносности этих отложений.

Все выше перечисленное определяет *цель* научно-исследовательской работы – изучение рассеянного органического вещества (ОВ), содержащегося в поровом пространстве образцов, отобранных из интервала аномального разреза баженовской свиты (АРБ).

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие *задачи*:

1. Провести обзор литературных данных об объекте исследования – Приуральской нефтегазоносной области и аномальном разрезе баженовской свиты, ознакомиться с понятием «биомаркеры» и методами их исследования, со способами оценки геохимических индексов, с условиями осадконакопления и формирования нефтематеринских пород;
2. Выполнить экспериментальную работу по экстрагированию битумоидов из образцов керна, их хроматографическому разделению с последующим детектированием методом газовой хроматографии и масс-спектрометрии;
3. Рассчитать следующие геохимические индексы по составу биомаркеров: отношение углеводородов $n\text{-C}_{27} / n\text{-C}_{17}$, пристан/фитан; индекс нечетности - CPI, содержание гопанов олеанана и гаммацерана; отношение гопанов Ts/Tm , C_{35}/C_{34} ; трициклановый индекс (Itc).

4. Сделать выводы по условиям осадконакопления и формированию исследуемых пород.

Работа выполнена в сотрудничестве с ООО «Западно-Сибирский геологический центр».

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Общие сведения о Приуральской нефтегазоносной области и баженовской свите

Нефтегазоносная область (НГО) – это часть нефтегазоносной провинции (НГП), также возможно ее выделение в качестве самостоятельного объекта. Как правило, НГО называют крупные тектонические элементы (краевой прогиб, свод, ступень, мегавал и т.п.), обладающих сходным геотектоническим строением, историей развития, региональным расположением основных нефтегазоносных комплексов, получивших прогнозную оценку и имеющих разведанные запасы нефти и газа. Западно-Сибирский нефтегазоносный бассейн разделен на два суббассейна: газонефтеносный и нефтегазоносный. В приуральской НГО, которая является объектом данного исследования, имеет газовые залежи (Березовский район) и нефтяные скопления (Шаимский район) в одном и том же стратиграфическом комплексе. Но, так как ресурсы нефти в ней превосходят ресурсы газа, данная область включена в нефтегазоносный бассейн [4].

Баженовская свита — это верхнеюрские морские отложения, обогащенные органическим веществом, распространенная на территории около миллиона квадратных километров в Западной Сибири. Сложена осадочными породами, накапливавшимися в титонском-берриасском веках в конце юрского и начале мелового периода (около 145 млн лет назад). Свита залегает на глубинах двух-трех километров и имеет небольшую толщину: обычно двадцать-тридцать метров, не более 60 метров [5].

Баженовская свита является одним из главных объектов потенциального прироста запасов и добычи нефти. По литологическому составу, геохимии, роли в нефтегазоносности Западной Сибири, а также генезису, баженовская свита представляет собой совершенно особенным объектом. Прежде всего, это не имеющее аналогов в Западной Сибири,

огромное по площади распространения гигантское скопление органогенных пород, в прошлом – органогенных осадков. Образование осадков, которые сформировали баженовскую свиту, является результатом захоронения отмерших организмов и продуктов их жизнедеятельности в Западно-Сибирском, относительно глубоком эпиконтинентальном море, в поздней юре – огромном заливе, окруженном пенецелизированной равнинной сушей. Кероген - органическое вещество баженовской свиты, также само по себе является объектом весьма исключительным. Он представляет собой комплекс полимерлипидов былых липидов планктона, бактерий и архей [6].

Наиболее интересными с точки зрения нефтеносности являются так называемые аномальные разрезы баженовской свиты. На территории ХМАО-Югры и ЯНАО по данным сейсморазведки и бурения зафиксировано множество площадей с подобным типов разреза (рис.1.1).

Под «аномальным разрезом» понимается такой разрез, где характерная почти для всей Западной Сибири пачка темноокрашенных битуминозных аргиллитов на ограниченных участках либо расслаивается песчаниками, алевролитами, глинам, либо вовсе отсутствует. Аномальные разрезы имеют повышенные мощности, по сравнению с нормальными толщинами пород для баженовской свиты, но иногда они составляют всего несколько метров, либо вообще отложения баженовской свиты полностью отсутствуют [7].

За последние 35 лет аномальное строение разреза баженовской толщи было зарегистрировано более чем на 60 площадях Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. Условия и механизм образования аномальных песчано-алевролитовых разрезов баженовской толщи является одним из самых обсуждаемых вопросов в современной геологии Западной Сибири. Из всех существующих гипотез образования этих необычных отложений, наиболее популярными являются две: *подводно-оползневая* и *седиментологическая* [8].



Рис.1.1. Размещение зон аномальных разрезов баженовской свиты: 1 – антиклинальные структуры и их названия; 2- зоны аномальных разрезов; 3- административные группы [8].

Подводно-оползневая гипотеза подразумевает, что ачимовские отложения такого разреза являются продуктом деятельности более поздних оползней, которые со временем внедрялись в отложения баженовской свиты

[9-11]. *Седиментологическая* гипотеза предполагает, что баженовские аргиллиты, которые являются наиболее глубоководными фация миклиноформного комплекса, фациально замещают со стороны западной стороны, и в трансгрессивные этапы перекрывают ранее сформировавшиеся пласты ачимовских отложений [12].

Сложность интерпретации большого количества данных, получаемых при изучении аномальных разрезов, породило множество теорий и гипотез. Но, несмотря на кажущуюся изученность, баженовская свита до сих пор остается слабо изученным объектом для ученых.

Баженовская свита является уникальным скоплением углеродистого органического вещества и нефти, а также серы и ванадилловых порфиринов – наследников бывшего хлорофилла. Хотя породы баженовской свиты уже более полувека изучают многие выдающиеся геологи, палеонтологи, литологии и геохимики, задача исследования такого объекта и сегодня исключительно сложная. Поэтому методам изучения пород баженовской свиты должно быть уделено особое внимание.

1.2. Понятие «Биомаркеры»

Известно, что живые организмы образуются за счет ограниченного набора органических соединений – мономерных блоков сложных биополимеров, но относительная распространенность самих биополимеров (особенно набор липидных компонентов) и их химическая структура очень разнообразны. Соответственно, преобладание в живой материи соединений определенного состава обуславливает особенности захороненного ОВ, а это, в свою очередь, один из основных параметров компонентного состава генерируемых им продуктов – нафтидов [13].

Углеводороды являются важнейшей составной частью любой нефти. Их содержание в различных нефтях колеблется от 30-40 до почти 100% (в газовых конденсатах), в среднем же углеводороды составляют до 70% мас. всех нефтей [14].

Все углеводороды нефтей могут быть условно разделены на две основные группы:

- 1) Преобразованные углеводороды, утратившие черты строения, свойственные исходным биоорганическим молекулам;
- 2) Реликтовые углеводороды, или хемофоссилии, сохранившие структурные особенности исходных органических молекул.

К числу наиболее важных реликтовых углеводородов относятся: нормальные и изопреноидные алканы, циклические изопреноиды, стераны, тритерпаны и пр.

В свою очередь все реликтовые углеводороды нефти могут быть разбиты на две основные группы:

- А) реликтовые углеводороды изопреноидного типа строения, как алифатического, так и алициклического, с числом циклов в молекуле от одного до пяти.

Б) реликтовые углеводороды неизопреноидного типа строения представлены главным образом алифатическими соединениями, имеющими n-алкильные или слаборазветвленные цепи [15].

Источниками нефтяных хемофоссилий служат главным образом липидные составляющие биологических молекул. Основными природными органическими веществами, играющими важную роль в образовании углеводородов нефтей, являются водоросли, бактерии, фито- и зоопланктон, а также высшие растения [16].

Липидная часть органического мира имеет весьма однородный состав молекул, близких по типу строения. Но, в зависимости от типа исходных организмов и условий их обитания, те или иные биомолекулы имеют различное сочетание, что позволяет диагностировать участие в образовании исследуемого ОВ или нафта морских или террагенных исходных веществ. Липидная часть органического мира в основном состоит из молекул, имеющих неразветвленную цепь или слаборазветвленные звенья. Возможно также наличие соединений, составленных из частей, принадлежащих к различным классам, например воскам (сложные эфиры высших жирных кислот) и полициклические изопреноидных спиртов (стеролы).

Многие УВ и родственные им органические соединения, обнаруженные в нефтях и битумоидах ОВ, наследуют структуру молекул липидов и других биополимеров живого вещества, а промежуточные продукты их геохимических превращений наблюдаются в ОВ современных осадков. Специфические молекулы в составе ОВ и нафтидов с углеродным скелетом, унаследованным от живого вещества, получили название «*биомаркеры*». В основном, интенсивно изучаются и относят к биомаркерам такие углеводороды, как нормальные алканы, изопреноиды и полициклические насыщенные углеводороды (стераны и терпаны). Но в последние годы достаточно большое внимание уделяется ароматическим углеводородам, которые сохраняют структурные особенности исходных биомолекул [17].

1.2.1. Алканы

Углеводороды алканы являются наиболее хорошо изученными биомаркерами любых типов нефти и нефтидов. Количество данных молекул в нефтях колеблется в весьма широких пределах – от 1 до 20% и более. Отличительной чертой нефтяных углеводородов данного типа является достаточно высокие концентрации некоторых ключевых структур. К таким структурам относят нормальные алканы и монометил-замещенные алканы с различным положением замещенного радикала (изопреноиды, 12-метилалканы состава с C_{24} по C_{30} и 13-метилалканы состава с C_{26} по C_{30}). Предшественниками нефтяных алканов являются высокомолекулярные части живых организмов, каротиноиды, жирные кислоты, воск высших растений (полиизопреноидные спирты до C_{100} и выше).

Относительная концентрация углеводородов алканов в исследуемых образцах нефти и нефтидов позволяет определить тип исходного органического материала, степень его зрелости, уровень биodeградации, условия обстановки осадконакопления и влияние эффектов миграции. Например, наличие высокого содержания низкомолекулярных нормальных алканов обуславливает участие водорослей в образовании исходного органического вещества. Найдено, что нефти морского генезиса имеют характерную черту, которая указывает на участие в своем образовании водорослей. Высокое содержание нормального углеводорода C_{17} обуславливает исходным биоматериалом красных водорослей, нормальные углеводороды C_{15} и C_{19} – бурые водоросли. Тогда как преобладание нормальных алканов ряда C_{23} - C_{25} говорит о вкладе наземного органического вещества. Так же весьма значимым показателем является большое количество углеводорода н-алкана C_{22} , которое указывает на гиперсолевую обстановку осадконакопления. Нефти и нефтиды континентального (террагенного) генезиса имеют характерное преобладание высокомолекулярных нормальных алканов состава выше C_{20} , среди которых отмечаются повышенные концентрации углеводородов C_{17} и C_{29} .

Наиболее часто при геохимических исследованиях нефти и РОВ используется индекс *отношения n-алканов* C_{27} и C_{17} . Высокое значение данного отношения говорит о аквагенном (морском) происхождении органического вещества, низкое значение – о террагенном его происхождении [18].

Для оценки вклада исходного органического вещества различной природы и оценки степени его зрелости применяют геохимический индекс, основанный на соотношении четных и нечетных нормальных алканов. Когда данный индекс имеет высокое значение, это говорит о низкой степени зрелости исследуемого органического вещества. Поскольку в исходном органическом веществе больше насыщенных жирных кислот с четным числом атомов углерода в молекуле, а декарбоксилирование происходит легче, чем разрыв С-С связи, то следовательно, на ранних стадиях созревания органического вещества образуются преимущественно нормальные алканы с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Поэтому геохимический индекс, имеющий название *Carbon preference index (CPI)*, который указывает на преобладание нечетных нормальных алканов над четными, отражает степень зрелости органического вещества.

Таким образом, *CPI*– показатель, характеризующий соотношение между концентрациями *n*-алканов с нечетным и четным числом атомов углерода в молекуле в определенном интервале гомологического ряда от C_{15} и выше. Численно данный коэффициент определяется как отношение удвоенной суммы концентраций нечетных *n*-алканов ряда C_{2n+1} к сумме концентрации четных *n*-алканов рядов C_{2n} и C_{2n+2} :

$$CPI = \{(\sum_{n-C_{25,27,29,31,33}}) / (\sum_{n-C_{26,28,30,32,34}}) + (\sum_{n-C_{25,27,29,31,33}}) / (\sum_{n-C_{24,26,28,30,32}})\} / 2$$

Самые высокие значения данного геохимического индекса характерны для *n*-алканов, выделенных из высших растений и органического вещества современных осадков (для *n*-алканов C_{24} - C_{32} соответственно 4–7 и 2,5–5,5). Для ископаемого рассеянного органического вещества (экстрагированные из

керна битумиоды) по мере его катагенетического преобразования индекс снижается от 3 до 1. Для *n*-алканов, найденных в нефти, значение СРІ изменяется от 1,0 до 1,2 [19].

1.2.2. Изопреноиды

Важным открытием в области химии нефти и органической геохимии за последние годы стало обнаружение в нефтях, углях и рассеянном органическом веществе большого количества изопреноидных алифатических углеводородов. Было установлено, что вся толща осадочных отложений насыщена соединениями, имеющими изопреноидный тип строения. Выяснилось, что неразветвленная алифатическая цепь и изопреноидная единица 2-метилбитудиен-1,3 являются основными строительными блоками как биологического исходного вещества, так и углеводородов биомаркеров.

Регулярные изопреноиды в составе нефти и нафтидов представлены углеводородами состава $C_{12}-C_{20}$. По их составу можно судить об условиях обстановки осадконакопления и степени преобразованности исходного органического вещества. В геохимических исследованиях, как геохимические индексы, часто используются углеводороды пристан (Pr) и фитан (Ph), 2,6,10,14-тетраметилпентадекан ($C_{19}H_{40}$) и 2,6,10,14 – тетраметилгексадекан ($C_{20}H_{42}$), соответственно. Они образуются вследствие преобразования фитола – непредельного изопреноидного спирта, входящего в состав природного пигмента – хлорофилла (рис.1.2).

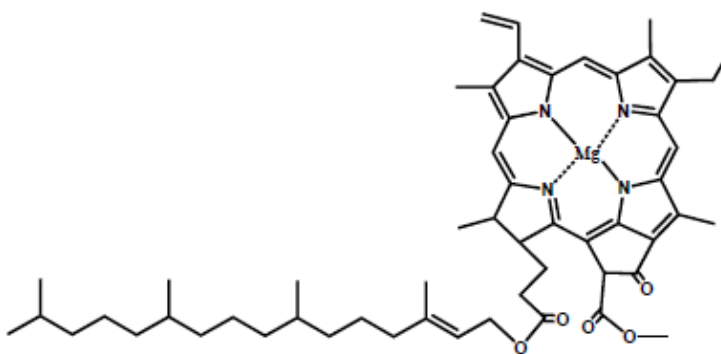


Рис.1.2. Хлорофилл растений

определить тип исходного органического вещества, а так же степень зрелости изучаемых нефтей и нафтидов [21].

1.2.3. Стераны

Циклические углеводороды (нафтены) являются наиболее интересной и наиболее трудно исследуемой частью любой нефти и нафтидов. Они имеют сложное химическое строение, не одинаковы и различаются, в первую очередь количеством циклов в молекуле. Нафтены условно делят на две большие группы: моно - (алкилциклопентаны и алкилциклогексаны) и полициклические углеводороды. Максимальное число циклов в нафтенах равно шести. В данной исследовательской работе были рассмотрены углеводороды биомаркеры типа стеранов и терпанов.

Важную роль в геохимических исследованиях играют реликтовые углеводороды – стераны. В условиях диа- и катагенеза в земной коре стераны подвергаются сложному постепенному преобразованию конфигураций своих нескольких хиральных центров. Именно эта эпимеризация и является той мерой, с помощью которой оценивается степень катагенетического созревания биоорганических молекул до нефтяного уровня, что дает возможность прогнозировать нахождение залежей нефти в конкретных регионах. В работах многих исследователей, таких как Н.Б. Вассоевич, Ал.А. Петров, Г.Н. Гордадзе и еще многих других российских и зарубежных ученых, широко освещена возможность использования стеранов в качестве геохимических индексов определенных условий формирования осадка и маркеров типа исходного органического вещества.

Стераны образованы из углеводородов монотерпанов, которые содержат до шести изопреноидных единиц и, как правило, четырех циклов, среди которых D – кольцо всегда состоит из пяти атомов углерода. Основной структуры стеранов является тетрациклическое ядро *циклопентанпергидрофенантрена*, состоящее из трех гекса- и одного

пентациклов. На рисунке 1.4 каждый атом углерода в молекуле стерана пронумерован, что дает возможность показать местоположение заместителей и «хиральных» центров (асимметричных атомов углерода) при которых происходят возможные перестройки молекулярной структуры.

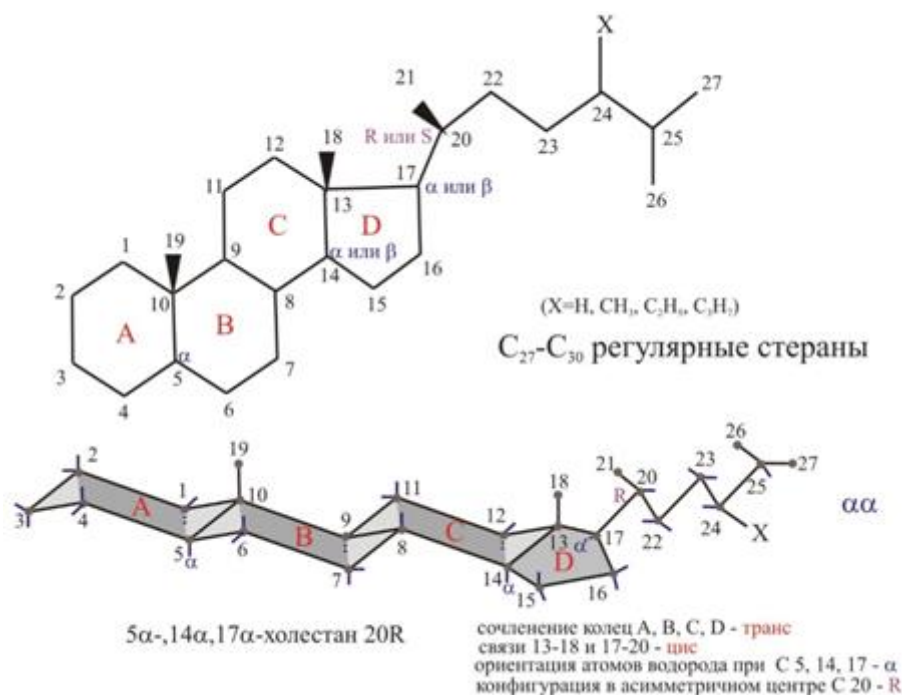


Рис.1.4. Стереохимия регулярных стеранов

В положениях с двумя сопряженными кольцами каждый из атомов С прикрепляется к трем другим атомам С в кольцевой структуре, а его четвертая связь (обычно с атомом водорода или с атомом углерода метильной группы (CH₃), направлена либо вверх («бета» (β)–положение заместителя), либо вниз относительно плоскости кольца («альфа» (α)–положение заместителя).

Согласно стереохимической терминологии органические соединения, отличающиеся конфигурацией (расположением атомов и заместителей) одного или более асимметричных центров, называются «стереоизомерами». Стереоизомеры, которые являются зеркальными изображениями друг друга, называют «энантиомерами», а два энантиомера, отличающиеся конфигурацией лишь асимметричного центра – «эпимерами». Конфигурации

в любом асимметричном центре вне кольцевой структуры стеранов и терпанов обозначают буквами «R» или «S». Наиболее значительные отличия конфигурации эимеров R и S – это те, что встречаются в боковой цепи стеранов на углероде C₂₀ (20R и 20S) (рис.1.5).

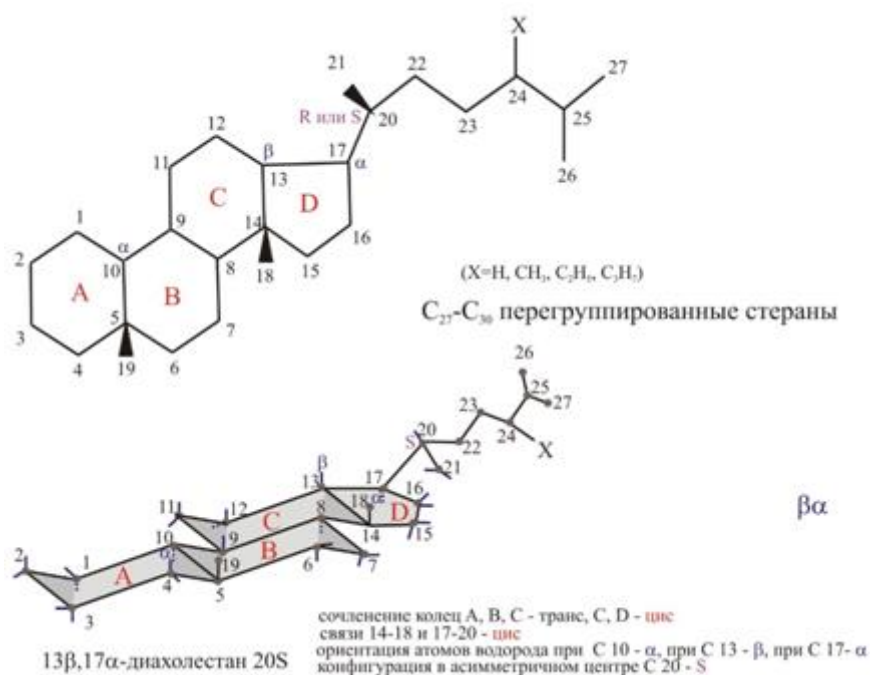


Рис.1.5. Стереохимия перегруппированных стеранов

При геохимических исследованиях рассматриваются три изомерных ряда стеранов:

- природные (био-) стераны – αα-эимеры – 5α,14α,17α, 20R;
- изостераны (гео-) – ββ-эимеры – 5α,14β,17β,20R и 5α,14β,17β,20S;
- диастераны (перегруппированные стераны) – βα – (I): 10α,13β,17α,20R и 20S; (II): 10α,13α,17β,20R и 20S.

Промежуточными структурами между природными био-стеранами(αα, 20R-эимерами) и гео-стеранами (ββ-эимерами, Rи S) являются стераны с конфигурацией 5α,14α,17α,20S [13].

Стереохимия стеранов очень важна для геохимических исследований, поскольку в процессе нефтеобразования из пространственных изомеров стерана с биологической конфигурацией образуется ряд новых эимеров

(гео-стеранов), которые имеют уже измененную пространственную конфигурацию, характерную только для нефтяных «зрелых» углеводородов. При диа- и катагенетическом преобразовании исходного органического вещества в био-стеранах ($\alpha\alpha$ -эпимеры – $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha, 20R$) происходит эпимеризация углеродных атомов C_{14} , C_{17} и C_{20} , которая приводит к появлению пространственных изомеров с цис-сочленением колец C/D, транс-ориентацией алифатического радикала у C_{17} и изомеров, имеющих S-конфигурацию у углеродного атома C_{20} (диастераны). Существенно, что их возникновение связано с кислым катализом на глинах; в карбонатной матрице образование диастеранов практически не происходит. Иными словами, по величине отношения диастеранов к регулярным стеранам можно определить, в каких литолого-фациальных условиях находится исследуемое рассеянное органическое вещество или образовалась нефть – в глинистых или карбонатных (рис.1.6).

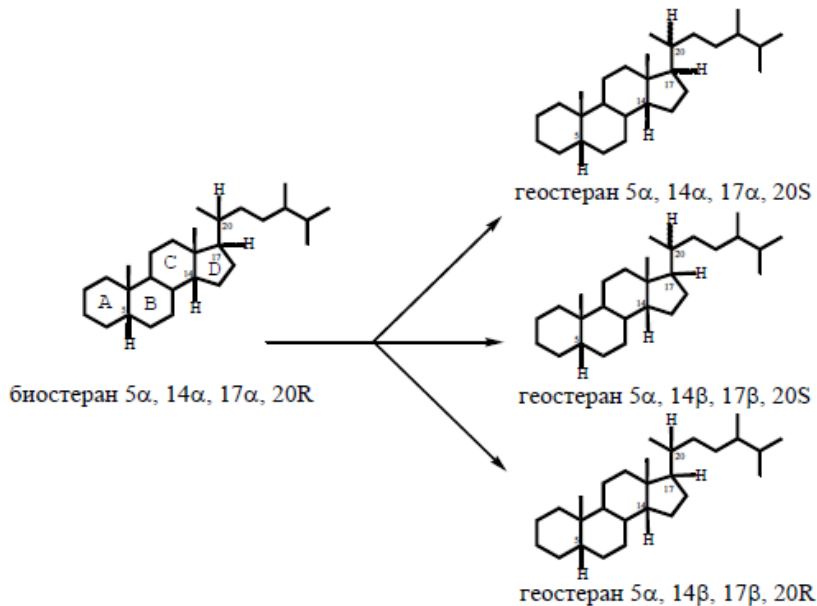


Рис.1.6. Катализ стеранов

Кроме того, известный интерес в генетическом плане представляет собой соотношение стеранов $C_{27}:C_{28}:C_{29}$. Тип сочленения колец C/D в стеранах четко определяется их масс-спектрометрией. Во всех эпимерах,

имеющих цис-С/D-сочленение, интенсивность иона с отношением массы к заряду(m/z) равному 218 выше, чем интенсивность иона $m/z=217$. Распределение регулярных C_{27} - C_{29} позволяет установить возможные условия осадконакопления согласно тригонограмме (рис.1.7).

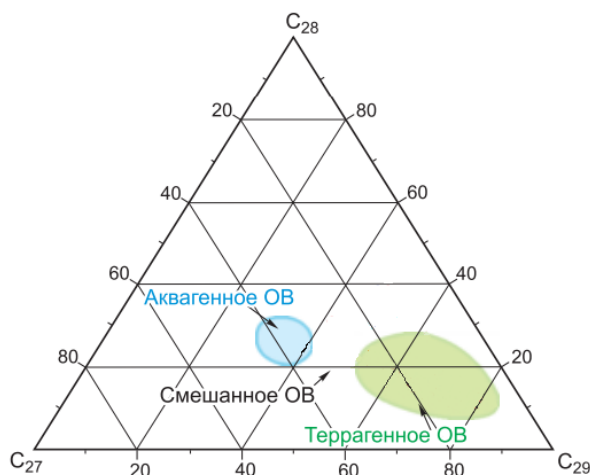


Рис.1.7. Тригонограмма распределения стеранов (C_{27} , C_{28} , C_{29} , % на сумму) в ОВ и нефтях разного типа [22].

Знание типа исходного органического вещества позволяет сделать следующий прогноз. Если исследуемое органическое вещества континентальное, то можно ожидать генерацию им газа, а если морское, то нефти. Это особенно важно при бурении поисковых и параметрических скважин в малоизученных районах.

Сравнивая тригонограммы данного типа, можно проводить корреляции между различными нефтями, а также нефтью и рассеянным органическим веществом, экстрагированным из горной породы, отобранного из той же скважины, где была добыта нефть. Высокие концентрации C_{29} стеранов (C_{24} -этиххолестанов), по сравнению с C_{27} , могут означать участие наземной растительности в составе исходного органического вещества. Однако, ученый Д.К. Волкман [23], в своих работах делает акцент на стеране C_{29} и рекомендует с осторожностью использовать данный углеводород в качестве индикатора высших растений. Он утверждает это в связи с тем, что многие

древние нефти, имеющие высокие показатели содержания C_{29} стеранов, имели пониженное его содержание в исходном органическом веществе или в его составе совсем не было остатков высших растений.

Более низкомолекулярными стеранами являются *андростан* и *прегнан*, которые образуются при отрыве (частичном или полном) алифатической цепи от регулярных или перегруппированных стеранов. В работе И.А. Матвеевой и Ал.А. Петрова [24], на примере стратиграфического диапазона Тимано-Печорской провинции было подтверждено, что относительная концентрация прегнанов и хейлактанов может служить показателем стратиграфической идентификации в отдельно взятом региональном комплексе.

1.2.4. Терпаны

Трициклические терпаны (хейлактаны) являются наиболее интересными представителями трициклических изопреноидов нефти и рассеянных органических веществах, представляющих собой углеводороды гомологической серии *пентаметилалкилпергидрофенантронов*, получившие название углеводороды ряда хейлактана. Хейлактаны обнаружены в большинстве нефтей и нефтематеринских пород, в виде серий углеводородов состава $C_{18}-C_{54}$ [25]. Данные соединения имеют регулярную изопреноидную цепь в которой наблюдается отсутствие некоторых гомологов: практически отсутствуют углеводороды C_{22} , C_{27} , C_{32} и C_{42} (рис.1.8).



Рис.1.8 Структурная формула хейлактанов

Углеводороды состава C₂₅ и выше, благодаря тому, что атом C₂₂ становится хиральным, подвергается разделению на хроматограммах в виде двух диастереомеров: 22S и 22R. Также, учеными засвидетельствована закономерность отсутствия хейлактанов в нефтях континентального генезиса [26].

На данный момент, происхождение терпанов остается до конца неопределенным, тем не менее, они успешно используются в геохимических исследованиях для проведения различных корреляций. Проведение сопоставлений возможно благодаря тому, что при различных условиях осадконакопления происходит различное распределение трицикланов (преобладание более высоко- или низкомолекулярных), также в условиях созревания органического вещества образуются новые пространственные изомеры [27,28].

При анализе научных работ, как наших ученых, так и зарубежных, было выявлено частое использование такого геохимического индекса как *трициклановый индекс (I_{tc})*.

$$I_{tc} = 2 * \text{Сумма трицикланов } C_{19-20} / \text{Сумма трицикланов } C_{23-26}$$

Американский ученый J.M. Moldowan, который является автором книги «The Biomarker Guide», в своих научных работах указывает, что данный индекс указывает в каких условиях было образовано исследуемое рассеянное органическое вещество или нефть. Если значение трицикланового индекса меньше 1, тогда органическое вещество имеет террагенное происхождение, если больше 1, то аквагенное происхождение [29].

Пентациклические терпаны (гопаны) наравне со стеранами занимают одно из важнейших мест в химии углеводородов нефти и нафтидов. Соединения этого типа принадлежат к тритерпеноидным углеводородам (тритерпанам), имеющие также гомологичность, как и в случае, хейлактанов [30].

Особенное значение для органической геохимии имеют УВ ряда *гопана*, которые интересны тем, что присутствуют в нефтях в виде серии гомологов состава $C_{27}-C_{35}$. углеводороды ряда гопана характеризуются одинаковой полициклической системой и различаются лишь длиной алкильного заместителя. Основной представитель гомологического ряда – гопан ($C_{30}H_{52}$) представлен на рис.1.9.

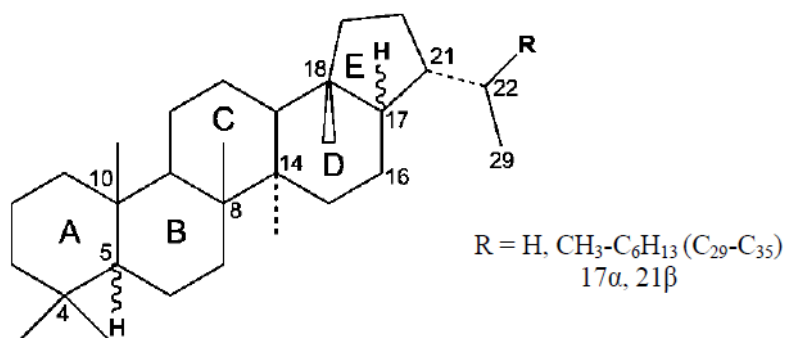


Рис.1.9. Структурная формула гопанов(R=H– адиантан, K=CH₃ –гопан, R=C₂H₅-C₆H₁₄–гомогопаны)

УВ ряда гопанов имеют в своем составе 21 атом углерода в циклах, шесть метильных заместителей в цикле, из которых четыре являются ангулярными, то есть ориентированными гидроксильными. Циклы А/В, В/С и С/Д имеют транс-сочленение. Сочленение циклов D/E – транс- в биогопане и цис- в нефтяном гопане. Таким образом, существуют два основных типа гопанов: 17 α ,21 β – нефтяной и 17 β ,21 β - биологический. Биологический гопан термодинамически неустойчив из-за неустойчивости транс-сочленения циклов D/E и заслонения связей между атомами углеродов 21-22 и 17-16 (цис-ориентация замещенного радикала). В связи с этим, в нефтях, как правило, присутствуют лишь следы гопанов, имеющих «биологическую» конфигурацию (17 β ,21 β). Для нефтей характерны гопаны с 17 α (H), 21 β (H) конфигурацией в ряду углеводородов $C_{27}-C_{35}$, так как они обладают более высокой термодинамической стабильностью, по сравнению с $\beta\beta$ и $\beta\alpha$ эписмерами.

Помимо пентациклических УВ со скелетом циклопентанопергидрохризена в нефтях и нафтидах довольно часто идентифицируют и используют как геохимические индексы, терпаны со структурой пергидропицена–неогопаноиды, например, *гаммацеран* и *олеанан* (рис.1.11).

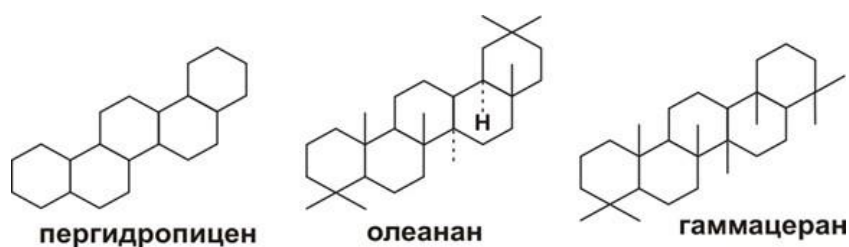


Рис.1.11. Неогопаноидные структуры, входящие в нефти и нафтиды

Ученые пришли к выводу, что биологическими предшественниками углеводорода *олеанана* являются специфичные терпеноидные структуры смол высшей наземной растительности, а именно - покрытосемянных растений, расцвет которых начался с мелового возраста. *Гаммацеран* является углеводородом, который специфичен для органического вещества, которое было захоронено в условиях карбонатного осадконакопления или в условиях гиперсоленого морского бассейна [36].

Также в качестве геохимического индекса используется соотношение гомогпанов C_{34}/C_{35} . По данным В.А. Каширцева в нефтях и рассеянном органическом веществе имеющим морское происхождение в ряду гомогпанов, содержание углеводорода C_{34} меньше, чем углеводорода C_{35} , а в нефтях и нафтидах континентального генезиса – концентрации C_{34} больше чем C_{35} . [37].

Итак, сравнительный анализ распределения углеводородов типа стерана и терпана, а также соответствующих геохимических индексов, позволяет реконструировать источники и условия формирования нефтематеринского органического вещества, определять его катагенетическую «зрелость», возможные направления миграции углеводородных флюидов (нефти и газа),

степень сохранности углеводородов в залежах, а также выявлять генетические связи в ряду органическое вещество – мигрирующие углеводороды –нафтиды.

Роль реликтовых углеводородов, особенно в геохимии нефти и органического вещества, трудно переоценить. Прежде всего, высокая концентрация их в нефтях является доказательством биоорганической природы нефтей. Кроме того, хемофоссилии используются как индикаторы условий осадконакопления для определения источников образования тех или иных добываемых нефтей, для построения многочисленных корреляций в системах нефть-нефть и нефть-рассеянное органическое вещество, для оценки степени катагенного созревания рассеянного органического вещества и т.д. Широко применяются сведения об этих соединениях и в поисковых работах при оценке перспектив нефтеносности различных регионов [14].

1.3. Современные методы исследования пород

Геохимия осадочных пород – область геологической науки, исследующая закономерности распределения химических элементов в слоистой осадочной оболочке земли (стратисфере) и те физико-химические процессы, которые приводят к их концентрации и рассеянию. Большой вклад в развитие геохимии осадочных пород внесли В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман, В.М. Гольдшмидт, А.П. Виноградов, Н.М.Страхов, Р.Гаррелс и др[38].

Геохимия осадочных пород ставит своей целью исследовать физико-химические процессы, которые приводят к формированию осадочных пород в областях современного и древнего ледового гумидного, аридного и вулканогенно-осадочного и других типов литогенеза. Одна из самых главных задач собственно геохимического исследования осадочных образований заключается, в определении количественного содержания породообразующих компонентов, а также присутствующих в породе элементов примесей. Важную роль в проведении химических определений играют электрохимические (потенциометрия, кулонометрия) и физико-химические методы (пламенная фотометрия, полярография, хроматография и др.), и разнообразные их комбинации. Также, широкое использование в настоящее время приобретают такие методы анализа как эмиссионный спектральный анализ, нейтронно-активационный анализ, атомно-адсорбционная спектроскопия, жидкостно-адсорбционная хроматография и газовая хроматография [39].

В зависимости от поставленных задач при изучении органического вещества, рассеянного в осадочных породах, применяются разные методы. Наиболее часто используется химико-битумологический анализ, главной составной частью которого является последовательная экстракция битумоидов, с применением органических растворителей (хлороформ, бензол и др.) и щелочи для последующего выделения гуминовых кислот, входящих в

состав остаточного органического вещества. Далее экстракция сопровождается элементным анализом, анализом группового углеводородного состава, а также углеродного графического исследованием нерастворимого осадка [40,41].

1.3.1. Холодная экстракция битумоидов с последующим центрифугированием

Извлечение битумоидов из горной породы осуществляется различными методами, в основе которых использование аппаратов различной конструкции. Наиболее часто используемым является аппарат Сокслета [42]. Но данные методы являются весьма длительными и страдают рядом методических недостатков, поэтому перед учеными встала необходимость поиска других способов, которые были бы более экспрессными и экономичными, не уступающими по полноте извлечения битумоидов. Лаборатория ИНГГ СО РАН под руководством В.А. Каширцева, проводили исследования по усовершенствованию метода «холодной» экстракции. В ходе исследования был изучен метод «холодной» экстракции с применением ультразвука, но появилась проблема в виде большой длительности операции фильтрации экстракта, за счет чего экспрессность метода снизилась. Было принято заменить процесс ультразвукового воздействия на центрифугирование, чтобы решить данную проблему.

Перед использованием органический растворитель – хлороформ, подвергался осушке хлористым кальцием и двукратно перегонялся, чтобы устранить посторонние органические примеси. Чистым хлороформом заливали пробы горной породы, помещенные в пробирки. Затем после непродолжительного перемешивания порошка пробирки закрепляли на крестовине центрифуги и взвесь подвергали центрифугированию. После пробирки отсоединяли, и экстракт сливали, а пробу заливали новой порцией органического растворителя. Процесс «дробной» экстракции продолжался до тех пор, пока свежий отцентрифугированный экстракт не терял окраску и во

время проверки эталоном битумоида под лучами ультрафиолетовой лампы показывал такой же цвет как и эталон, содержащий наименее низкое количество битумоида (меньше 0,003 мг/л).

Сравнивая методы с привлечением ультразвука либо центрифугирования, авторы данных исследований [43] обращают внимание, что оба метода дают схожие результаты. Они позволяют осуществлять практически полную экстракцию битумоидов из пород. Авторы не уточняют, какой метод все-таки более эффективен, но указывают на то, что данные методы, при дальнейшем совершенствовании, позволят в самое ближайшее время заменить способ экстракции в аппаратах Сокслета.

1.3.2. Жидкостная адсорбционная хроматография (определение группового состава битумоидов)

Групповой анализ нефти и битумоидов предусматривает их разделение на группы веществ, близких по химическим и физическим свойствам: масла, смолы (бензольные и спирто-бензольные) и асфальтены. При таком анализе получают информацию об относительных концентрациях в составе исследуемых проб перечисленных выше групп (в % на сумму), а также выделяют в отдельные пробы сами группы (фракции) веществ, которые в дальнейшем исследуют соответствующими физико-химическими методами (рис.1.12). Эти фракции имеют сильное внешнее различие. Масла по физическому состоянию жидкие и полужидкие, представлены в основном углеводородами, бензольные смолы – полужидкие, вязкие, от светло-желтого до красновато-коричневого цвета. Фракции, состоящие из спирто-бензольных смол с виду твердые, имеют цвет от коричневого до коричневого - черного. Фракции асфальтенов – твердые, кристаллоподобные, имеющие цвета от темно-коричневого до черного.

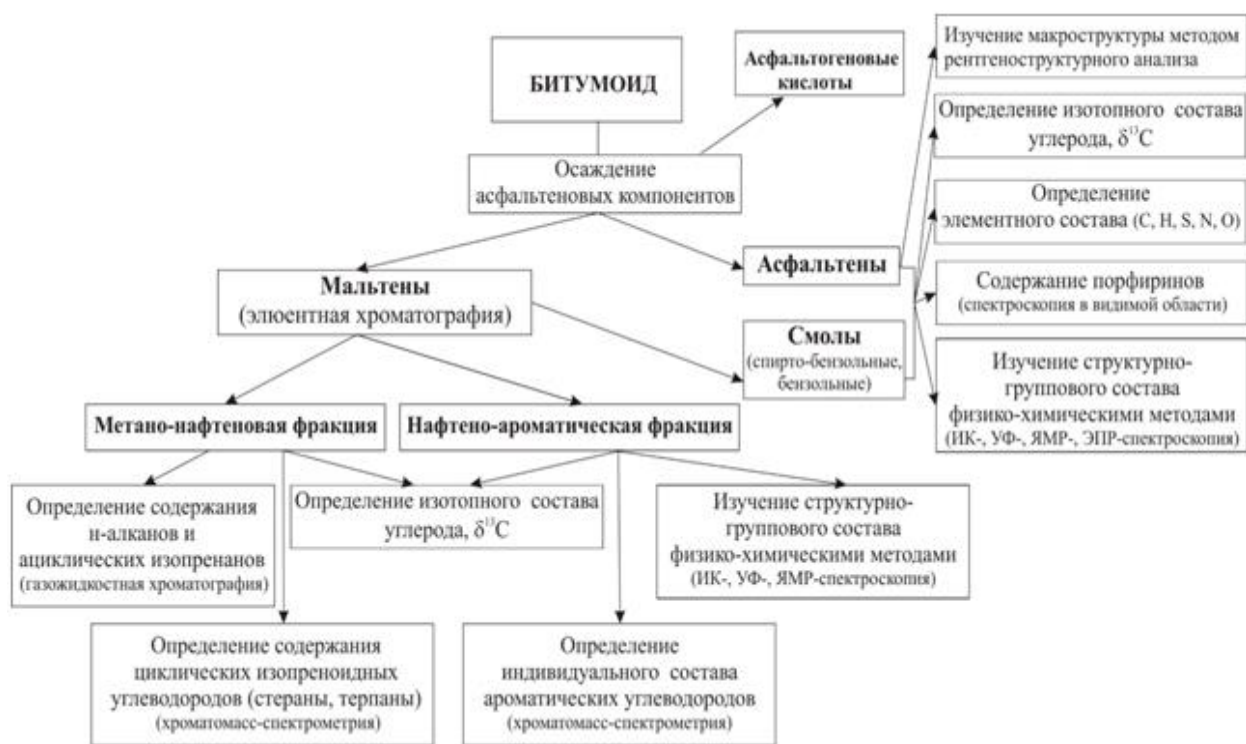


Рис.1.12. Схема исследований образцов битумоидов, которые проводят в лаборатории ИНГГ СО РАН

Групповой состав битумоидов по сравнению с нефтидами (в том числе нефтями и конденсатами) обнаруживает ряд отличительных характеристик. В битумоидах, как правило, значительно выше концентрации гетероатомных фракций (смола и асфальтены) по сравнению с нефтидами, в которых преобладают углеводородные группы. В составе битумоидов углеводороды обычно составляют <50%, причем углеводородов больше в аллохтонных битумоидах по сравнению с автохтонными и/или с остаточными [44,45].

В битумоидах, образованных за счет морского органического вещества, по сравнению с континентальным, как правило, выше концентрации гетероциклических компонентов – смол и асфальтенов. Следовательно, концентрации масел – углеводородных фракций, ниже. В окисленном континентальном ОВ и генетически связанными с ним нефтидами, по сравнению с морским органическим веществом, меньше бензольных смол, но больше спирто-бензольных смол и асфальтенов.

На групповой состав нефтей и нафтидов (битумоидов) существенно сказываются термokatалитические процессы преобразования органического вещества (катагенез), миграция и биodeградация. При выявлении микробиального окисления обнаруживается изменение состава нафтидов – концентрированной формы ОВ. Изменения эти весьма разнообразны и зависят от значительного количества факторов, что снижает генетическую значимость параметров группового состава и требует применения других геохимических методов исследования нефти и экстрагированных из горной породы битумоидов (индивидуальный УВ состав, структурные параметры для смол и асфальтенов и т.п.)

Исследование группового и компонентного состава битумоидов и фракций нефтей (конденсатов), выкипающих при температуре выше 200°C, проводят по единой методике, что позволяет корректно сопоставлять эти характеристики при геохимических обобщениях. Групповой состав проб анализируют при помощи жидкостной адсорбционной хроматографии [46,47]. В данной работе была рассмотрена методика жидкостной адсорбционной хроматографии, которая используется в лаборатории Новосибирского государственного университета ИНГГ СО РАН.

Хроматография является процессом физического разделения сложных смесей на пористых сорбентах. В основе данного процесса лежит понятие того, что компоненты смеси имеют различную сорбируемость, которая зависит от их химического состава и строения. В жидкостной адсорбционной хроматографии неподвижной фазой (сорбентом) является твердое вещество (силикагель), а подвижной (элюентом) – жидкость (растворители). Хроматографическое разделение происходит при пропускании пробы через адсорбционную колонку, наполненную адсорбентом. Продукты адсорбции десорбируют при помощи жидкостей, обладающих большей поверхностной активностью, чем адсорбирующее вещество. Для увеличения поверхности адсорбента его применяют в измельченном виде. Большое влияние на четкость хроматографического разделения оказывает размер адсорбционной

колонки: чем больше длина и меньше диаметр при одной и той же загрузке адсорбента, тем выше четкость разделения исследуемой смеси.

1.3.3. Газожидкостная хроматография и хромато-масс-спектрометрия (Определение индивидуального углеводородного состава)

Одним из методов, позволяющих проводить анализ состава сложных смесей органических соединений, в том числе и метано-нафтеновой углеводородной фракции битумоидов и нефтей, состоящей из насыщенных высокомолекулярных углеводородов, является газожидкостная хроматография (ГЖХ). Основными группами углеводородов, которые идентифицируют при помощи ГЖХ, являются нормальные алканы и ациклические изопреноиды. Метод ГЖХ отличается быстротой исполнения анализа, надежностью, наглядностью, возможностью работы с малыми навесками [48].

В настоящее время ведущую роль в изучении состава и распределения биомаркеров нефтей и битумоидов играет комплексный метода анализа – метод компьютеризированной хромато-масс-спектрометрии [49]. Типичный хромато-масс-спектрометрический комплекс, который применяют для исследования УВ-биомаркеров, состоит из газового хроматографа, последовательно соединенного с масс-спектрометром.

Разделение насыщенных углеводородов происходит преимущественно в соответствии с молекулярным весом и летучестью. После разделения на хроматографической капиллярной колонке, компоненты попадают в масс-спектрометр (рис.1.13), где они бомбардируется пучком электронов высокой энергии, ионизирующих молекулы за счет выбивания одного электрона. Такой вид ионизации молекул носит название *«ионизация электронным ударом»*. Молекулярные и фрагментарные ионы, полученные таким способом, имеют различие в массе и имеют одинаковый заряд +1. Именно благодаря различию молекулярной массы к заряду, ионы могут быть

разделены в магнитном поле. Далее, разделенные ионы фиксирует детектор ионного захвата по относительному количеству массы каждого иона. Полная запись содержания и масс всех ионов, образованных из начальных компонент называется *масс-спектром* (рис.1.14). Масс-спектр отображает зависимость интенсивности сигнала детектора (ось Y) от отношения массы к заряду (m/z , ось X) для различных заряженных продуктов, образующихся при ионизации вещества. Поскольку при ионизации электронным ударом заряд z обычно равен единице, отношение m/z в данном случае равно массе иона. Соответственно, при хромато-масс-спектрометрическом анализе вначале получают хроматограмму полного ионного тока (подобно ГЖХ). Затем с помощью масс-спектрометра происходит разделение полученных ионов на фрагменты с определенной массой и детектирование этих фрагментов – получение масс-спектра.

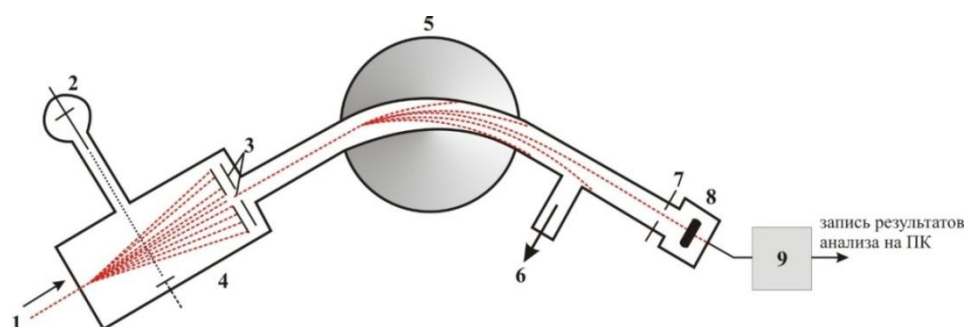


Рис.1.13. Блок-схема масс-спектрометра: 1– ввод образца; 2– источник электронов; 3 – ускоряющие пластины и щели; 4 - ионизационная камера; 5– магнит с переменным полем; 6– вакуумный насос; 7– щель; 8– ионная ловушка; 9 – усилитель и детектор сигнала.

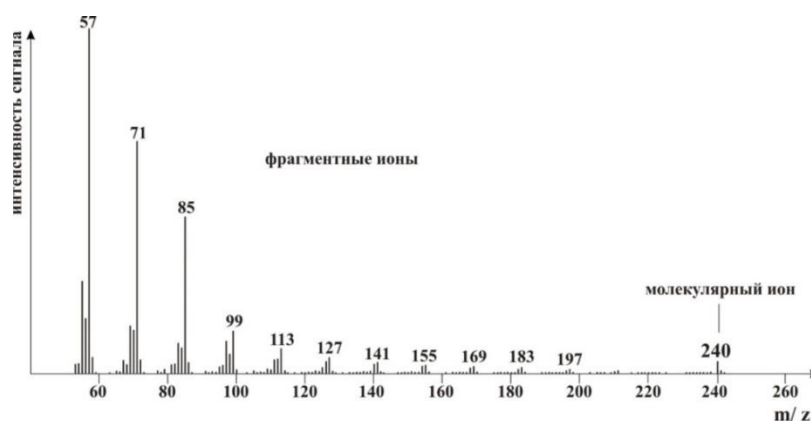


Рис. 1.14 Масс-спектр n-гексадекана

Данным методом определения индивидуального углеводородного состава исследуют в основном такие углеводороды как стераны и терпаны. Основными фрагментными ионами стеранов являются ионы с $m/z=217$ и 218 , а терпанов – $m/z=191$ (рис.1.15), поэтому их идентификация проводится при анализе соответствующих масс-фрагментограмм.

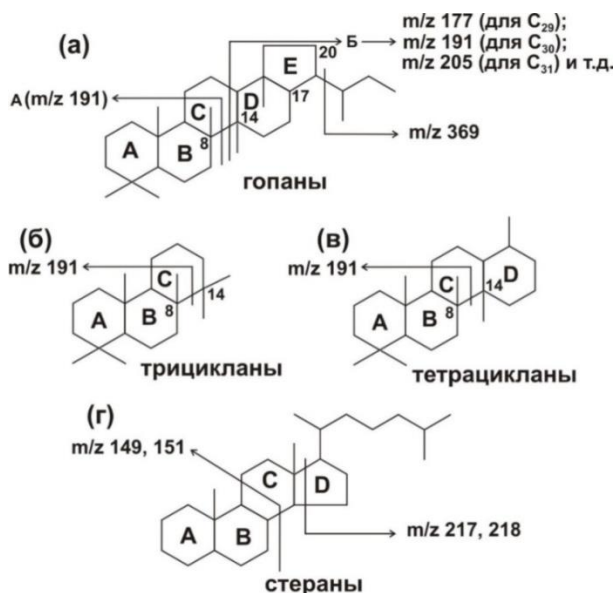


Рис. 1.15. Схема фрагментации терпанов (а-в) и стеранов (г) под воздействием электронного удара [29].

Обработка масс-спектров позволяет идентифицировать индивидуальные соединения, которые на газовой хроматограмме выходят одним пиком, что не способствует их определению. В программном обеспечении к анализу заложена возможность сканирования всей хроматограммы по определенным фрагментным или молекулярным ионам и получение *масс-фрагментограмм* или *масс-хроматограмм*. Эту возможность используют, когда есть необходимость проследить распределение индивидуальных соединений какого-либо гомологического ряда или соединений, близких по структуре. Так, например, *n*-алканы идентифицируют на масс-фрагментограммах по $m/z=57$ и 71 ; ациклические изопренаны – $m/z=183$ и 253 ; стераны - $m/z=217$ и 218 ; терпаны - $m/z=191$ и 177 ; моноароматические стероиды – $m/z=253$, триароматические стероиды – $m/z=231$ и т.п. [50].

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Отбор образцов кернa

Выбор интервалов и объемов отбора кернa по скважине определялся геологическими задачами, которые были поставлены заказчиком данной исследовательской работы, для решения которых заложена данная скважина. Нормы отбора кернa для каждой категории скважин регламентировались документом РД 39-0147716-505-85: Порядок отбора, привязки, хранения, движения и комплексного исследования кернa и грунтов нефтегазовых скважин [51].

2.2. Подготовка органических растворителей и приготовление смесей растворителей

Технический бензол содержит до 0,02% (масс.) воды, немного тиофена и другие примеси, поэтому для очистки провели перегонку при атмосферном давлении на водяной бане. Температура воды в бане – 80 °С. Бензол образует с водой азеотропную смесь (8,83% (масс.) H₂O) с T кип = 69,25°С, поэтому при перегонке первую порцию дистиллята отбросили. Доосушение перегнанного бензола проводили прокаленным CaCl₂ (в течение 2-3 суток).

Петролейный эфир очистили от примесей ненасыщенных и ароматических углеводородов. Для этого пропустили растворитель через стеклянную колонку с активным оксидом алюминия.

Этиловый спирт (95%) подвергали обезвоживанию при длительном кипячении с прокаленным CaO. На 1 литр растворитель брали 250 г оксида кальция. После охлаждения колбу присоединяли к установке для перегонки при атмосферном давлении и отгоняли спирт.

Для обезвоживания хлороформа проводили ряд встряхиваний растворителя с прокаленным CaCl₂, затем перегоняли при атмосферном давлении на водяной бане при температуре 60 °С.

Для приготовления смеси растворителей петролейного эфира и бензола в соотношении 9:1, брали очищенный от примесей ненасыщенных и ароматических углеводородов петролейный эфир, в объеме 900 мл и обезвоженный бензол, в объеме 100 мл. Последовательно наливали данные количества растворителей в одну плоскодонную колбу на 1000 мл.

Для приготовления смеси растворителей бензола и этилового спирта в соотношении 1:1, брали обезвоженный бензол, в объеме 500 мл, и 95%-ный обезвоженный этиловый спирт в объеме 500 мл. Последовательно наливали данные количества растворителей в одну плоскодонную колбу на 1000 мл. После перемешивания смесь использовали в анализе.

Методы приготовления и очистки растворителей были использованы по аналогии с применяемыми в лаборатории института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук [13].

2.3. Средства измерения и вспомогательные устройства

Газовый хроматограф "Хроматэк-Кристалл 5000.2"с пламенно-ионизационным детектором

Газовый хроматограф "Хроматэк-Кристалл 5000.2"с масс-спектрометрическим детектором

Рефрактометр КАРАТ МТ (ИРФ 456)

Центрифуга лабораторная медицинская ОСЦ-М6

Весы лабораторные, 1-ой класс точности, с верхним пределом взвешивания 200г
ГОСТ 24104-2001

Колбонагреватель КН-1000

Баня лабораторная водяная ТБ-4А

Шкаф сушильный ШС-40-02 СПУ мод.2204 (40л., +50...+200С)

Люминесцентная лампа Navigator T8

Колбы мерные наливные: 50 см³, 100 см³, 500 см³, 1000 см³ГОСТ 1770-

Колбы круглодонные: 500 см ³ , 1000 см ³	ГОСТ 25336-82
Колбы плоскодонные 50 см ³ , 100 см ³ , 1000 см ³	ГОСТ 25336-82
Цилиндры мерные: 25 см ³ , 500 см ³	ГОСТ 1770-74
Стаканы стеклянные: 25 см ³ , 100 см ³ , 600 см ³	ГОСТ 25336
Воронки стеклянные диаметром: 50 мм, 90 мм	ГОСТ 25336-82
Мензурки 25 см ³	ГОСТ 1770-74
Колонка стеклянная для адсорбционной хроматографии,	ГОСТ 31872-2012
Пробирка стеклянная 5 см ³	ГОСТ 1770-74
Чашка Петри ЧБН-2100х20 мм	ГОСТ 23932-90
Пипетки Пастера стеклянные	ГОСТ 29227-91
Холодильники стеклянные лабораторные	ГОСТ 9499-70
Силикагель марки АСК	ГОСТ 3956-76
Оксид алюминия активный	ГОСТ 8136-85
Фильтры бумажные «белая лента» (диаметром 13-15 см)	ТУ 6-09-1678
Хлороформ, чда	ГОСТ 20015-88
Петролейный эфир 40-70 °С	ТУ 6-02-1244-83
Бензол, чда	ГОСТ 5955-75
Этиловый спирт	ГОСТ 18300-72
Пентан, чда	ГОСТ 24676-81
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72

2.4. Проведение экстракции битумоидов из образцов кернa

Для проведения экстракции брали навеску образца горной породы весом 50 г, измельчали до размера зерен 0,25 мм. Навеску помещали в установленные на штативе-подставке металлические стаканы от центрифуги емкостью 0,5 л и заливали 400 мл очищенного хлороформа. После перемешивания пробы стеклянной палочкой стаканы крепили на крестовине центрифуги и включали аппарат для центрифугирования. Время

центрифугирования – 12 мин. После остановки центрифуги стаканы осторожно вынимали, экстракты переливали в колбы-приемники объемом 1000 мл через воронки. Для проведения максимально полного извлечения проводили дробную экстракцию. Все полученные объемы экстракта объединили в один и отфильтровали на бумажном фильтре от возможных механических загрязнений (частицы породы). Далее уменьшали объем полученного экстракта, отгоняя хлороформ на водяной бане, оставшийся экстракт перевели небольшим количеством хлороформа во взвешенный тигель через воронку. После оставляли экстракты сохнуть при комнатной температуре в вытяжном шкафу, затем тигли помещали в сушильный шкаф с температурой 40°C на 1 час. Затем тигли вынимали из шкафа и помещали в эксикатор, где выдерживали их 15-20 мин, и взвешивали. Взвешивание проводили на аналитических весах до постоянной массы.

2.5. Определение группового состава битумоидов

Перед началом хроматографического разделения, в образцах битумоидов осадил асфальтены. Для осаждения использовали петролейный эфир с температурой кипения до 60°C. Навески битумоидов растворили небольшим количеством хлороформа и залили 40-кратным количеством петролейного эфира по отношению к сумме навески битумоида и CHCl_3 . Растворы оставили в темном месте на 24 часа, после чего отфильтровывали через бумажный фильтр выпавшие в осадок асфальтены. Фильтр высушивали и промывали хлороформом для растворения асфальтенов, которые перевели в подготовленную заранее химическую посуду. Асфальтены переносили в стеклянный стаканчик и сушили в вытяжном шкафу до постоянного веса.

Далее проводили хроматографическое разделение деасфальтизированной пробы (мальтенов). Адсорбционную колонку (рис.2.1) заполняли силикагелем, а в носик колонки высотой 1–3 см добавляли оксид алюминия. Соотношения анализируемой пробы и силикагеля укладываются в

диапазон от 1:70 до 1:100. После заполнения силикагелем и оксидом алюминия, колонку заливали очищенным петролейным эфиром. После в верхнюю часть колонки помещали навеску мальтенов. После впитывания пробы в силикагель, в качестве десорбента (элюента) небольшими порциями подавали петролейный эфир. В приемник (колбу под колонкой) собирали насыщенную (метано-нафтеновую - Me-Nn) углеводородную фракцию.

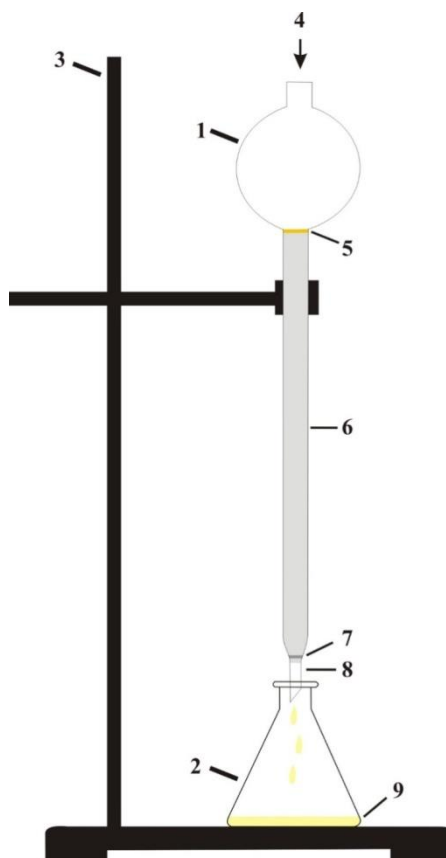


Рис.2.1. Закрепленная на штативе (3) хроматографическая колонка (1) с приемной колбой (2): 4- растворитель; 5 - аналитически чистая вата с высаженной на нее пробой; 6- часть колонки, заполненная силикагелем; 7- окись алюминия; 8- аналитически чистая вата; 9- отбираемая фракция.

Отбор метано-нафтеновой фракции производился грубо до тех пор, пока на шлифе колбы не появлялось жирное пятно, переходящее затем в полосы. После начинали отбор промежуточных УВ фракций в пробирки (10 шт.). После этого смесью петролейного эфира и бензола (9:1) в 4-х кратном количестве по отношению к массе силикагеля в колонке вымывали нафтено-ароматическую (Nn-Ar) углеводородную фракцию. Окончательное разделение УВ фракций подтверждается значением показателя преломления

(n_D^{20}), которое измерялось для отобранных в пробирки фракций. К Me-Nn углеводородам относятся фракции с $n_D^{20} \leq 1,48$, а к Nn-ArУВ – с $n_D^{20} > 1,48$.

Для десорбции смол (после прохождения смеси петролейного эфира и бензола) в колонку заливали сначала бензол, которым вымывали бензольные смолы в приемную колбу до исчезновения окраски растворителя. Затем в колонку заливали спиртобензольную смесь (1:1) и в следующую колбу собирали спиртобензольные смолы. От каждой полученной фракции (УВ, смолы) отгоняли растворитель. Фракции переводили в химически чистые стаканчики и сушили до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 40°C.

Рассчитали выход (в % вес.) каждой фракции. Для расчета использовали начальный (перед анализом) вес пробы, вес асфальтенов и вес фракций, полученных при хроматографическом разделении.

2.6. Определение индивидуального компонентного состава метано-нафтеновой фракции битумоидов методом газожидкостной хроматографии

Работу на приборе «Хроматэк.Кристалл.5000.2» с пламенно-ионизационным детектором, проводили согласно руководству пользователя на газожидкостном хроматографе «Хроматэк.Кристалл». Прибор предназначен для хроматографического анализа жидкостных проб по определению индивидуального компонентного состава углеводородных смесей.

Аналитические характеристики прибора:

Время анализа, мин 91,50

ПВД: 290,0 °C

Расход водорода, мл/мин 25,0

Расход воздуха, мл/мин 250,0

Расход поддувного газа, мл/мин 25,0

Испаритель:

Температура: 290,0 °С

Давление: 80,521 кПа

Деление потока 10,0

Колонка: Наполнитель - 5%-фенил-95%диметилполисилоксан (CR-5ms, 30м*0.25мм*0.25мкм)

Термостат колонок: 40,0°С; 4 мин; 4 °С/мин; 270,0°С; 30 мин

Режим газа-носителя: Постоянный поток

Давление: 80,521 кПа

Скорость: 25,085 см/с

Поток: 1,000 мл/мин

Процессы в приборе во время измерения

1. Оператор задает старт подготовки прибора для анализа. Температура в испарителе и колонка поднимается для необходимого значения.
2. После сигнала прибора о готовности к анализу, оператор нажимает кнопку «старт» на панели прибора, набирает в шприц-дозатор пробу объемом 100 мкл и вводит ее в испаритель.
3. Проба в жидком состоянии попадает в испаритель, под воздействием высокой температуры и потока газа, переходит в начало капиллярной колонки, где далее происходит хроматографическое разделение на неподвижной фазе.
4. Разделенные в колонке УВ анализируемой пробы потоком газа-носителя выносятся в специальную камеру пламенно-ионизационного детектора и ионизируются в пламени детектора, образованные в этот момент ионы за счет внешнего электрического поля начинают интенсивно двигаться между электродами, образуя электрический ток, который, попадая на блок усилителя постоянного тока, выходит в качестве сигнала.
5. Сигнал регистрируется при помощи специальной компьютерной программы.
6. Компьютерная программа обрабатывает полученные сигналы и выдает диаграмму – хроматограмму. По оси X на хроматограмме отображается

время удерживания компонентов исследуемой смеси, по оси Y – интенсивность сигнала соответствующего компонента. Каждому пику на хроматограмме соответствует индивидуальное соединение или смесь близких по физико-химическим свойствам компонентов исследуемой смеси. Интенсивность электрического сигнала, отображаемого на оси Y и характеризующего пик на хроматограмме, пропорциональна концентрации в пробе соответствующего этому пику соединения.

На распечатанной хроматограмме идентифицировали пики n-алканов и ациклических изопренанов по аналогии с типовой хроматограммой с пронумерованными пиками и таблицей идентификации пиков, которые были предоставлены лабораторией ИНГГ СО РАН (Приложение №1). Обработка и типовая хроматограммы сравнивались и на первой пронумеровывались пики на тех же позициях, что и на типовой, соответствующих выходу индивидуальных n-алканов и ациклических изопренанов. Результаты идентификации заносили в таблицу, отдельно для n-алканов и ациклических изопренанов и производили расчет концентраций индивидуальных УВ.

Для расчета концентраций n-алканов и ациклических изопренанов использовали метод нормировки. Этим методом определяли соотношение между количеством анализируемых компонентов и высотами или площадями пиков, соответствующих идентифицированным компонентам исследуемой смеси. При этом сумма одного из параметров, например высоты, для всех компонентов принималась равной 100 %. Тогда высота пика одного из компонентов, выраженная в %, давала содержание в % этого компонента в смеси.

2.7. Определение индивидуального компонентного состава метано-нафтеновой фракции битумоидов методом хромато-масс-спектрометрии

Работу на приборе «Хроматэк.Кристалл.5000.2» с масс-спектрометрическим детектором, проводили согласно руководству пользователя на газожидкостном хроматографе «Хроматэк.Кристалл». Прибор предназначен для хроматографического разделения компонентов жидкостных проб и масс-спектрометрической идентификации этих компонентов.

Аналитические характеристики прибора:

Время анализа: 85 мин

Испаритель:

Температура: 290,0 °С

Давление: 80,521 кПа

Деление потока 10,0

Колонка: Наполнитель - 5%-фенил-95%диметилполисилоксан (CR-5ms, 30м*0.25мм*0.25мкм)

Термостат колонок: 100 °С, 4 мин, 4 °С/мин, 270 °С, 20 мин

Режим газа-носителя: Постоянный поток

Давление: 74.56кПа

Скорость: 37.097 см/сек

Поток: 1,000 мл/мин

МСД:

Температура источника ионов = 250

Температура переходной линии = 270

Тип ионизации = Электронная ионизация

Количество сканов (в сегменте) = 1

Диапазон сканирования = 191; 217; 218

Процессы в приборе во время измерения

1. Оператор задает старт подготовки прибора для анализа. Температура в испарителе и колонка поднимается для необходимого значения.
2. После сигнала прибора о готовности к анализу, оператор нажимает кнопку «старт» на панели прибора, набирает в шприц-дозатор пробу объемом 100 мкл и вводит ее в испаритель, где затем она вымывается газом-носителем в хроматографическую колонку,
3. В колонке происходит разделение пробы на компоненты в соответствии со скоростями их перемещения через хроматографическую колонку (или временем удерживания).
4. Разделенные компоненты смеси покидают друг за другом колонку газового хроматографа и попадают в масс-спектрометрическую ионизационную камеру, где они анализируются в той последовательности, в которой выходят из хроматографической колонки.
5. Компонент попадает в масс-спектрометр, где бомбардируется пучком электронов высокой энергии, ионизирующих молекулы за счет выбивания одного электрона.
6. Молекулярные и фрагментарные ионы, полученные в ходе бомбардировки, доставляются к детектору ионного захвата, где фиксируется относительное количество массы каждого иона.
7. Сигнал регистрируется при помощи специальной компьютерной программы.
8. Компьютерная программа обрабатывает полученные сигналы и выдает диаграмму - масс-спектр. Масс-спектр отображает зависимость интенсивности сигнала детектора (ось Y) от отношения массы к заряду (m/z , ось X) для различных заряженных продуктов, образующихся при ионизации вещества.

На распечатанной масс-фрагментограмме идентифицировали пики терпанов ($m/z=191$) и стеранов ($m/z=217$ и 218), пользуясь типовой масс-

фрагментограммой с пронумерованными пиками и таблицами идентификации пиков (Приложение №1). Обработываемая и типовая масс-фрагментограммы сравнивали и на первой пронумеровывали пики, на тех же позициях, что и на типовой. Каждый пик соответствовал индивидуальному УВ – стерану или терпану.

Рассчитывая концентрации стеранов C_{27} и C_{29} , необходимо использовали масс-фрагментограммы и $m/z=217$ и $m/z=218$, поскольку на общей масс-фрагментограмме ($m/z=217$) пики $\beta\beta$ -стерана $C_{27}20R$ и $\beta\alpha$ -стерана $C_{29}20S$ совпадали и образовывали неразделимый общий пик. На масс-фрагментограмме по $m/z=218$ отдельно идентифицировали все изостераны ($\beta\beta$), поэтому ее использовали для расчета относительных концентраций $\beta\beta$ -стерана $C_{27}20R$ и $\beta\alpha$ -стерана $C_{29}20S$. Результаты идентификации пиков терпанов и стеранов заносили в таблицы (приложение). Для расчета относительных концентраций индивидуальных углеводов использовали метод нормировки.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

Глава изъята автором

Выводы

1. Выполнен обзор литературных данных об объекте исследования – Приуральской нефтегазоносной области и аномальном разрезе баженовской свиты, объяснен термин «биомаркеры» и описаны методы их исследования, включая способы оценки геохимических индексов, используемых для определения условий в которых происходило образование нефтематеринских пород;

2. На основе анализа литературных данных в качестве биомаркеров были использованы следующие углеводороды: высокомолекулярные нормальные алканы, углеводороды изопреноидного строения (изопреноиды), насыщенные тетрациклические углеводороды – стераны и терпаны.

3. Выполнена экспериментальная работа по экстрагированию битумоидов из образцов керна, их хроматографическое разделение с последующим детектированием методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Выход битумодов выше в 2 раза во всех образцах керна баженовских аргиллитов, по сравнению с таковыми из ачимовских отложений. Определен групповой состав экстрагированных битумоидов. В ачимовских отложениях концентрация гетероатомных фракций выше, чем в баженовских аргиллитах. Баженовские аргиллиты имеют близкие концентрации насыщенных и ароматических углеводородов (разница составляет от 12 до 21%). Битумоиды, экстрагированные из ачимовских отложений имеют резкое различие от баженовских в пользу более высоких концентраций насыщенных УВ, по сравнению с ароматическими УВ (разница составляет от 25 до 79 %).

4. Построены диаграмма Кеннона-Кессоу и тригонограмма по распределению стеранов, для оценки генезиса нефтематеринской породы и зрелости органического вещества (ОВ). Результаты построения не противоречат друг другу и позволяют предположить, что исходным было ОВ морского происхождения, которое накапливалось и претерпевало

диагенетическое преобразование в восстановительной обстановке. Также, изученные образцы находятся в настоящее время в главной зоне нефтеобразования и имеют высокую степень катагенетического преобразования.

5. Полученные в работе данные и рассчитанные геохимические индексы свидетельствуют о том, что битумоиды, экстрагированные из баженовских аргиллитов и ачимовских отложений имеют близкий набор биомаркеров. Исследуемое ОВ имеет высокую степень катагенетического преобразования (величина CPI варьирует от 0,51 до 1,07) находится в главной зоне нефтеобразования (T_s/T_m). Эти данные подтверждают результаты, подтверждают вывод, сформулированный на основании анализа диаграммы Кеннона-Кессоу и тригонограммы по распределению стеранов. Отношение Pr/Ph (от 0,55 до 1,20) свидетельствует о преимущественно морском происхождении ОВ, накапливающегося в восстановительных условиях и входящего в состав всех исследованных образцов керна. Это подтверждает и факт доминирования стеранов состава C_{27} , низкое значение трицикланового индекса ($I_{tc} < 1$) и более высокое содержание гаммацерана по сравнению с олеананом во всех исследованных образцах. По другим геохимическим показателям, образцы керна, взятые из разных слоев исследуемого аномального разреза, имеют некоторые различия. Отношение C_{27}/C_{17} в битумоидах, экстрагированных из образцов, отобранных из баженовских аргиллитов, не превышает 0,73, это означает, что по генотипу и условиям осадконакопления данные образцы относятся к морским отложениям. В образцах, поднятых из разреза, сложенного ачимовскими песчано-алевролитовыми осадками, это отношение имеет высокие значения (до 4,2). Это указывает на генотип, в состав которого входят, помимо морского, и террагенное ОВ. Разница в значениях соотношения гопанов C_{35}/C_{34} также подтверждает, что исследуемые образцы относятся к различным генотипам и характеризовались неодинаковыми условиями осадконакопления.

Список литературы

1. Бордюг Е.В. Генетические типы нефтей Юго-Востока Западно-Сибирского НГБ // Вестник Московского Университета. Серия 4. Геология. 2011, №6 - с.64-67.
2. Каламкарров Л. В. Нефтегазоносные провинции и области России и сопредельных стран. Изд-во Нефть и газ. ГРУ нефти и газа им. И.М. Губкина. М. 2003, №3 - с.217-219.
3. Гурари Ф.Г. К палеогеографии Западно-Сибирской низменности в юрское и неокомское время // Материалы по геологии, гидрогеологии, геофизике и полезным ископаемым Западной Сибири. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1961. с. 37—45. (Труды СНИИГГиМС, вып. 14.
4. Сухорукова А.Ф., Новиков Д.А. Гидрогеологическая стратификация Приуральской нефтегазоносной области // Интерэкспо Гео-Сибирь. Новосибирск. 2011. №1- с.25-30.
5. Природные резервуары нефти в отложениях баженовской свиты на западе Широкого Приобья. Алексеев Алексей Дмитриевич. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. // Кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Москва, 2009.
6. А.Э. Конторович, Л.М. Бурштейн, С.В. Рыжкова. Баженовская свита – главный источник ресурсов нетрадиционной нефти в России // Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука. [Электронный ресурс] - http://oilgasjournal.ru/vol_10/kontorovich.html.
7. Бембель С.Р., Цепляева А.И. Геологическое строение и некоторые особенности формирования аномальных разрезов баженовской свиты в Западной Сибири // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2014. №10 - с. 100

8. Нежданов А.А. Сейсмогеологический анализ нефтегазоносных отложений Западной Сибири для целей прогноза и картирования нефтиклинальных ловушек и залежей УВ: автореф. Дис....д-ра геоло.-мин.нак. – Тюмень, 2004. -с. 36.
9. Бордюг М.А., Славкин В.С., Гаврилов С.С., Потрясов А.А. Особенности строения и формирования аномального разреза баженовской свиты на примере Северо-Конитловского месторождения // Геология нефти и газа. – 2010. - №1 - С.32-40
10. Нежданов А.А., Туманов Н.Н., Корнев В.А. Аномальные разрезы баженовской свиты и их сейсмогеологическая характеристика // Сейсморазведка для литологии и стратиграфии: тр. ЗапСибНИГНИ. – Тюмень, 1985. - с.64-71
11. Нежданов А.А. Ушатинский И.Н. Состав пород и условия образования аномальных разрезов баженовской свиты // Геохимия процессов нефтегазообразования в мезозойских отложениях Западной Сибири: тр. ЗспСибНИГНИ. – Тюмень, 1986. - с.118-127
12. Мкртчян О.М. О некоторых седиментационных моделях продуктивных пластов верхнеюрского васюшанского комплекса Западной Сибири // Вестник недропользователя ХМАО. – 2005. - №15. – С.19-24
13. Борисова Л.С., Фурсенко Е.А., Костырева Е.А. Комплекс химических и физических методов получения и исследования компонентов органического вещества пород и нефтидов // Методическое пособие геолого-геофизического факультета Новосибирского государственного университета. – Новосибирск, 2016. - с.23-45
14. Петров Ал. А. Углеводороды нефти/Ал.А. Петров.М.: Наука, 1984. – с. 270.
15. Петров Ал.А. Геохимическая типизация нефтей/Ал.А. Петров // Геохимия. 1994. № 6. - с.876–891.
16. Тиссо Б. Образование и распространение нефти/Б. Тиссо, Д.Вельте.М.: Мир, 1981. – с.499.

17. Каширцев В.А. Органическая геохимия нефтидов востока Сибирской платформы/В.А. Каширцев. Якутск: ЯФ Изд-во СО РАН, 2003. – с.15.
18. Конторович А.Э. Углеводороды-биомаркеры в нефтях Среднего Приобья (Западная Сибирь)/А.Э.Конторович, К.Е.Петерс, Дж.М. Молдован, В. Е. Андрусевич, Д. Дж. Демейсон, О. Ф Стасова, Б. Дж. Хьюзинге// Геология и геофизика. 1991. № 10. - с. 3–34.
19. Понятие «Коэффициент нечетности» // [Электронный ресурс] - http://www.vsegei.com/ru/info/geodictionary/article.php?ELEMENT_ID=45416.
20. Петров Ал.А. Геохимическая типизация нефтей/Ал.А. Петров // Геохимия. 1994. № 6. – с.700.
21. Гончаров И.В., Носова С.В., Самойленко В.В. Генетические типы нефтей Томской области // Химия нефти и газа: Материалы 5 международной конференции. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы, 2003 – с.10-13.
22. Ким Н.С., Родченко А.П. Органическая геохимия и нефтегазогенерационный потенциал юрских и меловых отложений Енисей-Хатангского регионального прогиба. // Геология и геофизика, 2013. Т.54, №8 - с.1236-1252
23. Volkman, J.K. Biomarkers composition and deposition setting oh Tasmanite oil shale from northern Meeting on Organic Geochemistry, 1989. September, 18-22, 198, Paris.
24. Матвеева, И.А. Геохимические значения стеранов состава С21-22/ И.А.Матвеева, Ал.А.Петров// Геохимия. 1997. -№4. –с.456-461.
25. De Grande, S.M.V. De Grade, F.R. Aquino Neto, M.R. Mello // Org.Geochemistry, 1993. – V.20. – 1039-1047 p.
26. Матвеева, И.А. Стераны состава С21-22-дополнительный критерий определения нефтематеринских толщ/ И.А.Матвеева, В.Ф. Иванов, Г.Н. Гордадзе// Нефтехимия, 1998.-т.38. -№2. – с. 90-94.
27. Гордадзе, Г.Н. Органическая геохимия углеводов / Г.Н.Гордадзе, М.В. Гируц, В.Н. Кошелев // Органическая геохимия

углеводород: Учебн.Пособие для вузов: в 2кн.М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М.Губкина, 2012. Кн.1. – с.392.

28. Гордадзе, Г.Н. Органическая геохимия углеводородов / Г.Н.Гордадзе, М.В. Гируц, В.Н. Кошелев // Органическая геохимия углеводород: Учебн.Пособие для вузов: в 2кн.М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М.Губкина, 2012. Кн.1. – с.303.

29. Moldowan, J.M. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks/ J.M. Moldowan, W.K.Seifert, E.J. Gallegos // American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1985. – V.69. – 1255-1268 p.

30. Петров Ал. А. Углеводороды нефти/Ал.А. Петров.М.: Наука, 1984. – с.263.

31. Конторович, А.А. Биогопаны в отложениях докембрия северо-востока Сибирской платформы/ А.А.Конторович, В.А.Каширцев, Р.П.Филп // ДАН РАН, 1995. – т.345. - №1. – с.106-110.

32. Конторович А.Э. Геолого-геохимические предпосылки нефтегазовости кембрия и верхнего протерозоя юго-востока Западной Сибири/ А.Э. Конторович, А.С.Ефимов, В.А.Кринин, А.В. Хоменко, Л.Г. Гишинская, В.П. Данилова, В.Н. Мленевский, Е.А. Костырева, Е.Н. Махнера, Н.Т. Юдина // Геология и геофизика. 2000. – Т.41. - №12. С.1615-1636.

33. Peters К.Е. The biomarker guide /К.Е.Peters, С.С.Walters, J. М. Moldowan.Cambridge University Press,2007.1155p.

34. Katz В.І. Organic geochemistry of DSDP/В.І.Katz, L.W. Elroo // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1983. V.47. P. 389–396.

35. Mello M.R. Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins/M.R.Mello, N.Telnaes, P.C. Gaglianone et al. // Org. Geochem.1988. V. 13. P. 31–45.

36. Ekweozor C.M. The oleananes: Origin, maturation and limits of occurrence in Southern Nigeria sedimentary basins/C.M. Ekweozor, O.T. Udo // Organic Geochemistry. 1988. V. 13. P. 131–140.
37. Каширцев В. А. Природные битумы северо-востока Сибирской платформы // Якутск, Изд-во ЯФ СО РАН, 2003-с.160.
38. Холодов В. Н. Геохимия осадочных пород, ее развитие и проблемы.— В кн.: Литология в исследованиях Геологич. института АН СССР. М., Наука, 1980.
39. Холодов В. Н., Хитрое В. Г. Специфика геохимических исследований в области изучения осадочных пород и руд. — В кн.: Геохимические и аналитич. методы изучения веществ, состава осад, пород и руд. Ч. II. М., Изд. ГИН АН СССР, 1974.
40. Холодов В. Н., Тимофеев П. П. Первый Всесоюзный семинар по геохимическим методам исследования осадочных пород и руд. — Литология и пол. ископ., 1975. № 6.
41. Справочник по литологии/Под ред. Н.Б. Вассоевича, В. Л. Либровича, Н. В. Логвиненко, В. И. Марченко. — М.: Недра, 1983. 509 с.]
42. Современные методы анализа в органической геохимии/ Под ред. А. Э. Конторовича. Новосибирск: СНИИГГиМС, 1973. Вып. 166. – с.100.
43. Конторович А.Э. «Холодная» и ультразвуковая экстракция битумоидов из пород/ А.Э. Конторович, Б.Г. Винокур // Тр. СНИИГГиМС. Новосибирск, 1967. Вып. 46: Вопросы литологии и геохимии Сибири.- с. 367-374.
44. Анциферов А.С., Бакин В.Е., Варламов И. П. и др. Геология нефти и газа Сибирской платформы. Под ред. Конторовича А.Э., Суркова В.С., Трофимука А.А. М.:Недра, с.1981. 552.
45. Корчагина Ю.И. Методы исследования органического вещества осадочных пород/Ю.И. Корчагина, О.П. Четверикова. М.: Недра, 1976. 157 с.
46. Чалая О. Н. Основы хроматографии/О.Н.Чалая, В.А. Каширцев. Якутск, 1997. - с.155.

47. Сычев К. С. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. М.: Техносфера, 2010. – с.272.
48. Аналитическая хроматография / Под ред. В.И. Сакодынского и др. М.: Химия, 1993.
49. Каширцев В.А. Органическая геохимия нефтидов востока Сибирской платформы/В.А. Каширцев.Якутск: ЯФ Изд-во СО РАН, 2003. – с.158.
50. Peters К.Е. The biomarker guide /К.Е.Peters, С.С.Walters, J. М. Moldowan.Cambridge University Press,2007.1100p
51. РД 39-0147716-505-85: Порядок отбора, привязки, хранения, движения и комплексного исследования керна и грунтов нефтегазовых скважин. Министерство нефтяной промышленности. Уфа, 1986 г. – с.3

Приложение № 1

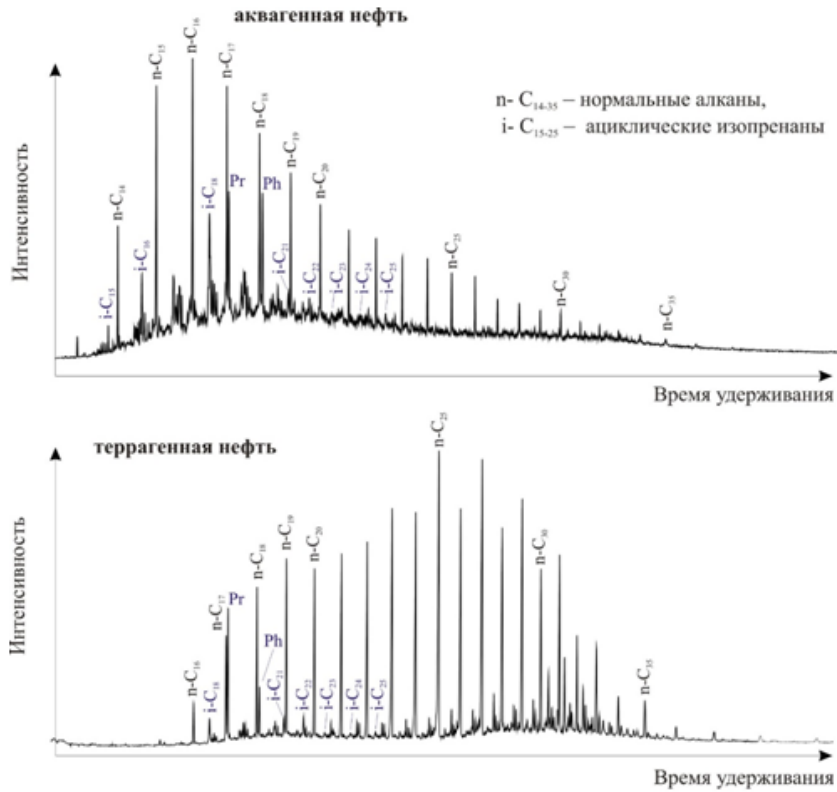


Рис.1. Типовые хроматограммы, нормальных алканов и изопреноидов.

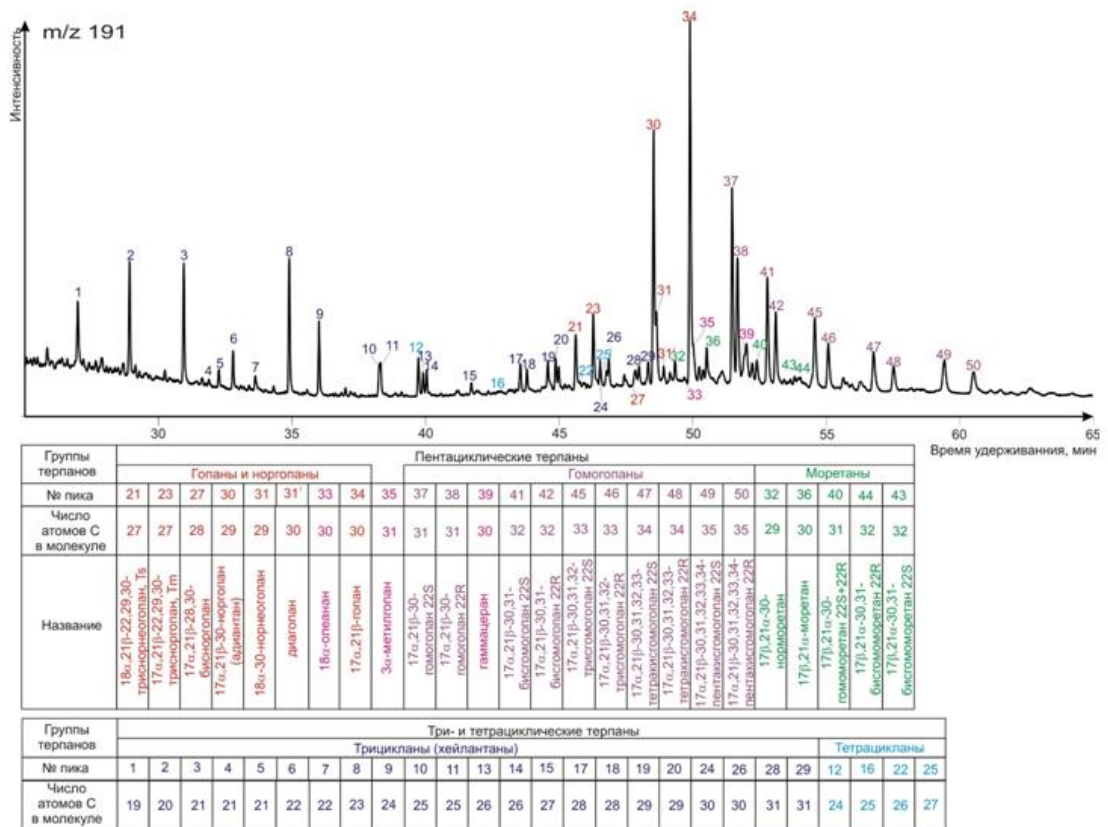


Рис.2. Типовая масс-хроматограмма терпанов и таблица идентификации пиков

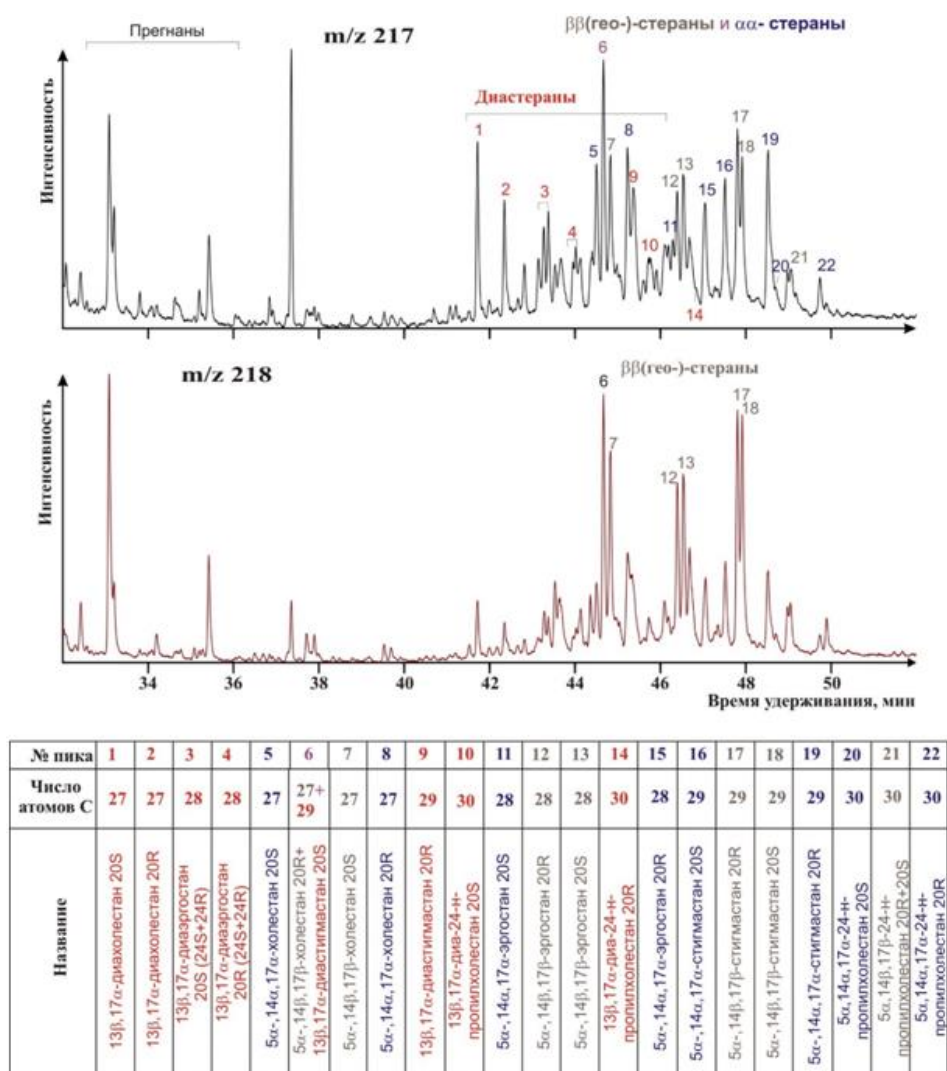


Рис. 3. Типовая масс-хроматограмма стеранов и таблица идентификации пиков

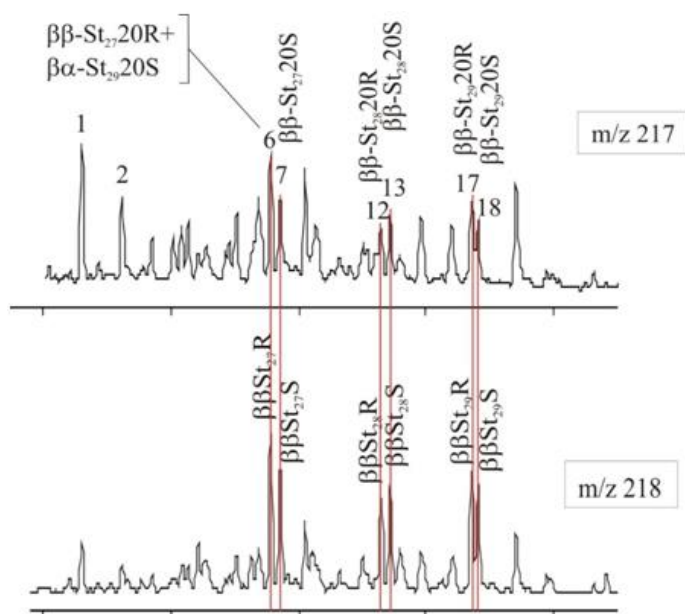


Рис.4. Сравнение масс-фрагментограмм стеранов m/z=217 и m/z=218 для идентификации пика № 6 (на рис.3) и проверки правильности идентификации других пиков

Приложение 2

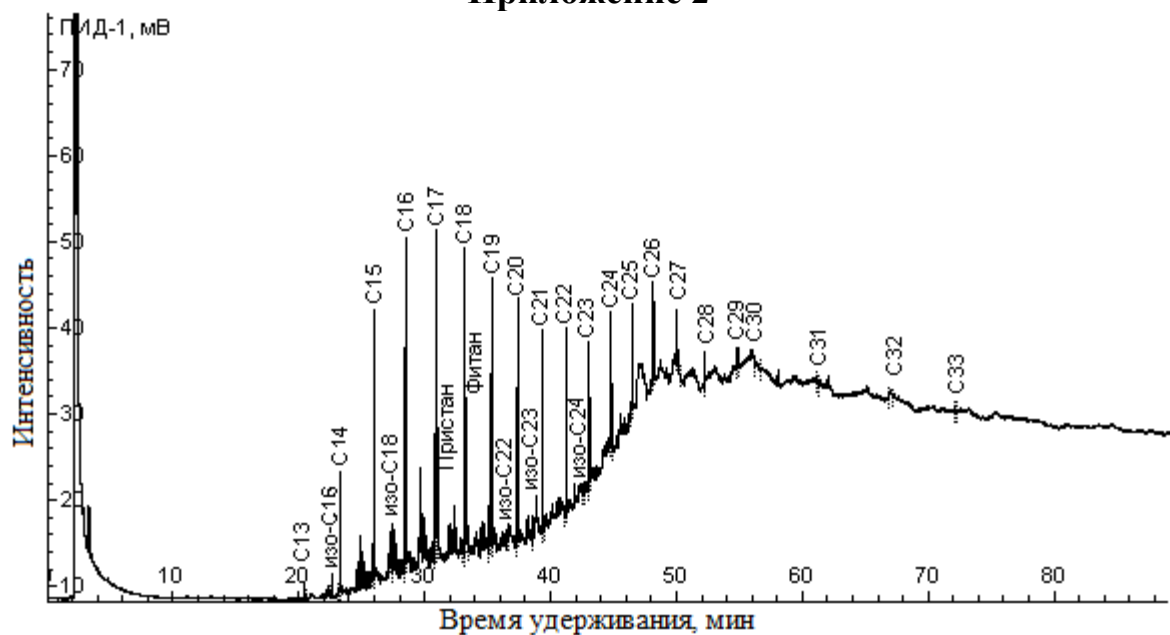


Рис. 5. Газовая хроматограмма насыщенной фракции углеводородов битумоида, экстрагированного из образца керна № 3

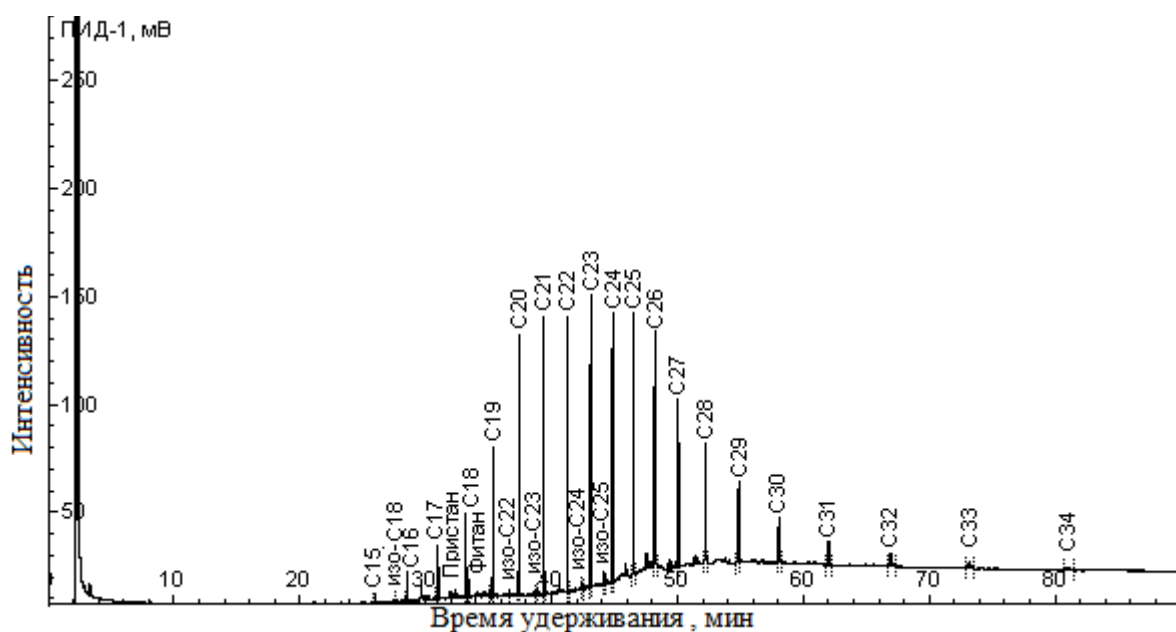


Рис. 6. Газовая хроматограмма насыщенной фракции углеводородов битумоида, экстрагированного из образца керна № 4

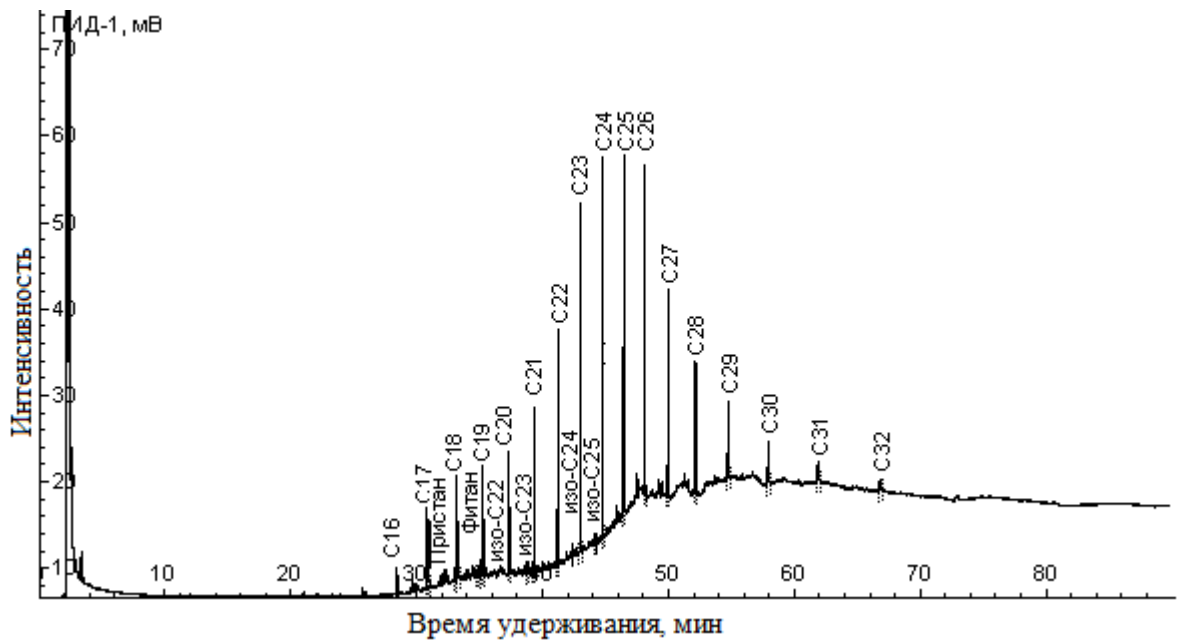


Рис. 7 Газовая хроматограмма насыщенной фракции углеводородов битумоида, экстрагированного из образца ядра № 5

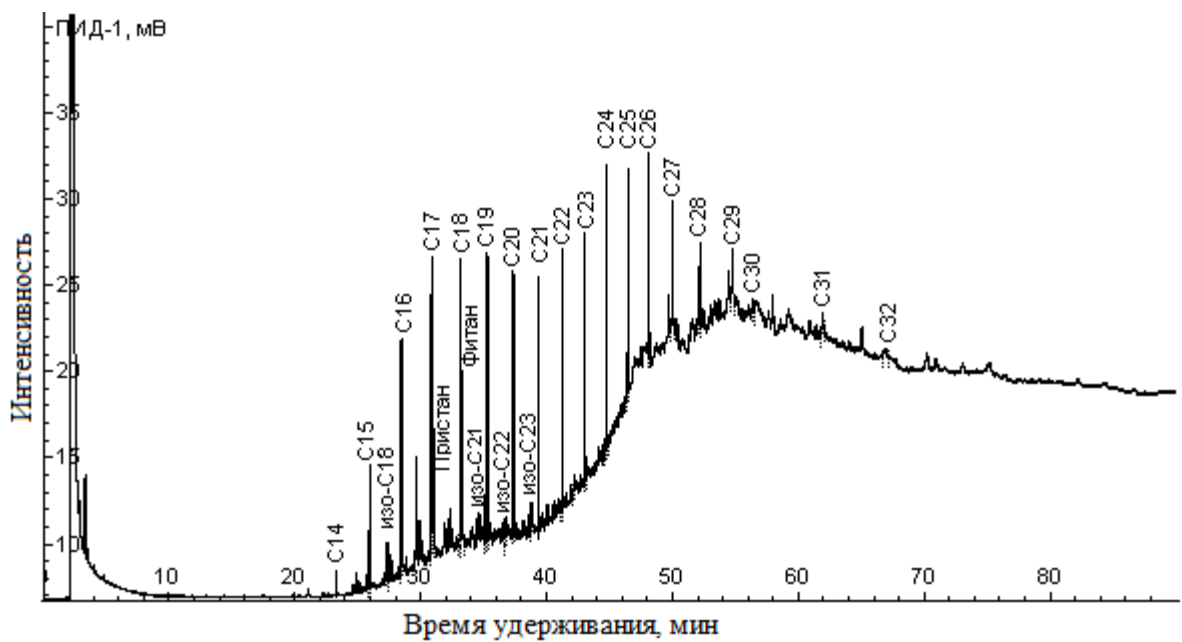


Рис. 8. Газовая хроматограмма насыщенной фракции углеводородов битумоида, экстрагированного из образца ядра № 6

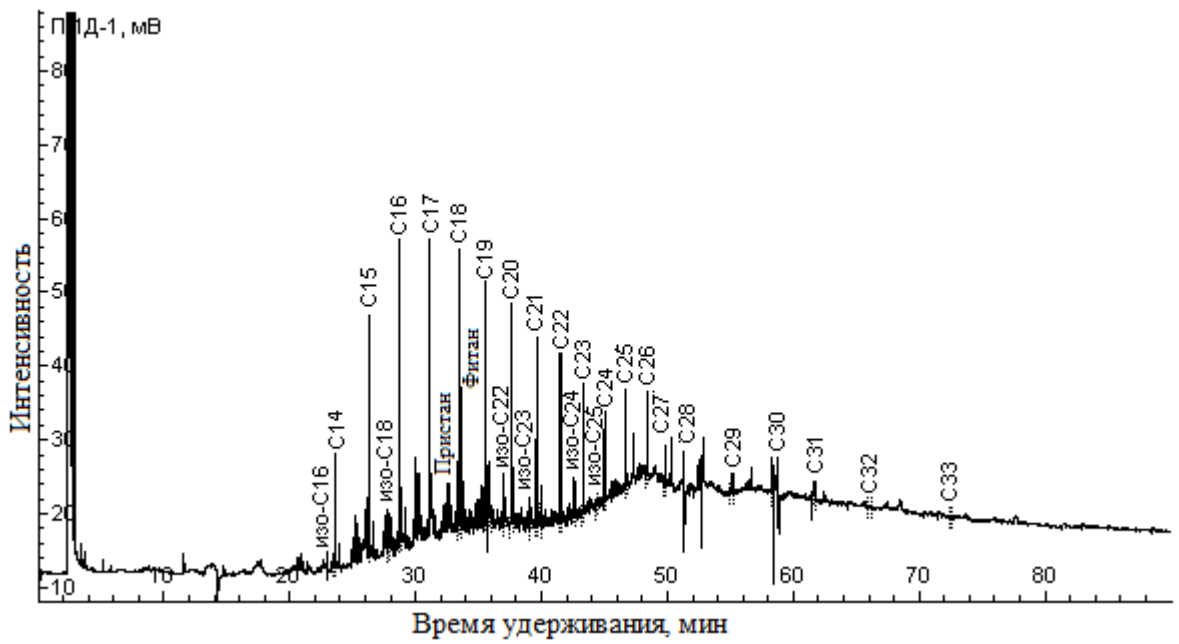


Рис. 9. Газовая хроматограмма насыщенной фракции углеводородов битумоида, экстрагированного из образца ядра № 7

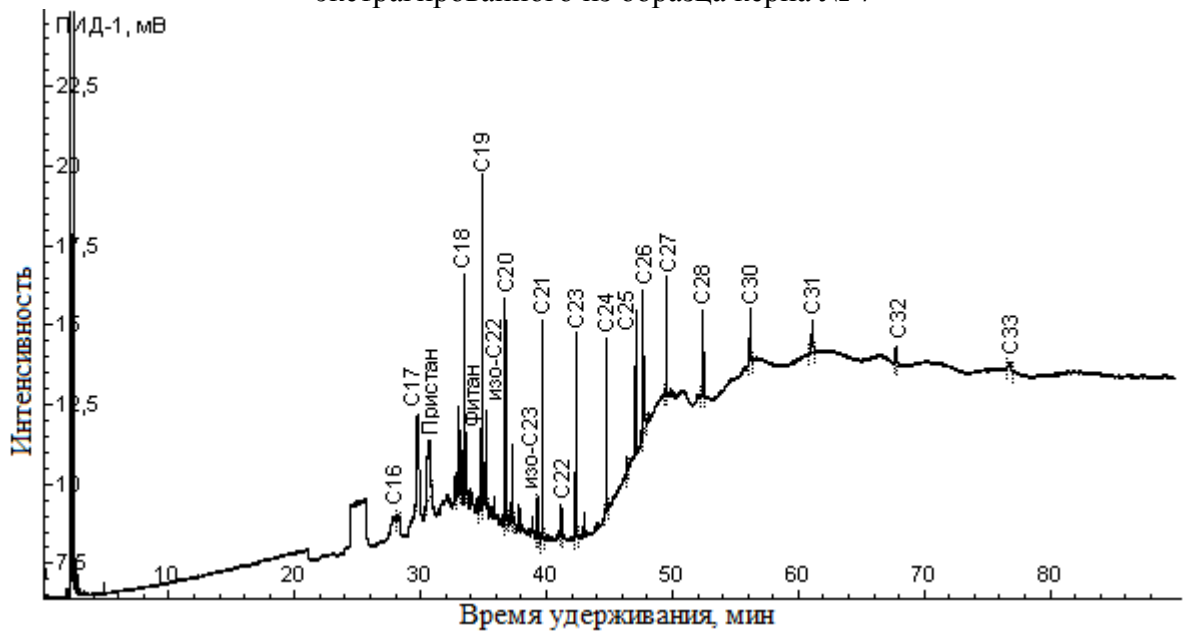


Рис. 10. Газовая хроматограмма насыщенной фракции углеводородов битумоида, экстрагированного из образца ядра № 8

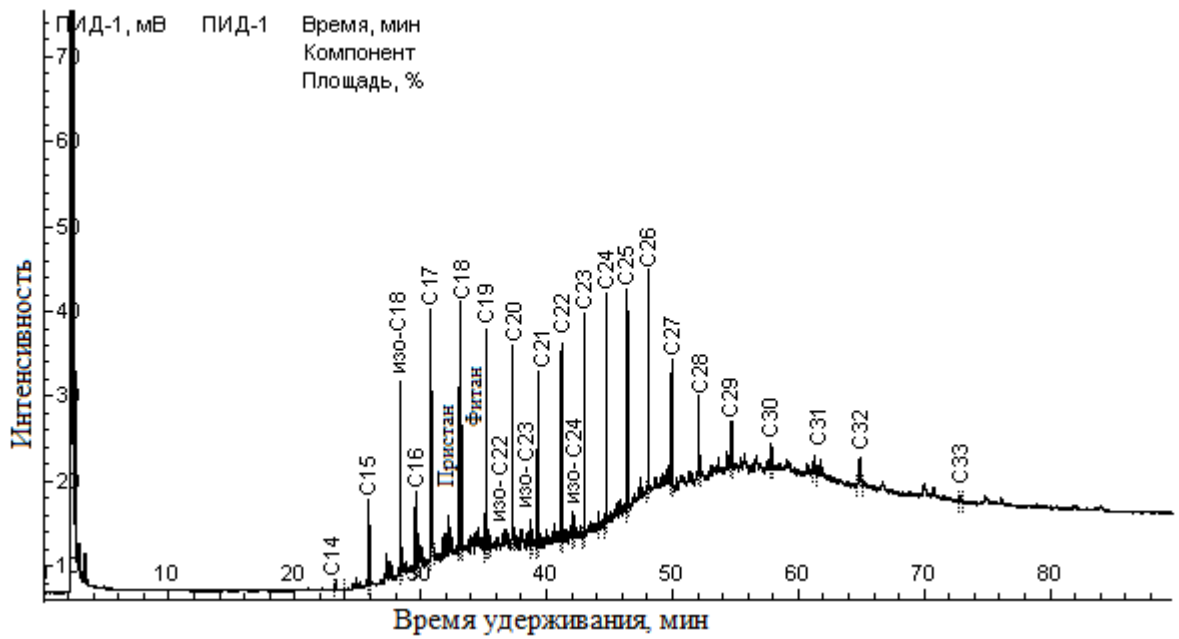


Рис. 11. Газовая хроматограмма насыщенной фракции углеводородов битумоида, экстрагированного из образца керна № 9

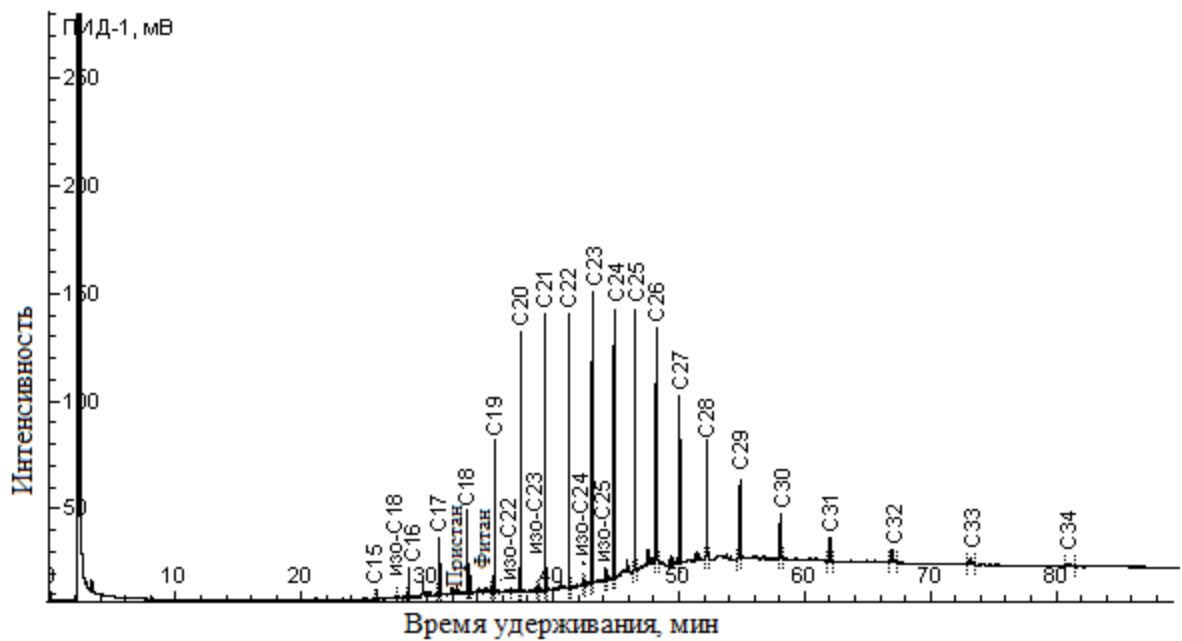


Рис. 12. Газовая хроматограмма насыщенной фракции углеводородов битумоида, экстрагированного из образца керна № 10

Приложение №3

Таблица №1. Распределение нормальных алканов в насыщенной фракции битумоидов, экстрагированных из образцов, отобранных из интервала аномального разреза баженовской свиты

Таблица №1

№ образца	Глубина отбора, м	в % на сумму нормальных алканов												
		C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂
1	2797,4	0,00	0,00	0,00	0,00	2,13	6,53	10,63	11,3	10,9	9,84	9,52	6,95	6,09
2	2797,5	1,74	0,55	1,58	1,81	1,85	8,59	3,49	4,24	4,74	4,23	5,11	4,70	6,28
3	2801,9	0,00	0,00	0,00	0,00	3,24	7,73	9,45	10,9	9,54	10,12	9,45	7,19	7,59
4	2802,2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27	0,89	1,80	2,65	5,06	8,10	9,17	9,02
5	2802,3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,61	3,34	5,89	7,95	7,92	7,77	7,36	6,89	7,43
6	2802,7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,86	2,59	3,33	3,41	3,71	5,19	7,83
7	2805,3	0,00	0,00	0,00	0,00	4,27	8,40	10,7	9,48	9,99	8,65	8,96	6,79	5,85
8	2805,9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,76	13,6	7,38	21,3	7,79	6,71	0,97
9	2850,1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,59	2,62	3,83	7,99	7,63	7,19	6,02	6,17	6,78
10	2850,4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27	0,90	1,80	2,66	5,07	8,12	9,18	9,04

Продолжение таблицы №1

№ образца	Глубина отбора, м	в % на сумму нормальных алканов												
		C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅
1	2797,4	4,82	4,73	4,35	4,39	2,49	1,76	0,93	0,95	0,67	0,26	0,17	0,00	0,00
2	2797,5	7,85	9,69	8,54	8,35	5,60	3,80	2,46	1,24	1,55	1,23	0,80	0,00	0,00
3	2801,9	5,75	5,04	3,90	3,20	2,10	1,49	0,92	0,77	0,58	1,03	0,12	0,23	0,14
4	2802,2	9,39	8,92	8,89	8,86	7,54	5,68	4,90	3,35	2,28	1,57	0,91	0,51	0,22
5	2802,3	6,95	7,17	7,01	6,41	5,46	3,65	2,97	1,00	1,37	1,30	0,98	0,58	0,00
6	2802,7	10,6	11,9	11,9	12,3	9,09	6,51	4,92	3,00	1,75	1,01	0,55	0,13	0,00
7	2805,3	4,80	5,70	4,38	3,82	1,97	0,92	1,63	2,13	1,57	0,07	0,06	0,00	0,00
8	2805,9	6,05	5,81	0,72	10,3	4,45	4,35	3,64	3,33	1,50	1,35	0,78	0,00	0,00
9	2850,1	7,22	7,65	7,88	8,11	5,83	3,99	3,00	1,88	1,62	3,27	0,77	0,34	0,00
10	2850,4	9,41	8,94	8,91	8,88	7,56	5,70	4,93	3,35	2,28	1,57	0,92	0,51	0,00

Таблица №2. Распределение ациклических изопреноидных углеводов в насыщенной фракции битумоидов, экстрагированных из образцов, отобранных из интервала аномального разреза баженовской свиты

Таблица № 2

№ образца	Глубина отбора, м	В % на сумму изопреноидных углеводов								
		C _{16(2,6,10)}	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅
1	2797,4	0,00	10,3	27,5	34,2	10,0	4,75	7,78	2,78	2,67
2	2797,4	7,90	9,97	13,5	16,5	28,4	10,4	7,83	3,41	1,94
3	2801,9	3,83	10,4	25,6	31,6	5,84	8,24	5,56	3,22	5,81
4	2802,2	0,00	1,77	32,9	34,4	10,2	27,6	4,81	5,32	8,86
5	2802,3	0,00	6,37	39,8	33,7	8,64	5,93	3,05	0,94	0,64
6	2802,7	0,00	0,00	25,9	37,3	9,55	4,60	13,1	6,56	2,98
7	2805,3	2,43	11,2	16,8	30,3	17,6	8,10	5,69	6,18	1,71
8	2805,9	0,00	10,0	30,2	28,2	23,8	10,2	7,48	3,27	2,46
9	2850,1	0,00	25,8	28,9	24,0	6,77	2,51	7,78	2,82	0,00
10	2850,4	0,00	1,87	34,7	36,4	10,7	2,03	5,08	8,56	9,25

Приложение №4

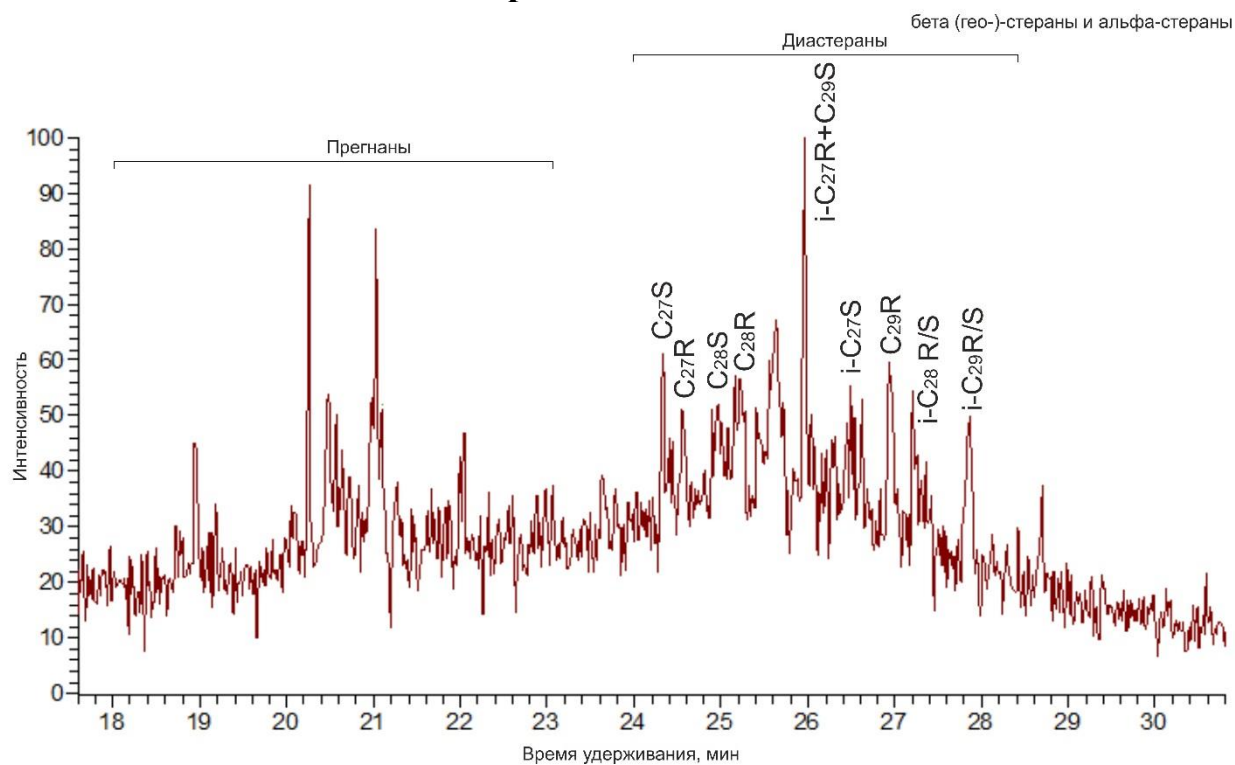


Рис.13. Фрагмент масс-хроматограммы стеранов ($m/z=217$), насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца керна №2

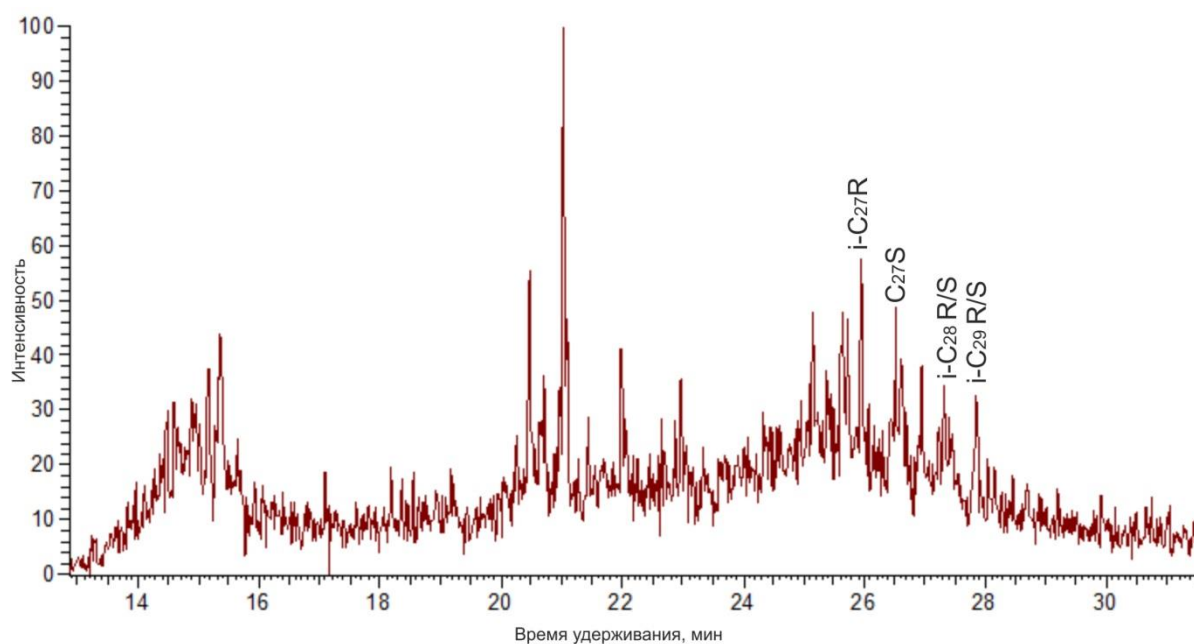


Рис.14. Фрагмент масс-хроматограммы стеранов ($m/z=218$), насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца керна № 2

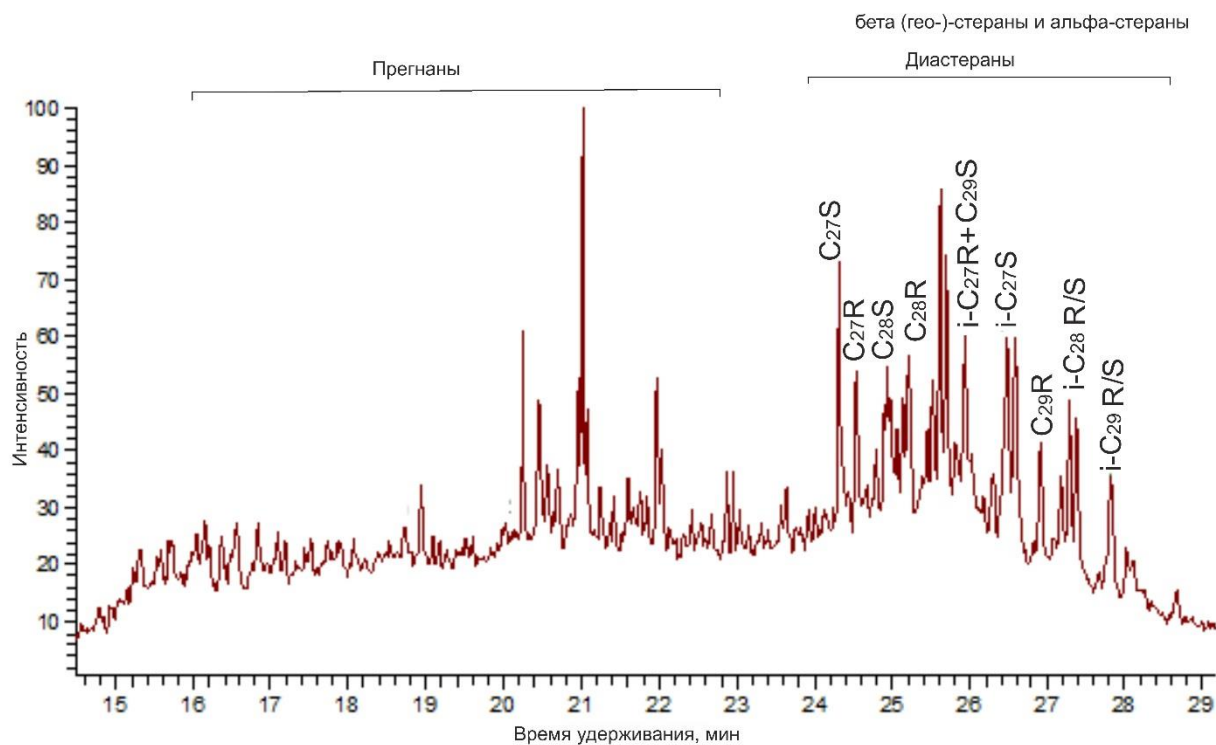


Рис.15. Фрагмент масс-хроматограммы стеранов ($m/z=217$), насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца ядра № 3

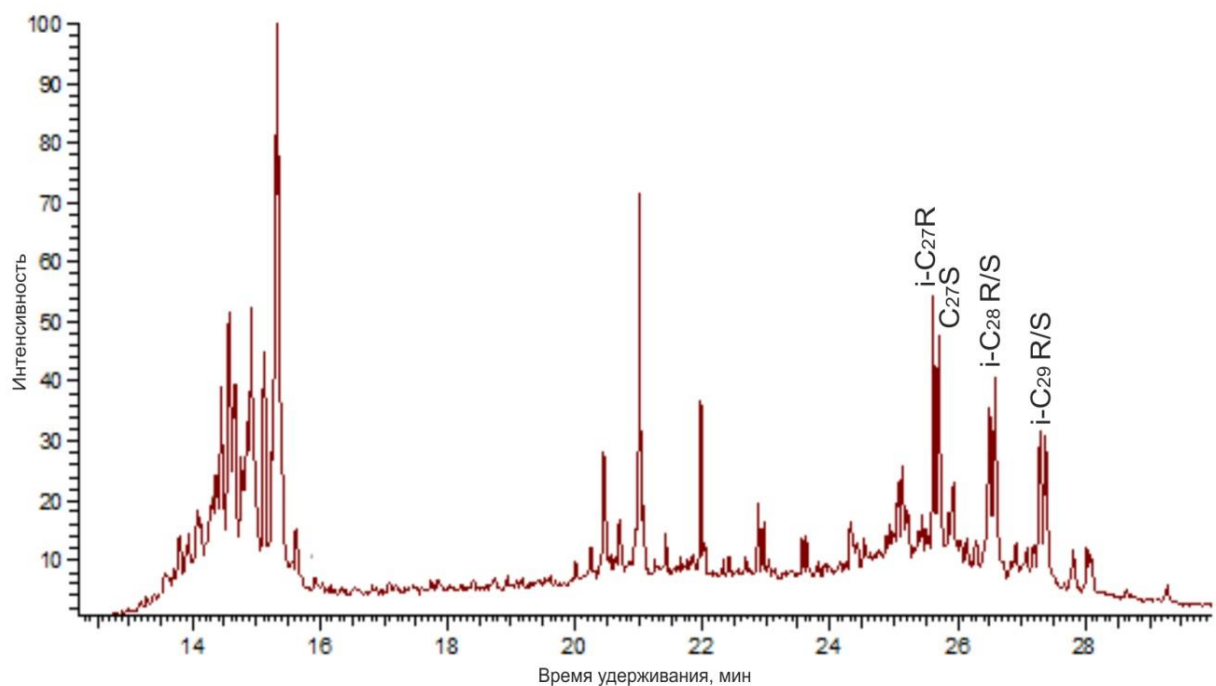


Рис.16. Фрагмент масс-хроматограммы стеранов ($m/z=218$), насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца ядра № 3

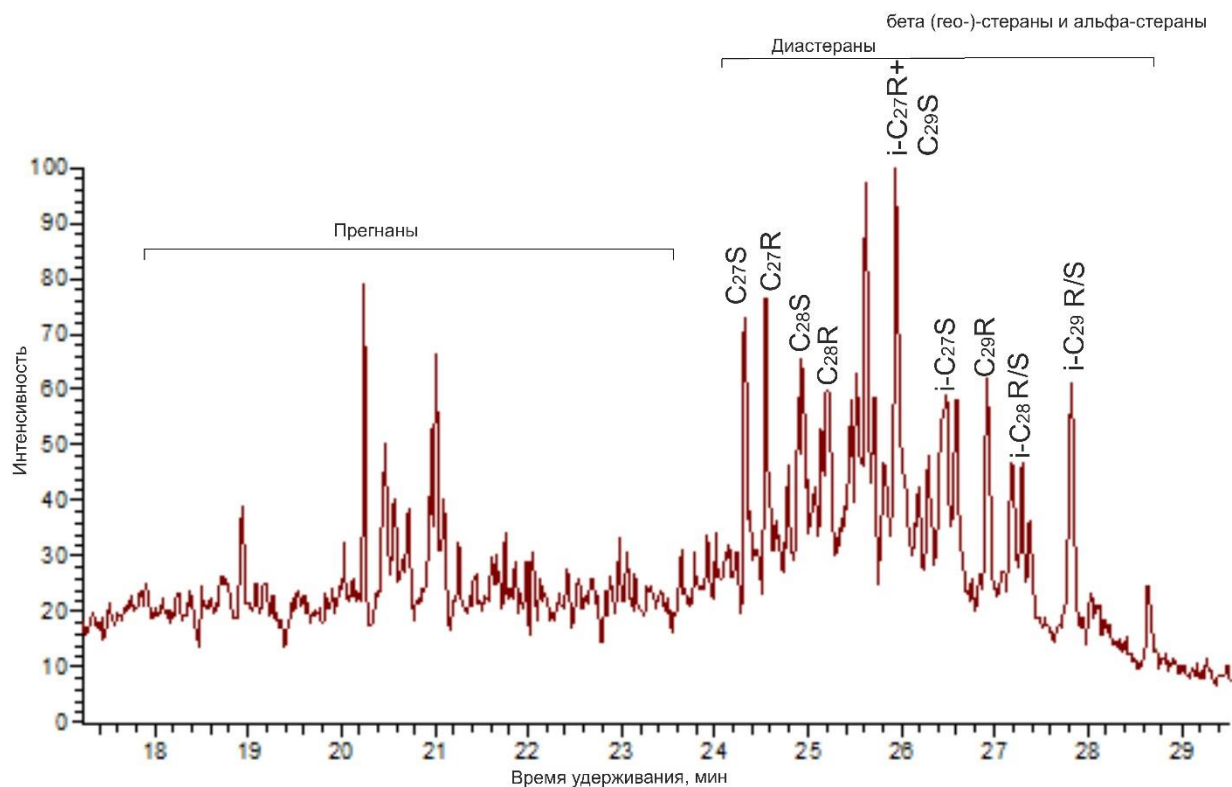


Рис.17. Фрагмент масс-хроматограммы стеранов ($m/z=217$), насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца керна № 4

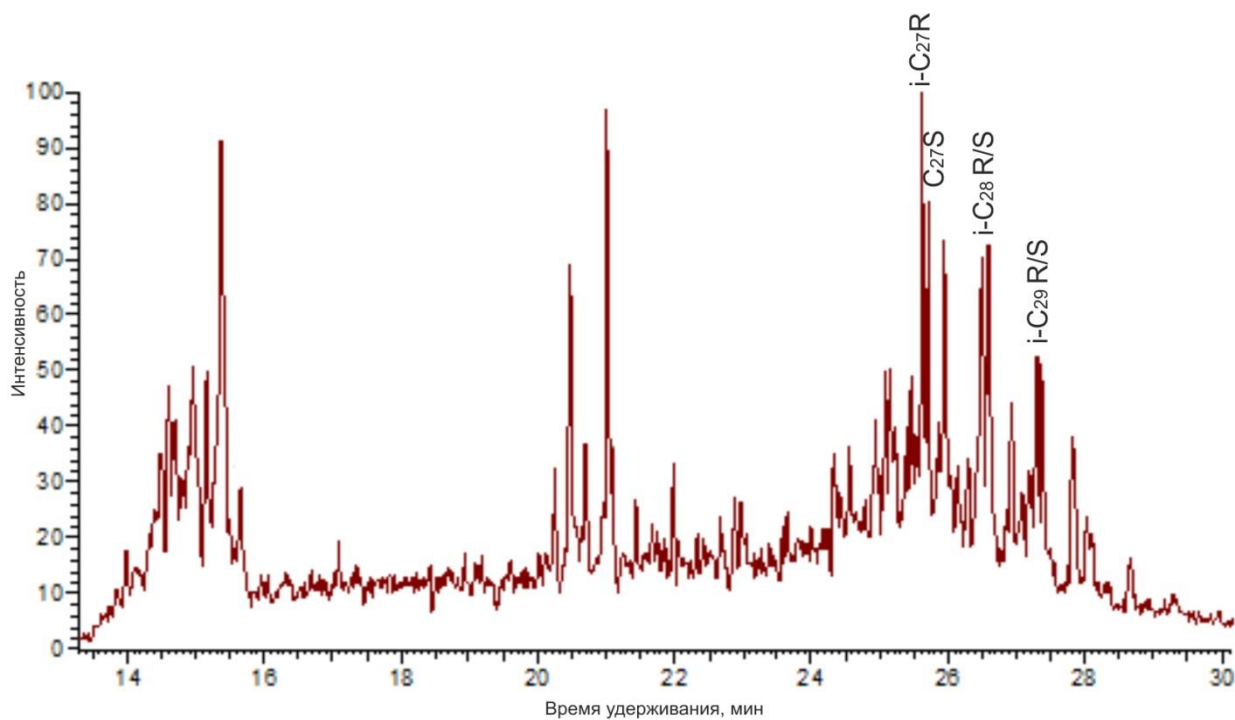


Рис.18. Фрагмент масс-хроматограммы стеранов ($m/z=218$), насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца керна № 4

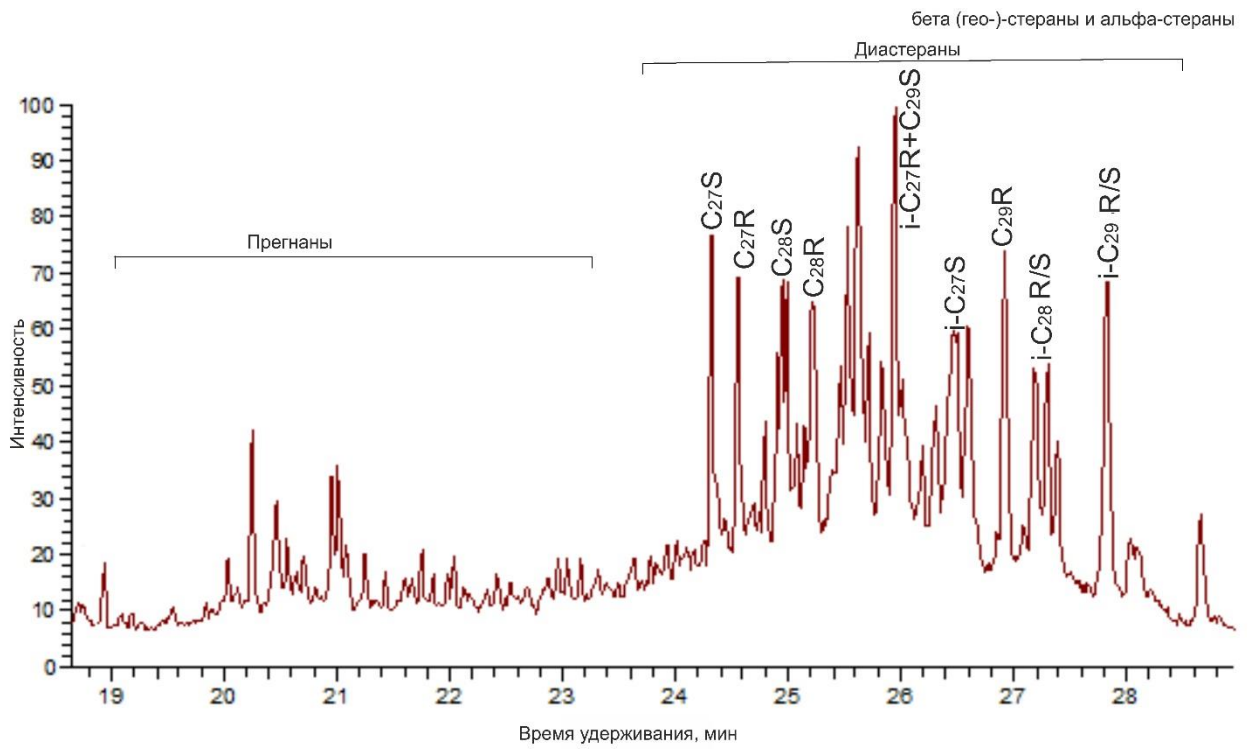


Рис.19. Фрагмент масс-хроматограммы стеранов ($m/z=217$), насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца керна № 5

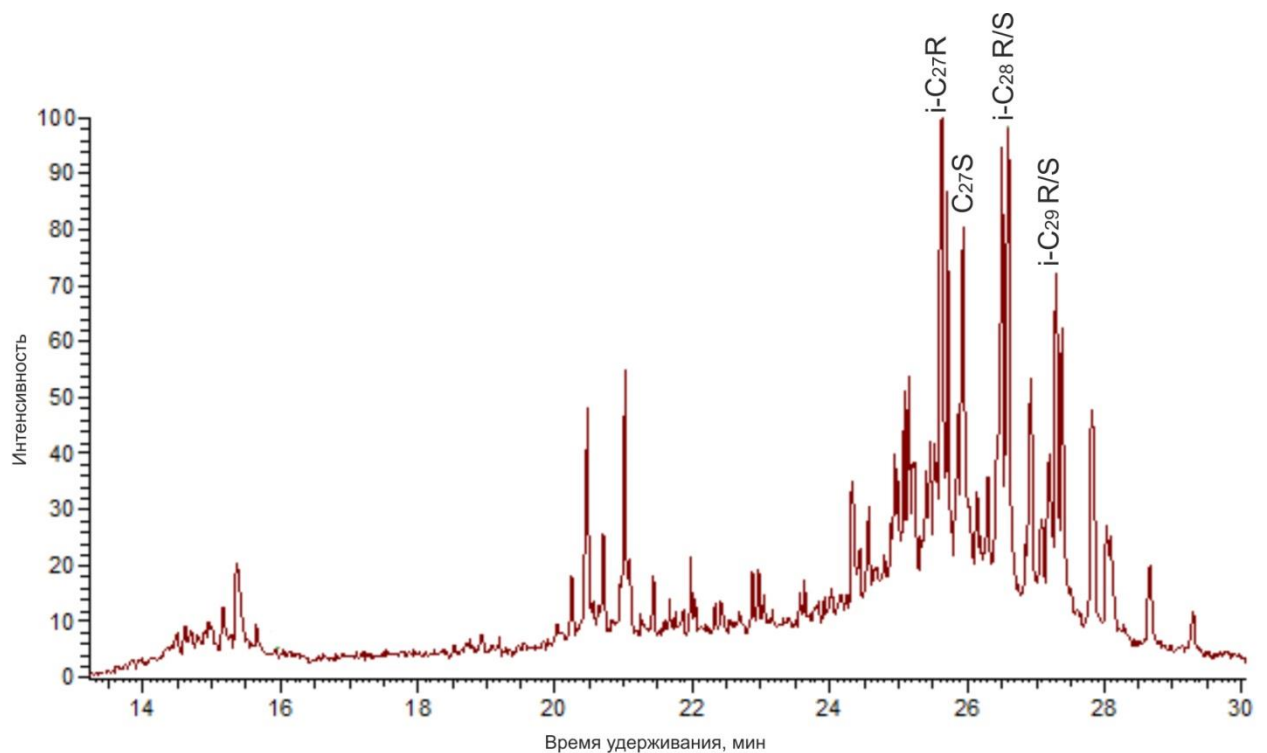


Рис.20. Фрагмент масс-хроматограммы стеранов ($m/z=218$), насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца керна № 5

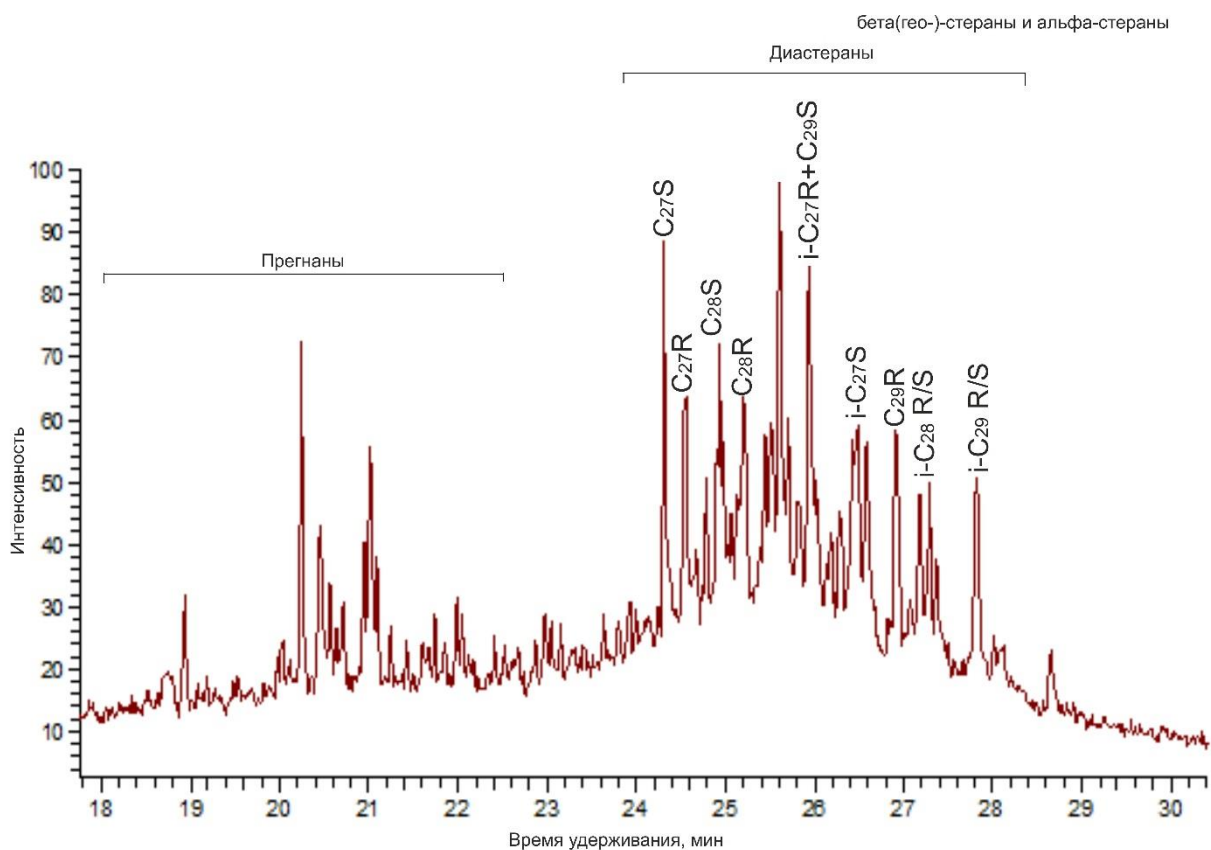


Рис.21. Фрагмент масс-хроматограммы стеранов ($m/z=217$), насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца керна № 6

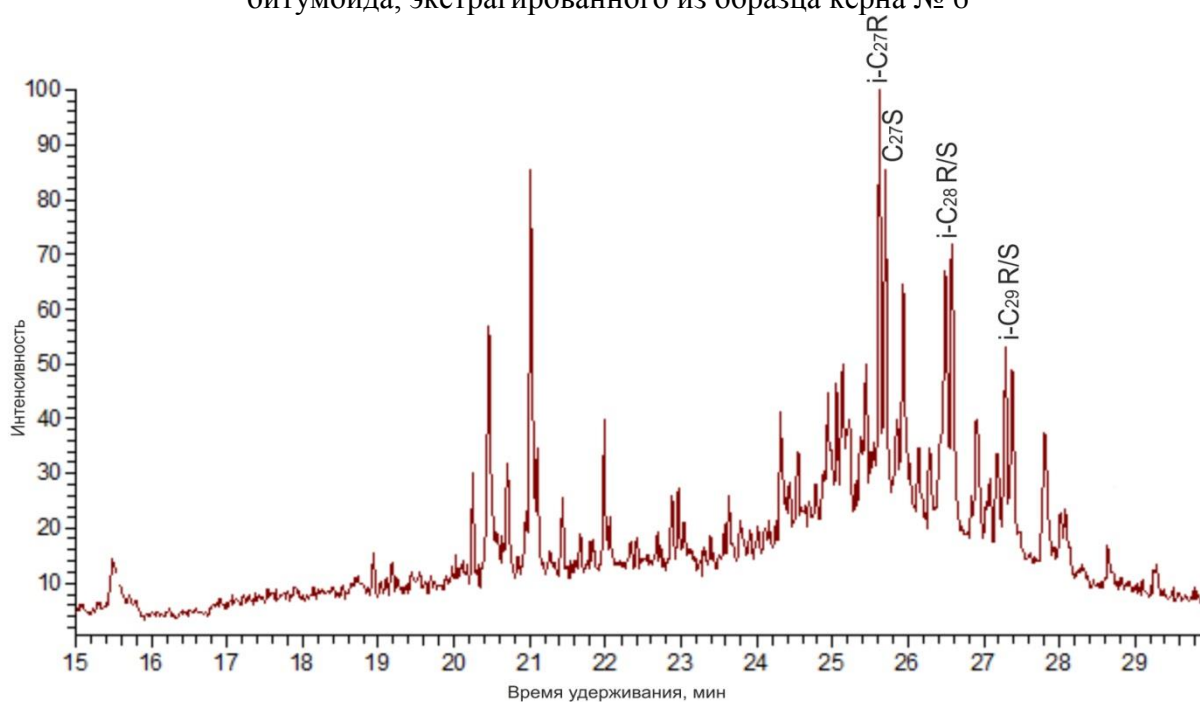


Рис.22. Фрагмент масс-хроматограммы стеранов ($m/z=218$), насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца керна № 6

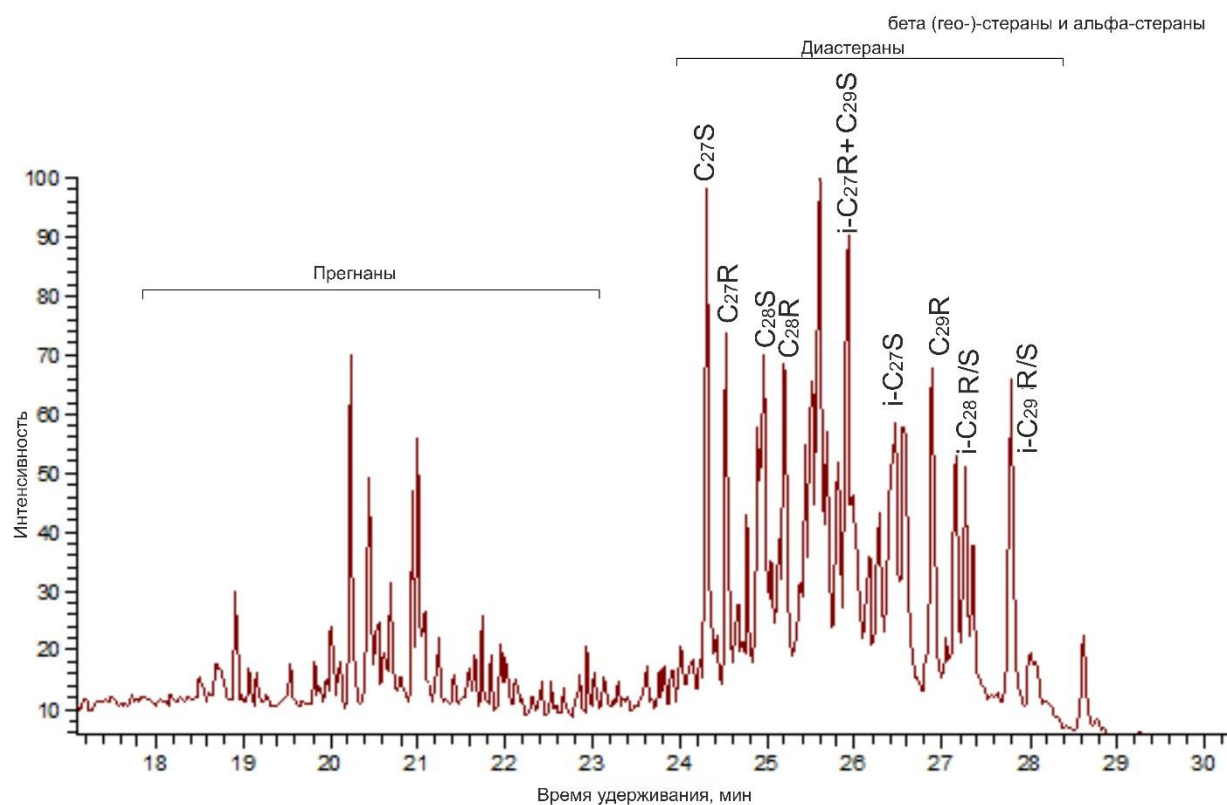


Рис.23. Фрагмент масс-хроматограммы стеранов ($m/z=217$), насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца керна № 7

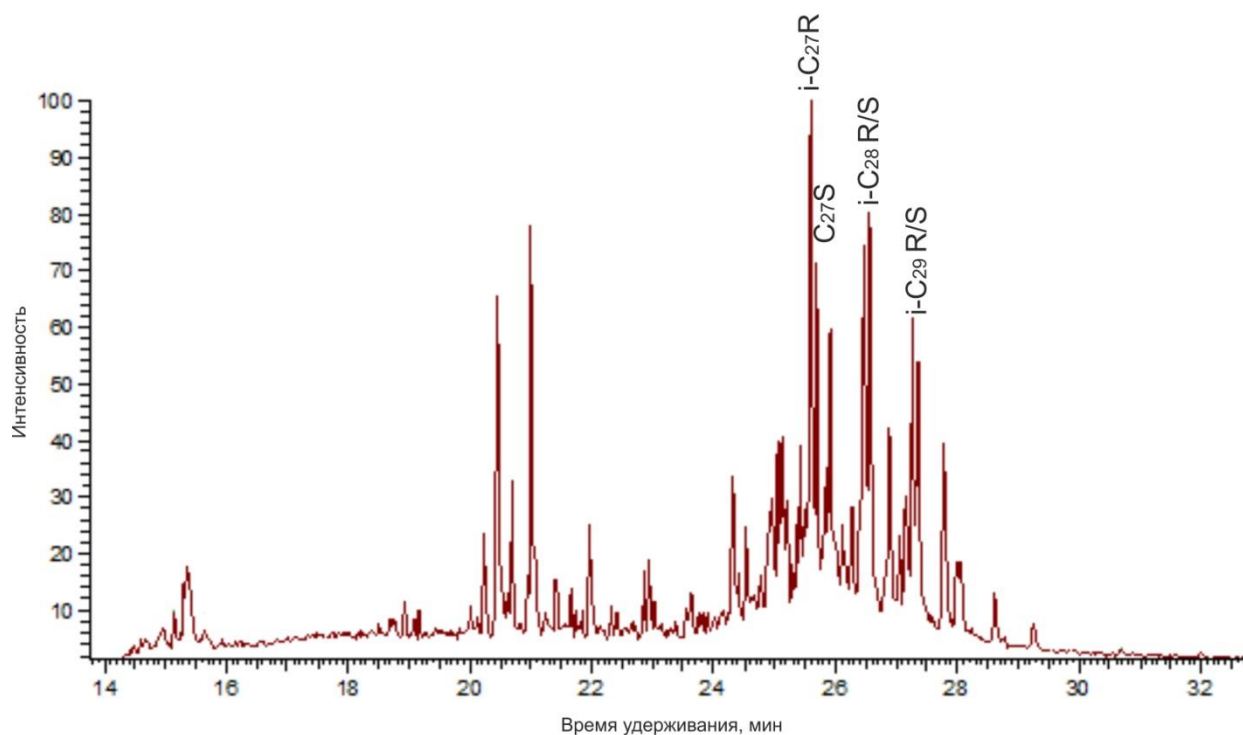


Рис.24. Фрагмент масс-хроматограммы стеранов ($m/z=218$), насыщенной фракции образца битумоида, экстрагированного из образца керна № 7

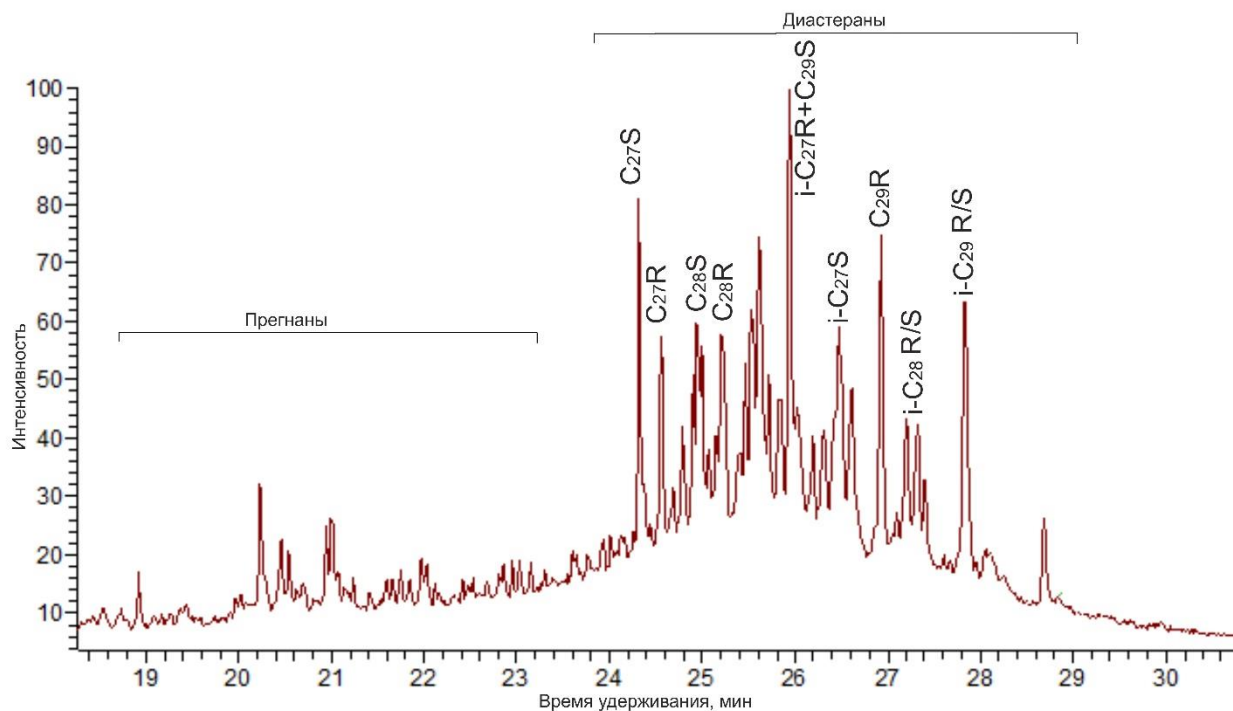


Рис.25. Фрагмент масс-хроматограммы стеранов ($m/z=217$), насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца ядра № 8

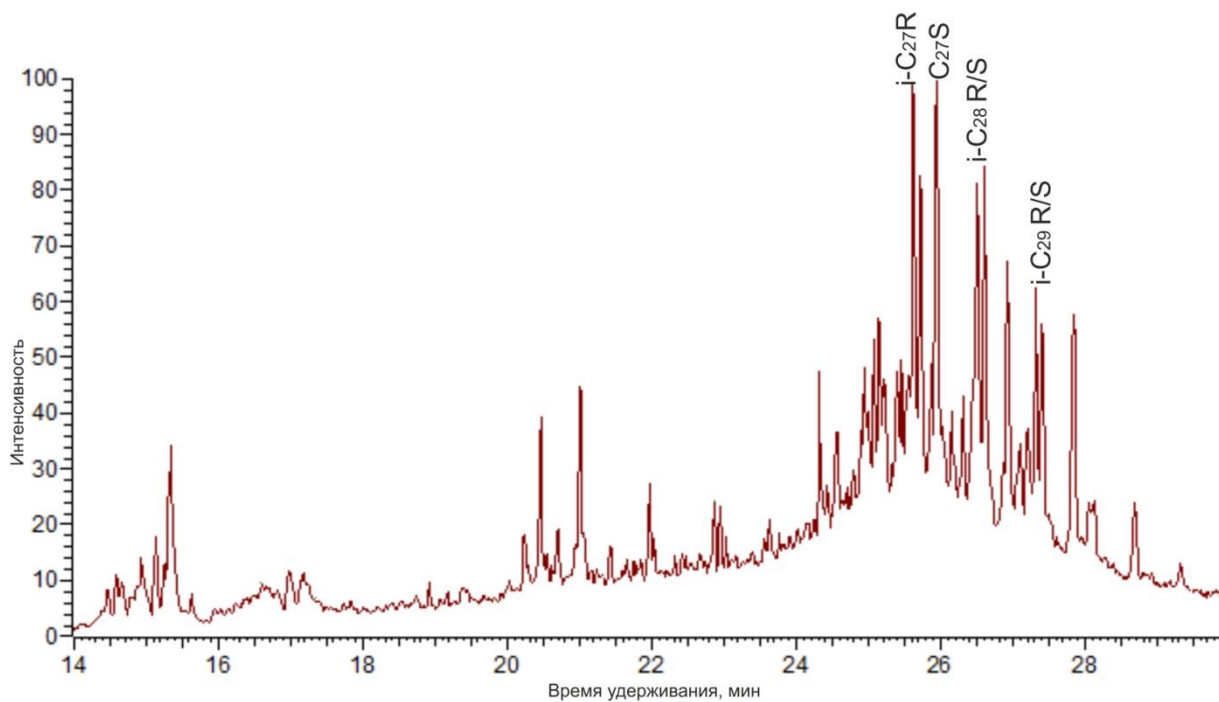


Рис.26. Фрагмент масс-хроматограммы стеранов ($m/z=218$), насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца ядра № 8

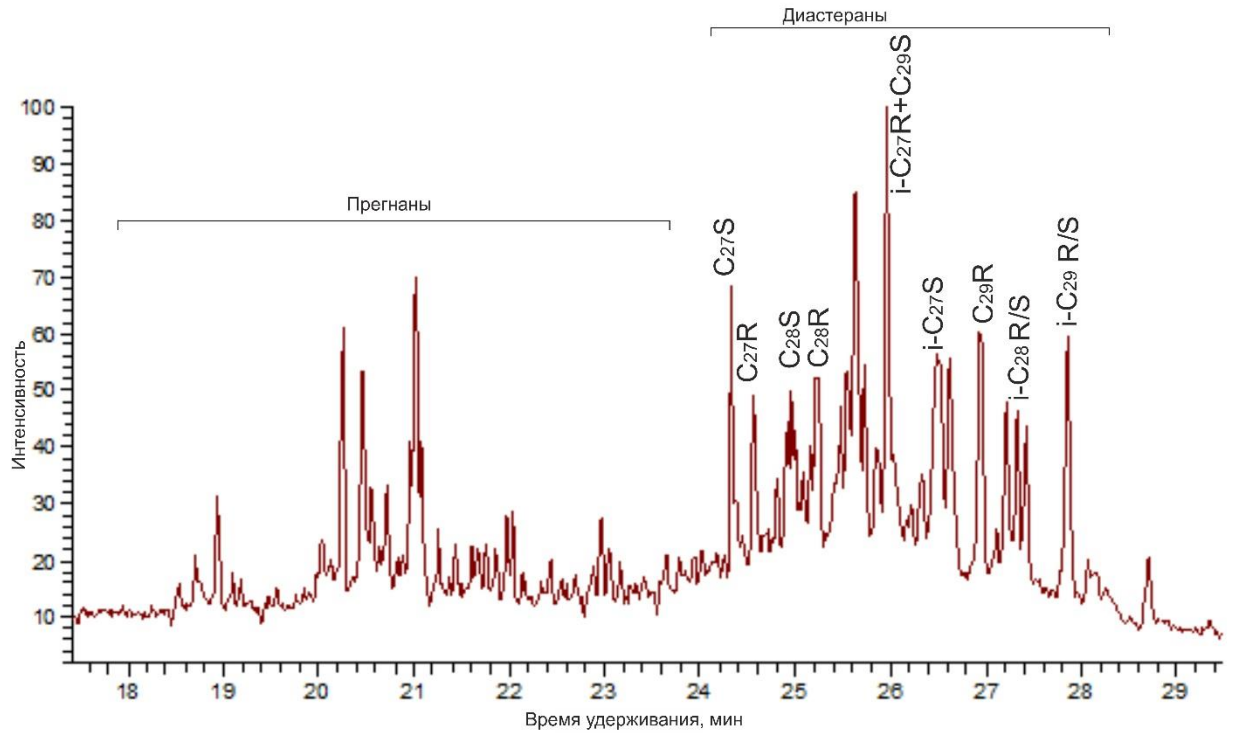


Рис.27. Фрагмент масс-хроматограммы стеранов ($m/z=217$), насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца керна № 9

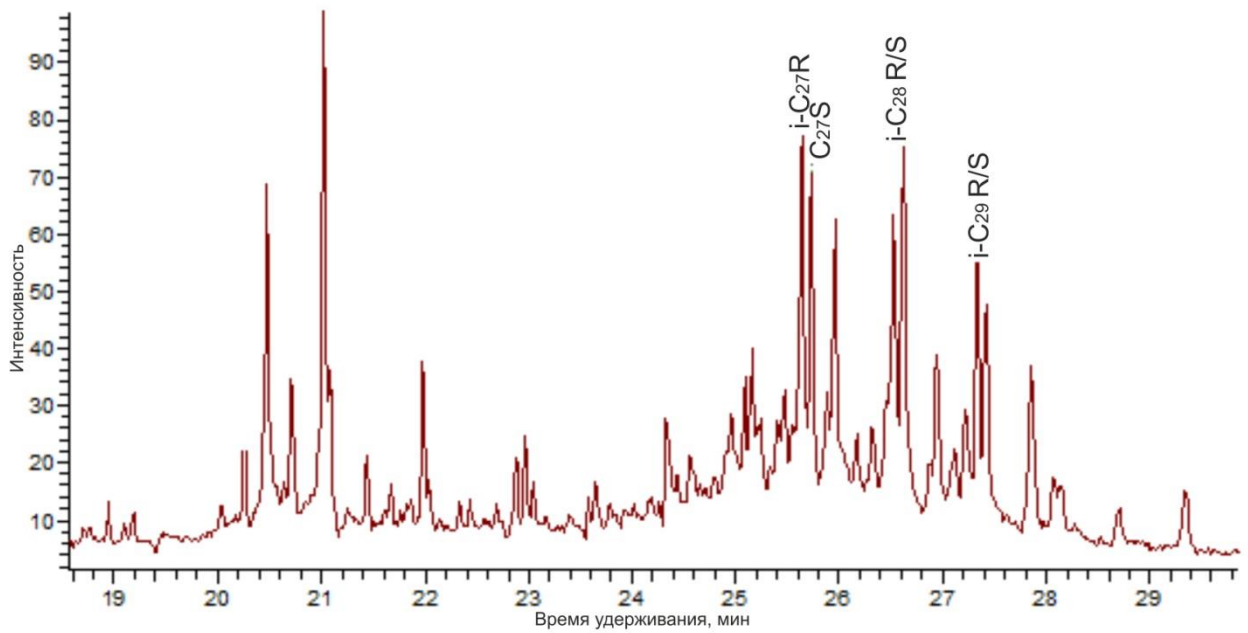


Рис.28. Фрагмент масс-хроматограммы стеранов ($m/z=218$), насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца керна № 9

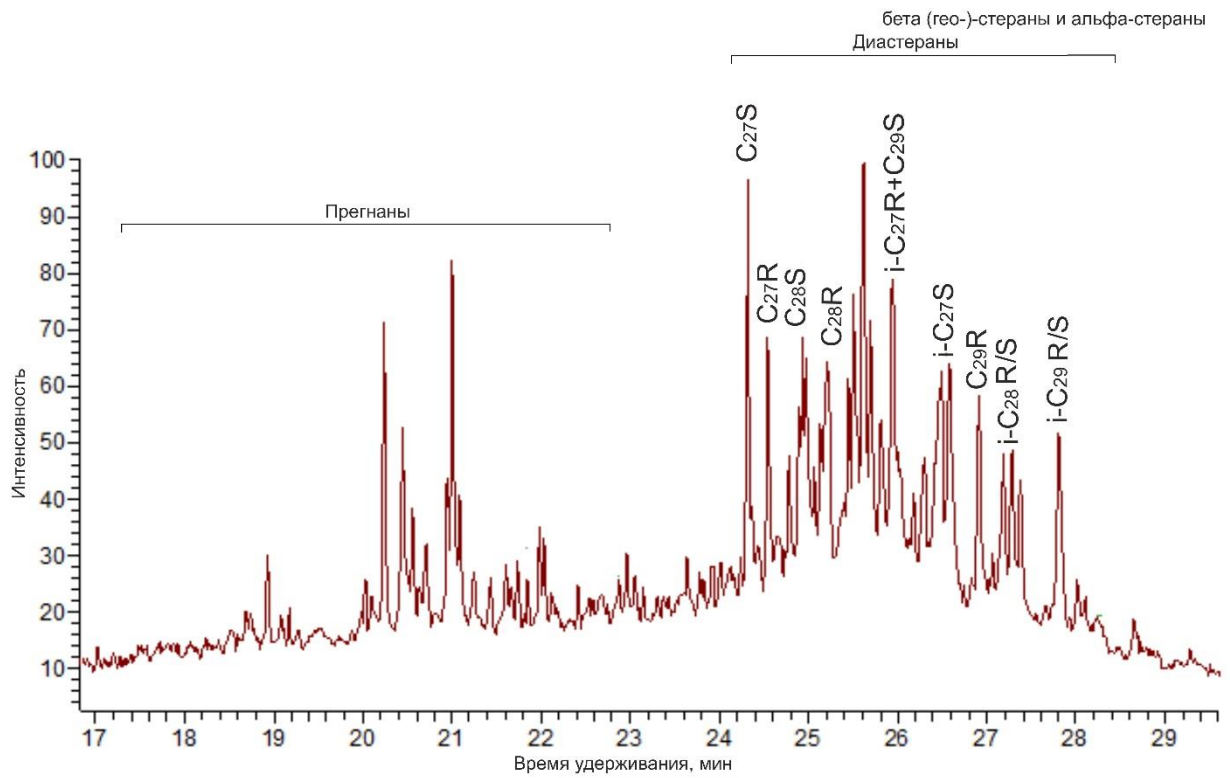


Рис.29. Фрагмент масс-хроматограммы стеранов ($m/z=217$), насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца ядра № 10

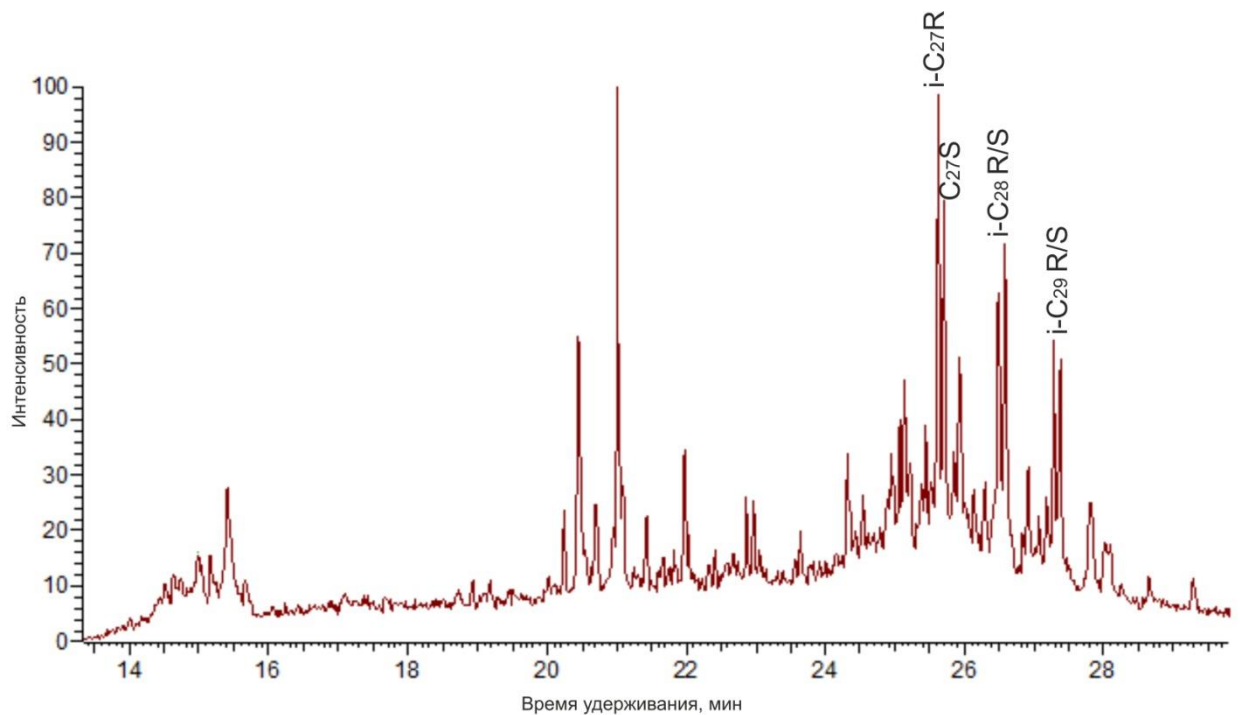


Рис.30. Фрагмент масс-хроматограммы стеранов ($m/z=218$), насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца ядра № 10

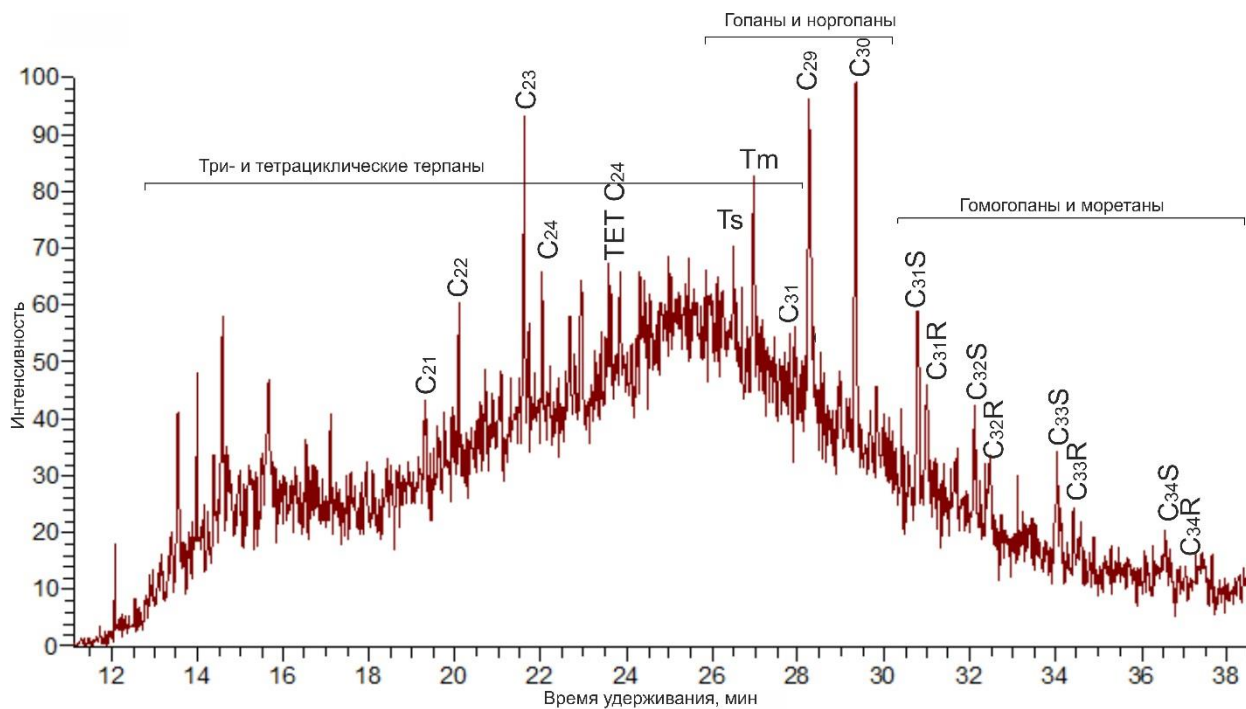


Рис.31. Фрагмент масс-хроматограммы терпановых углеводородов ($m/z=191$) насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца ядра № 2

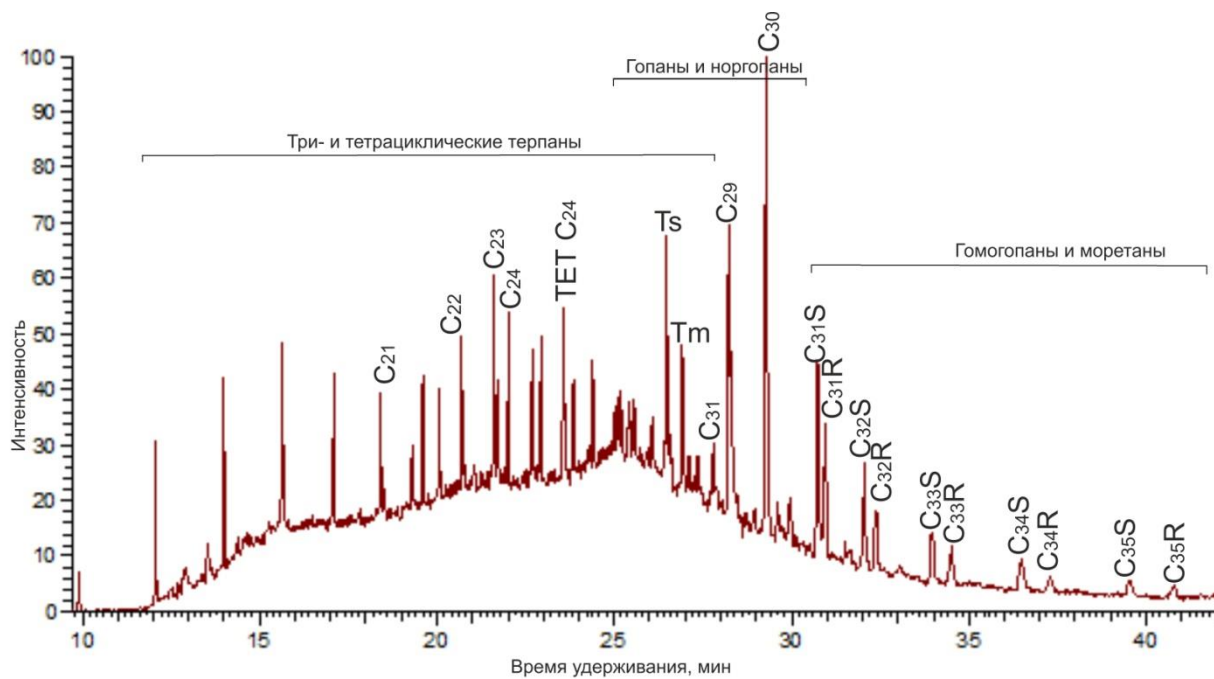


Рис.32. Фрагмент масс-хроматограммы терпановых углеводородов ($m/z=191$) насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца ядра № 3

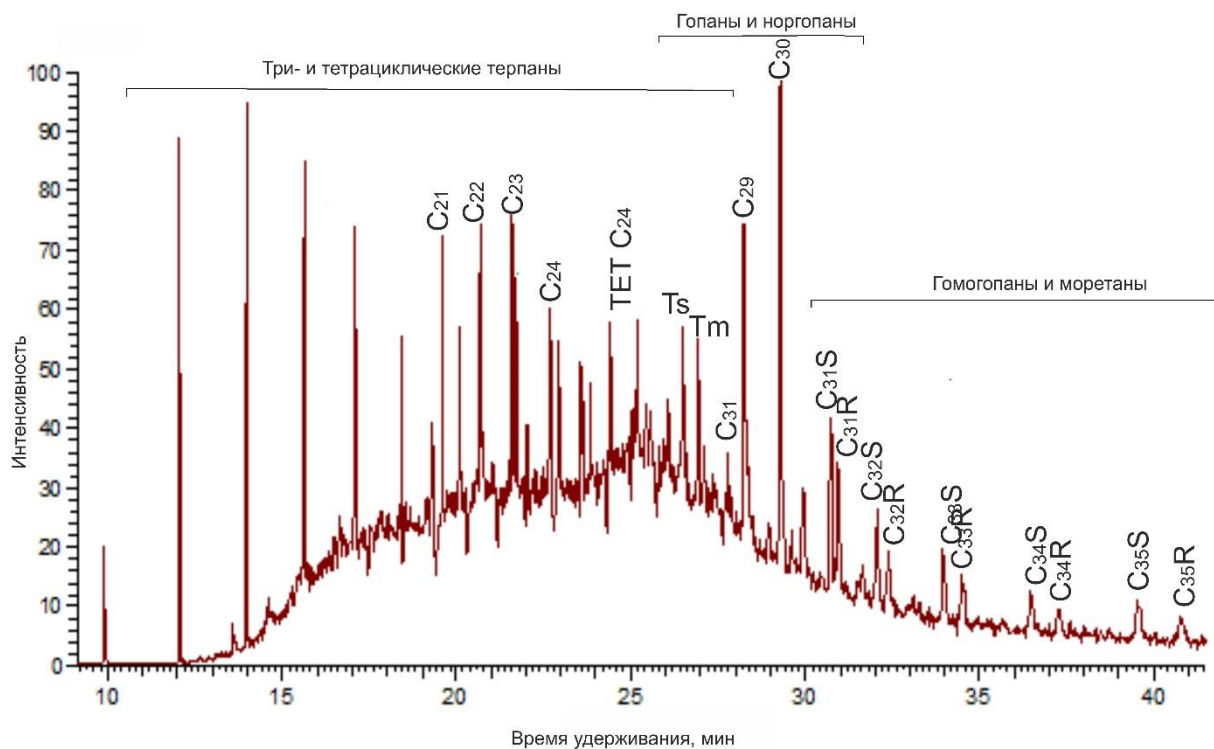


Рис.33. Фрагмент масс-хроматограммы терпановых углеводородов ($m/z=191$) насыщенной фракции образца битумоида, экстрагированного из образца ядра № 4

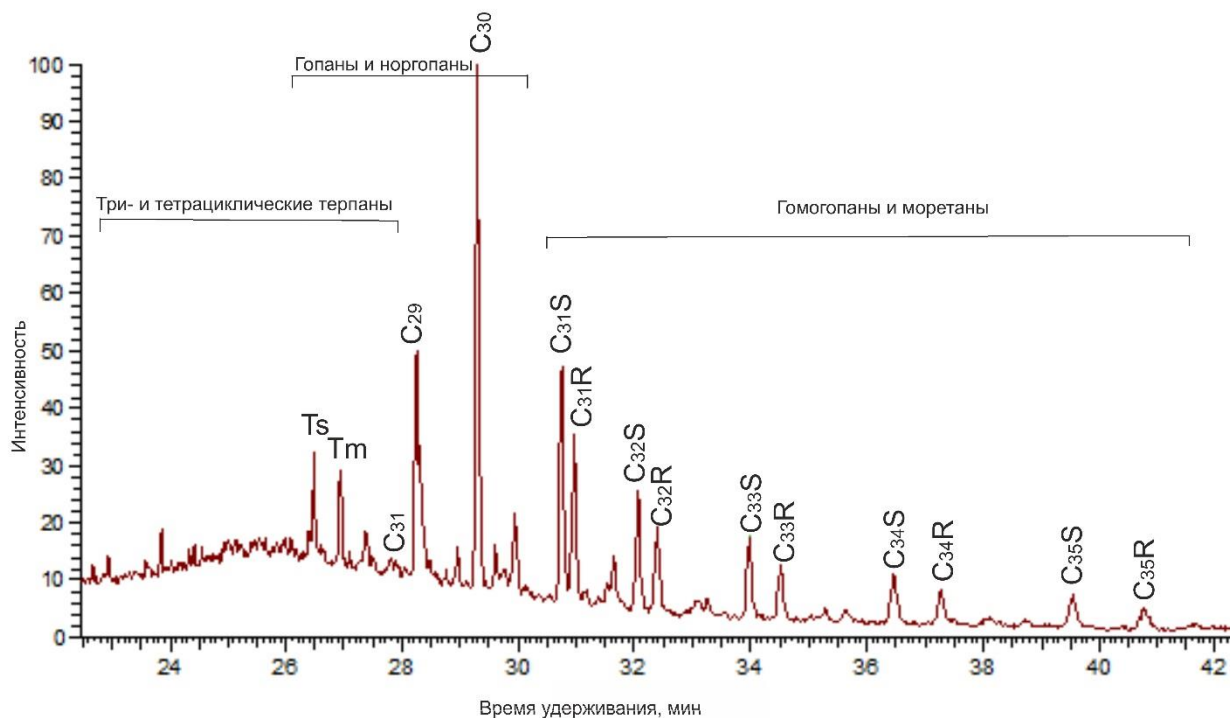


Рис.34. Фрагмент масс-хроматограммы терпановых углеводородов ($m/z=191$) насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца ядра № 5

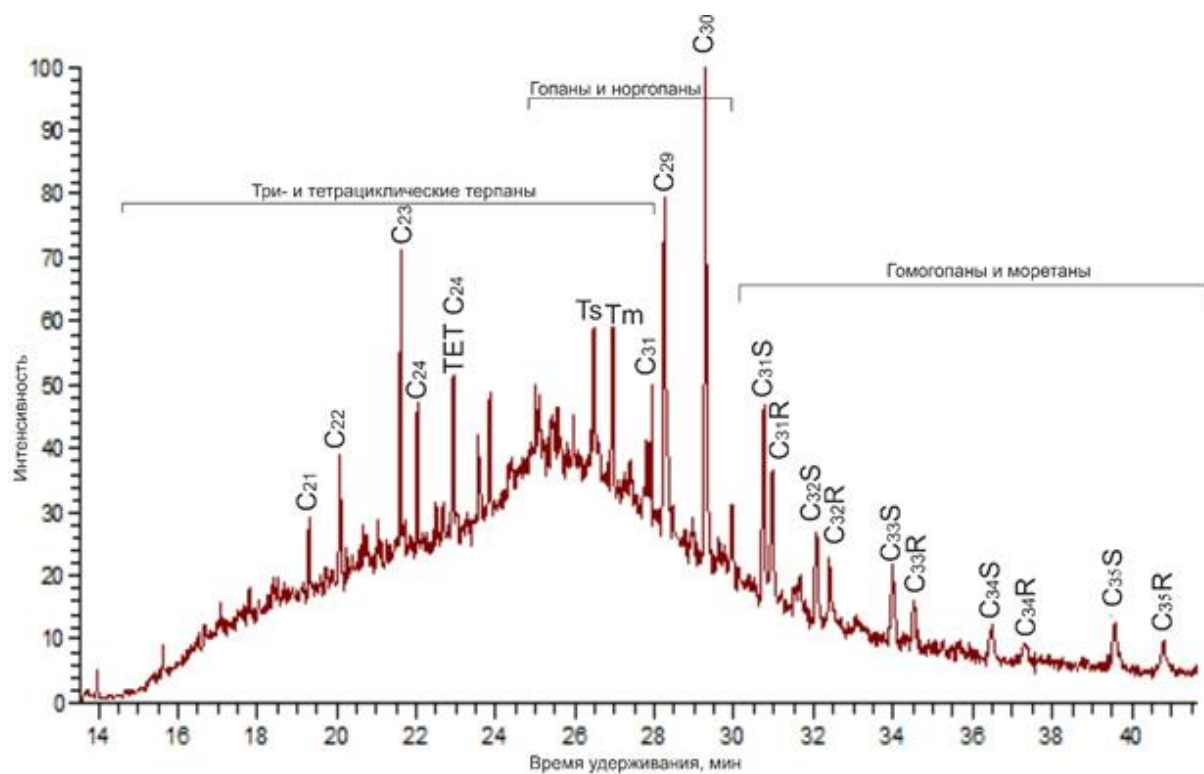


Рис.35. Фрагмент масс-хроматограммы терпановых углеводородов ($m/z=191$) насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца ядра №6

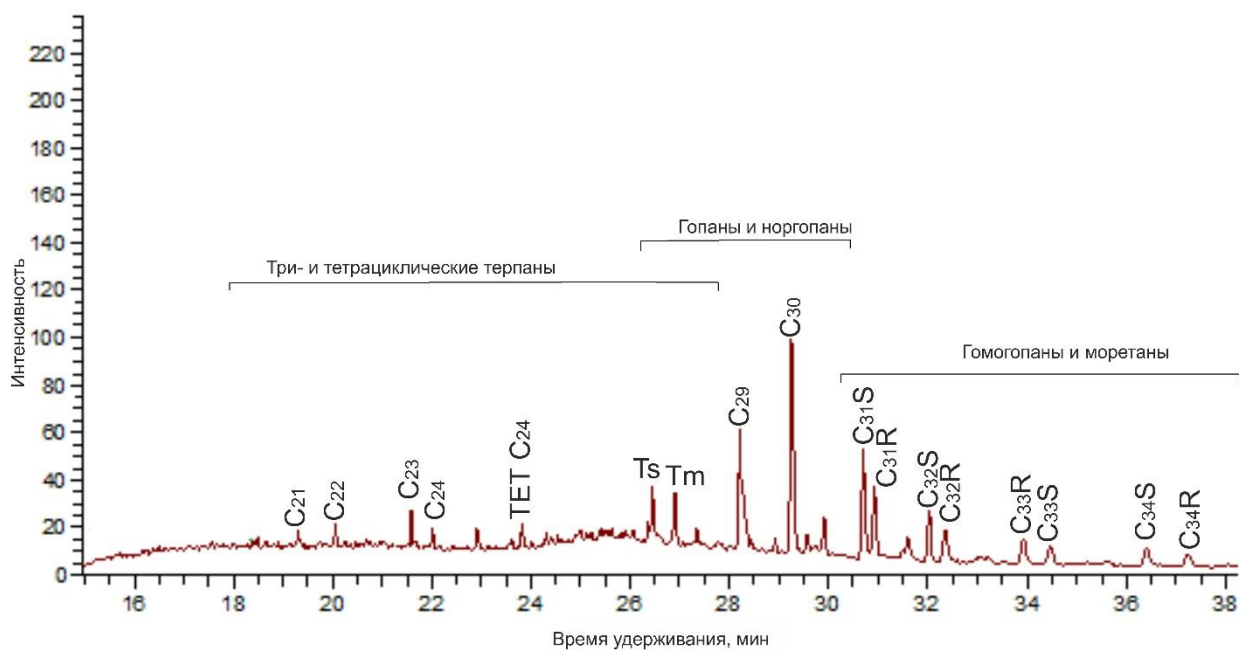


Рис.36. Фрагмент масс-хроматограммы терпановых углеводородов ($m/z=191$) насыщенной фракции образца битумоида, экстрагированного из образца ядра № 7

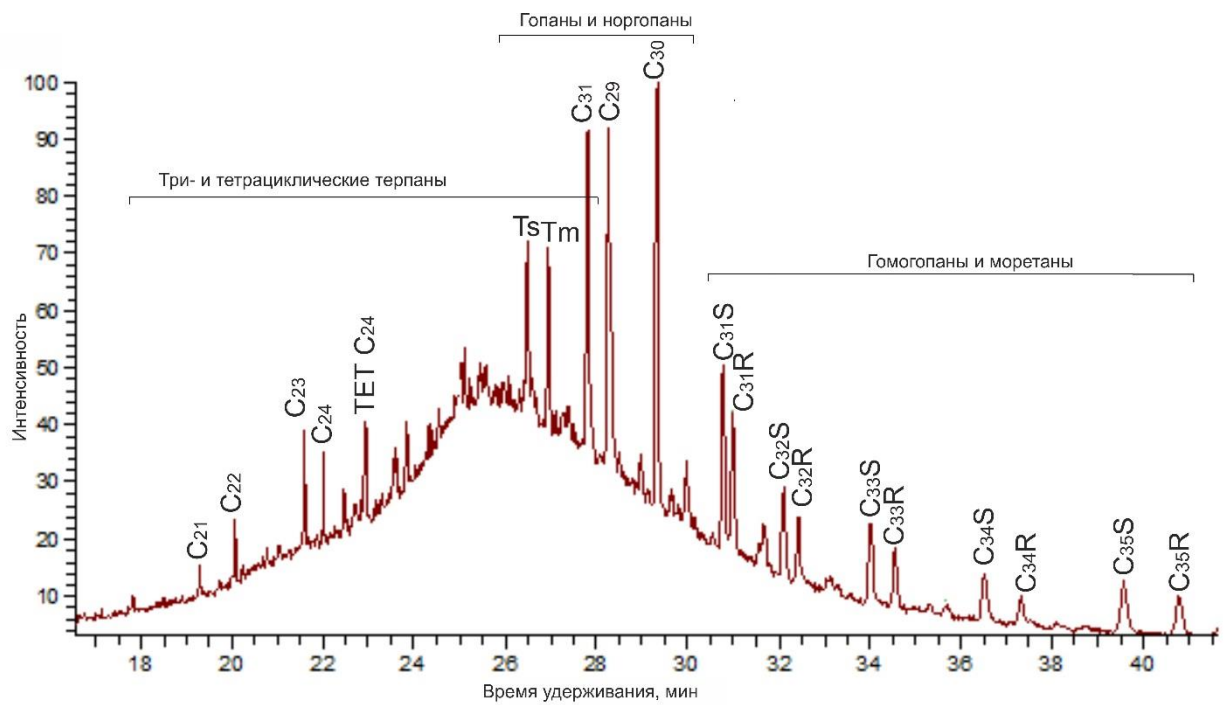


Рис.37. Фрагмент масс-хроматограммы терпановых углеводородов ($m/z=191$) насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца керна № 8

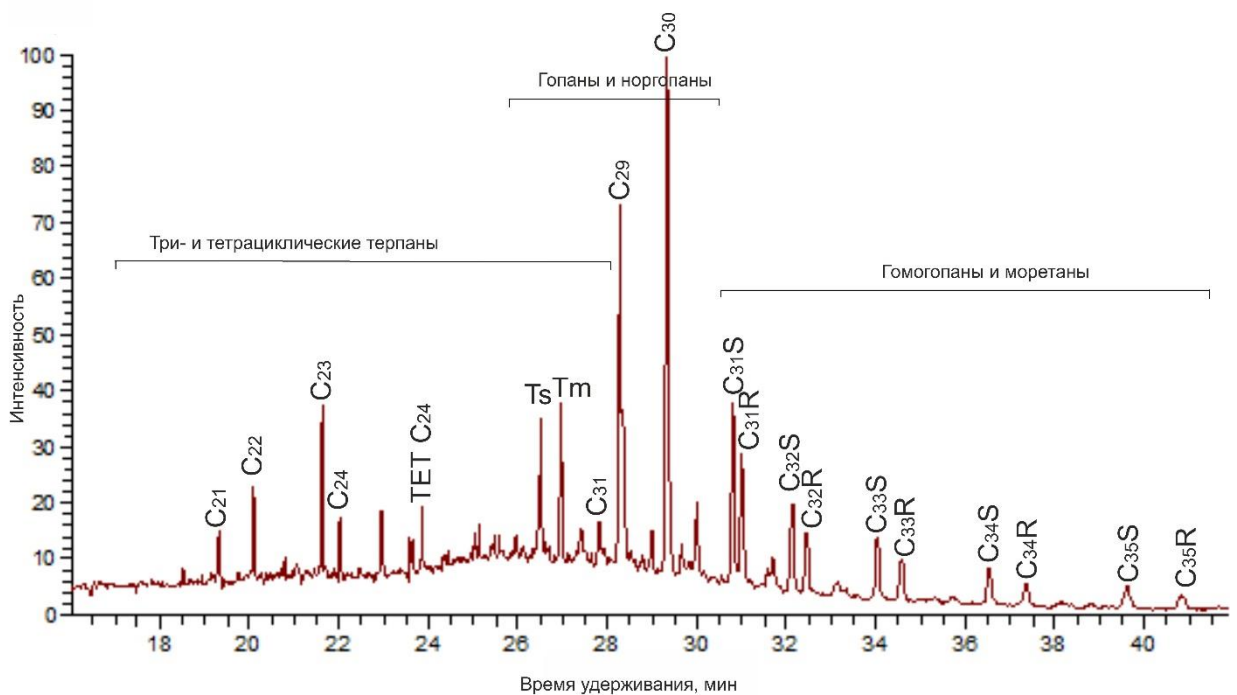


Рис.38. Фрагмент масс-хроматограммы терпановых углеводородов ($m/z=191$) насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца керна № 9

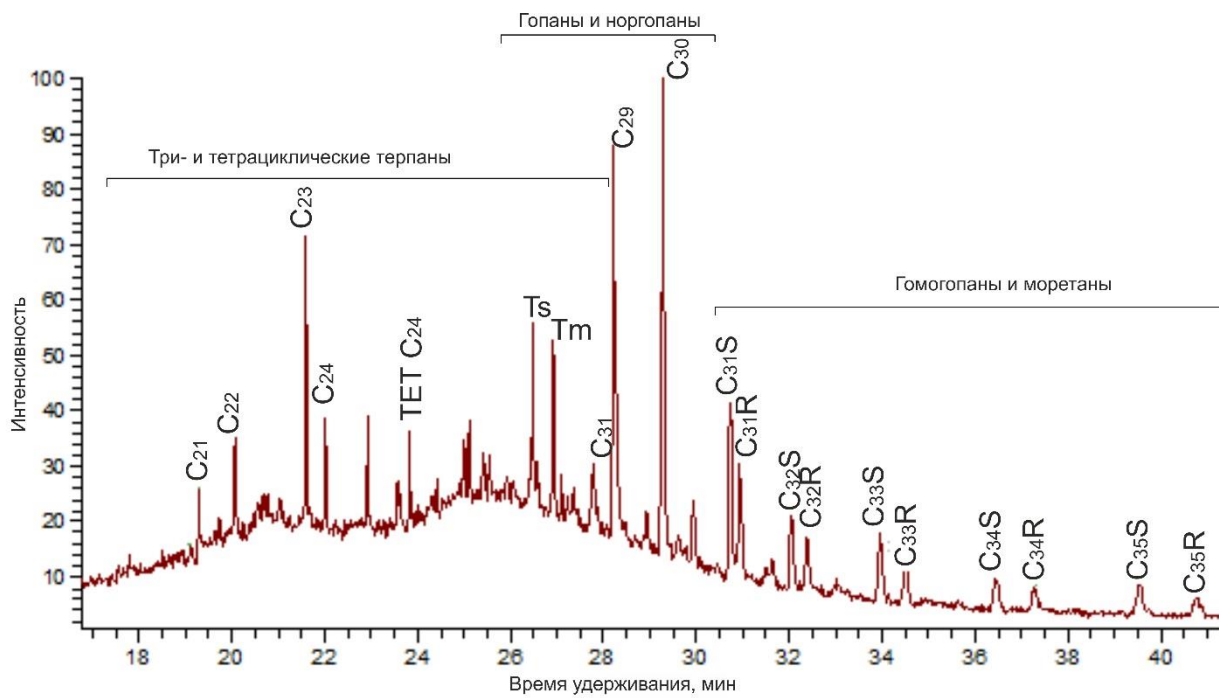


Рис.39. Фрагмент масс-хроматограммы терпановых углеводородов ($m/z=191$) насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца керна № 10

Приложение №5

Таблица №3. Распределение стеранов в насыщенной фракции битумоидов, экстрагированных из образцов, отобранных из интервала аномального разреза баженовской свиты

Таблица №3

№ образца	Глубина отбора, м	В % от суммы стеранов				C ₂₉ /C ₂₇	C ₂₉ /C ₂₈	В % на ΣC ₂₇ -C ₂₉		
		C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀			C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉
1	2797,4	55,5	20,1	20,0	4,40	0,36	1,00	58,1	21,0	20,9
2	2797,4	12,6	4,05	7,27	4,36	0,58	1,79	52,6	16,9	30,4
3	2801,9	24,3	6,66	16,7	1,48	0,69	2,51	50,9	13,9	35,1
4	2802,2	22,9	5,73	16,3	1,44	0,71	2,85	50,9	12,7	36,3
5	2802,3	16,4	4,09	13,7	2,45	0,83	3,36	48,0	11,9	40,0
6	2802,7	18,8	6,03	14,6	2,12	0,78	2,42	47,7	15,3	37,0
7	2805,3	16,8	3,92	13,5	0,74	0,80	3,43	49,2	11,4	39,3
8	2805,9	18,6	5,76	12,1	1,03	0,65	2,11	51,0	15,7	33,2
9	2850,1	43,9	24,7	36,7	4,41	0,84	1,48	41,6	23,5	34,8
10	2850,4	17,6	4,82	14,0	1,42	0,79	2,91	48,4	13,2	38,4

Таблица №3. Распределение терпанов в насыщенной фракции битумоидов, экстрагированных из образцов, отобранных из интервала аномального разреза баженовской свиты

Таблица №4

№ образца	Глубина отбора, м	В % на сумму терпанов								
		C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅
1	2797,4	20,2	0,49	19,7	25,1	18,2	7,88	4,43	2,46	1,48
2	2797,4	0,40	0,20	26,6	25,8	23,8	11,5	7,16	3,98	1,98
3	2801,9	8,60	0,23	26,5	26,5	19,5	9,30	5,12	2,79	1,40
4	2802,2	19,2	0,51	19,2	18,5	18,7	9,11	7,59	3,54	3,54
5	2802,3	10,2	0,43	17,4	27,6	22,1	9,36	6,81	3,40	2,55
6	2802,7	14,9	0,23	19,9	26,0	19,5	7,24	5,88	2,71	3,62
7	2805,3	11,5	0,48	21,0	22,0	26,8	9,57	4,78	2,87	0,96
8	2805,9	17,1	0,40	23,0	21,3	16,3	7,55	6,76	3,18	4,37
9	2850,1	14,5	0,01	24,7	26,6	16,4	7,45	5,10	3,14	1,96
10	2850,4	15,8	0,39	24,7	23,4	15,4	10,1	5,03	2,71	2,32

