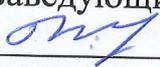


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ  
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ В ГЭК  
Заведующий кафедрой к.т.н., доцент  
 Г.Н. Шигабаева  
10 июля 2021 г.

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

магистерская диссертация

ГЕНЕРАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ГЕНЕЗИС ОРГАНИЧЕСКОГО  
ВЕЩЕСТВА-КЕРНОВОГО МАТЕРИАЛА НЕФТЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу  
студентка 2 курса  
очной формы обучения



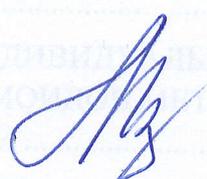
Носкова  
Анастасия  
Евгеньевна

Научный руководитель  
д.х.н., профессор



Кремлева  
Татьяна  
Анатольевна

Рецензент  
к.г.-м.н.,  
директор ООО «ЗапСибГЦ»



Зубков  
Михаил  
Юрьевич

Тюмень  
2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ .....	3
ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	6
1.1. СТАДИИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА.....	6
1.1.1. Диагенез .....	7
1.1.2. Катагенез .....	9
1.1.3. Метагенез и метаморфизм.....	10
1.2. БИОМАРКЕРЫ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕОБРАЗОВАНИЯ .....	11
1.3. ИССЛЕДОВАНИЯ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА.....	13
1.3.1. Пиролитический метод деструкции органического вещества .....	14
1.3.2. Методы извлечения и анализа битумоидов.....	17
1.3. НЕФТИ РАННЕЙ ГЕНЕРАЦИИ .....	20
1.4. КАТАГЕНЕТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КЕРОГЕНА.....	24
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	29
2.1. ОТБОР ОБРАЗЦОВ КЕРНОВОГО МАТЕРИАЛА.....	29
2.2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА .....	29
2.3. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	32
2.4. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА БИТУМОИДОВ .....	34
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	39
3.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ АНАЛИЗА.....	39
3.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	39
3.3. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО И УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БИТУМОИДОВ .....	43
3.4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БИТУМОИДОВ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ .....	44
3.5. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БИТУМОИДОВ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ .....	47
ВЫВОДЫ .....	54
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	55
ПРИЛОЖЕНИЕ 1-9.....	62

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

ОВ – органическое вещество

УВ – углеводороды

РОВ – рассеянное органическое вещество

ГЗН – главная зона нефтеобразования

Н.О. – нерастворимый остаток

ПИД – пламенно-ионизационный детектор

ГЖХ – газожидкостная хроматография

МСД – масс-спектрометрический детектор

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема истощения нефтяных ресурсов в последнее время становится все более актуальной. С каждым годом минерально-сырьевая база нефтегазодобывающих регионов России снижается, месторождения истощаются в связи с исчерпаемостью нефти, а также достижением пика её добычи. Поэтому, изучение состава и свойств нефти продуктивных отложений и их генезис является важным аспектом геохимических исследований и проводится с целью поиска и разведки залежей углеводородов.

В связи с этим, целью работы является изучение потенциальных нефтегенерационных способностей пород, отобранных в пределах одного из месторождений Сибири и геохимический анализ экстрагированных из них битумоидов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить массив литературных данных о методах анализа рассеянного органического вещества, основных типах органического вещества (ОВ) и его нефтегенерационных свойствах;
2. Ознакомиться с методами пробоподготовки образцов кернового материала к пиролитическим исследованиям, и подготовить к анализу необходимое количество образцов (около 70);
3. Провести пиролиз образцов керна и определить в них содержание  $C_{орг}$  (Система «Хроматэк.Кристалл.5000.2.» с испарителем пиролитическим).
4. Изучить групповой и индивидуальный состав битумоидов, экстрагированных образцов кернового материала, путем хроматографического разделения с последующим детектированием методом газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.
5. Проанализировать и обобщить полученные данные, сделать заключение о генерационном потенциале исследуемых пород, предполагаемом происхождении органического вещества и о возможных условиях генерации углеводородов.

Практическая значимость работы заключается в получении новых данных о групповом и углеводородном составах отложений, вскрытых одним из месторождений Сибири.

Результаты исследований могут быть использованы при оценке нефтегенерационных свойств отложений и прогнозе геологических запасов углеводородов, содержащихся в них.

Научно-исследовательская работа выполнена на базе ООО «Западно Сибирский Геологический Центр».

Для успешной подготовки и защиты выпускной квалификационной работы использовались средства и методы физической культуры и спорта с целью поддержания должного уровня физической подготовленности, обеспечивающую высокую умственную и физическую работоспособность. В режим рабочего дня включались различные формы организации занятий физической культурой (физкультпаузы, физкультминутки, занятия избранным видом спорта) с целью профилактики утомления, появления хронических заболеваний и нормализации деятельности различных систем организма. В рамках подготовки к защите выпускной квалификационной работы созданы и поддерживались безопасные условия жизнедеятельности, учитывающие возможность возникновения чрезвычайных ситуаций.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. СТАДИИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Процесс формирования осадочных пород является сложным и многостадийным, и носит ступенчатый характер: от образования исходного материала до образования плотной горной породы, а в дальнейшем и ее преобразования в условиях увеличения температур и давлений, когда сформированная горная порода погружается на глубину под действием геостатической нагрузки перекрывающих ее осадочных толщ, накопившихся позднее. Преобразование ОВ происходит параллельно с процессом превращения осадка в горную породу, т.е. в преобразовании органических и неорганических материалов наблюдается определенная связь [1].

Физико-химическую трансформацию органического вещества, контролируют факторы, приводящие к изменениям в составе твердой неорганической фазы и поровых вод в осадках: биологическая активность на ранней стадии, а позднее температура и давление. На разных этапах эволюции осадка происходит взаимодействие между его органической и неорганической составляющими. Природа ОВ и его концентрация способны влиять на направление изменений минеральной фазы сразу же за осадением [2]. Со своей стороны, минеральный состав и особенности текстуры породы могут в той или иной мере определять состав и распределение жидкой органической фазы в недрах [3].

Схема эволюции органического вещества с момента отложения и до начала метаморфизма представлена на рисунке 1.

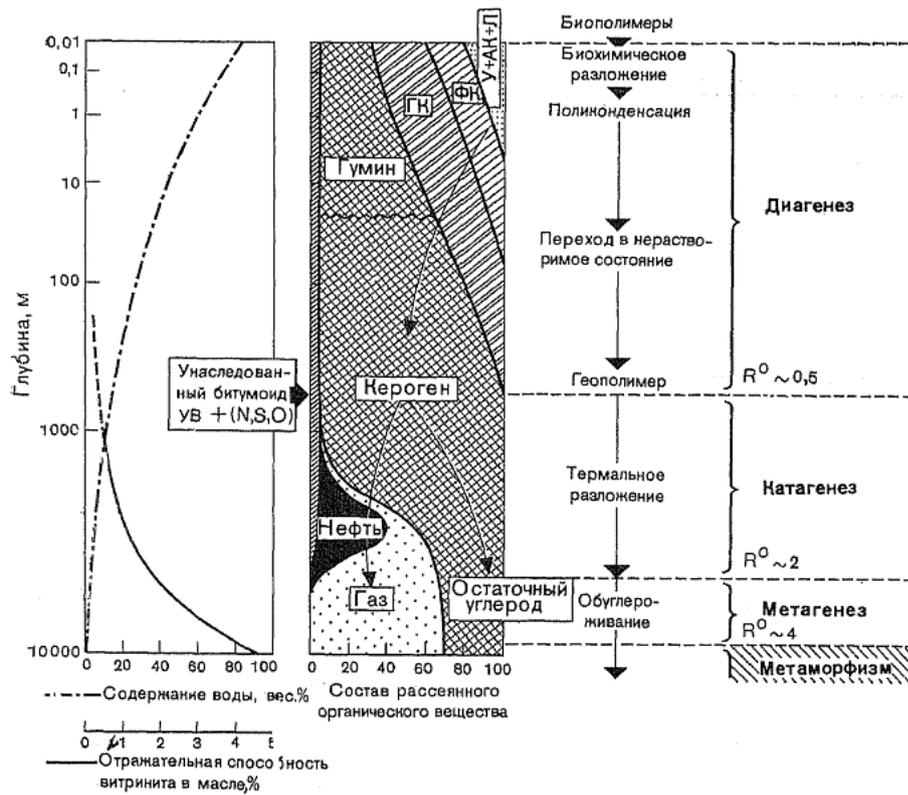


Рис.1. Общая схема преобразования органического вещества с момента отложения и до начала метаморфизма.

### 1.1.1. Диагенез

Осадки, отложившиеся в субаквальных обстановках, имеют в своем составе большое количество воды (пористость глинистого ила, находящегося на глубине 5 см от поверхности дна, достигает около 80%, т.е. вода составляет 60% общего веса осадка), минеральную часть, отмерший органический материал, а также многочисленные живые организмы. Появление аналогичной смеси вызвано наложением различных седиментационных процессов и взаимодействием компонентов самого разного генезиса; такая смесь неравновесная и, вследствие этого, не отличается стабильностью, даже в отсутствие в ней микроорганизмов [2].

Под понятием «диагенез» подразумевают процесс, при котором система приближается к равновесной в условиях неглубокого захоронения, и который обычно приводит к консолидации осадка. Интервал глубин, где происходит этот процесс, составляет первые сотни метров, и может достигать 200 м. В

интервале глубин, отвечающем диагенезу, температура и давление возрастают в незначительной степени и трансформации протекают в мягких термодинамических условиях.

Одним из основных участников преобразования ОВ в раннем диагенезе является микробная активность. Аэробные микроорганизмы, живущие в самом верхнем слое осадков, усваивают свободный кислород. В то же время анаэробы, для получения необходимого им кислорода, восстанавливают сульфаты. В процессе разложения органического вещества выделяется значительное количество энергии, при этом само вещество разлагается до углекислого газа, аммония и воды. В песках обычно происходит полное превращение органики, в илах – частичное. Одновременно фиксируется резкое падение окислительно-восстановительного потенциала  $Eh$  и незначительное повышение  $pH$ . Некоторые твердые компоненты осадка, например, органогенно-детритусовые формы карбоната кальция и оксида кремния, растворяются, достигая насыщения и переосаждения вместе с аутигенными минералами, такими как сульфиды железа, меди, цинка и свинца, сидерит и др.

В органическом веществе, заключенном в осадке, также наблюдаются изменения, приближающие его к состоянию равновесия. Первичные биополимеры (белки, углеводы) разрушаются микробами уже на стадии осаднения и раннего диагенеза. А их компоненты затем со временем включаются в новые поликонденсированные структуры (геополимеры), являющиеся предшественниками керогена. Если возникает значительное накопление остатков высших растений, сравнимое с поступлением минерального вещества, то образуется торф, а позже бурые угли. Важным углеводородом, образующимся при диагенезе, является метан. Вместе с тем в диагенезе за счет ОВ в течение более поздних стадий продуцируются углекислый газ, вода и некоторое количество высокомолекулярных соединений с гетероатомами [2].

Считается, что диагенез осажженного ОВ завершается в диапазоне глубин, для которого характерно снижение количества извлекаемых гуминовых

кислот до минимального уровня и удаление большей части карбоксильных групп. Последнее совпадает с границей между бурыми и каменными углями согласно классификации марок углей, приведенной в *International Handbook of Coal Petrology*, 1971. Этой границе отвечает отражательная способность витринита 0,5%.

Количественно описать процесс разрушения органического вещества с образованием низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений можно, основываясь на кинетике химических реакций по принципу деполимеризации макромолекулы керогена [4].

### 1.1.2. Катагенез

Последовательное накопление осадков в бассейнах, испытывающих прогибание, приводит к отложению и захоронению в недрах, где они находятся под нагрузкой толщи пород в несколько километров мощностью, где существуют более высокие температуры и давления. Тектонические процессы также могут содействовать этому. Для обозначения этой стадии литогенеза используют понятие катагенез, которое было предложено Н.Б. Вассоевичем [5], и в последствии употреблялся Н.М. Страховым [3]. В процессе катагенеза температура может изменяться в пределах от 50 до 150°C, а геостатическое давление, обусловленное нагрузкой вышележащих осадков, от 300 до 1000–1500 бар. Такое нарастание температур и давлений вновь делает систему неравновесной, что в последствие приводит к новым изменениям.

Состав и структура минеральных фаз сохраняется, некоторые преобразования затрагивают, прежде всего, глинистую фракцию. По мнению авторов Б. Тиссо и Д. Вельте, основным типом неорганических изменений все так же остается уплотнение пород: продолжает выделяться вода, уменьшается пористость и проницаемость, соленость поровых вод возрастает и может приблизиться к уровню насыщения [2].

Органическое вещество подвергается значительным изменениям: в процессе последовательной эволюции органического вещества продуцируется

сначала нефть, затем на более поздней стадии «жирный газ» и конденсат. При этом породы, имеющие в своем составе ОВ в концентрированном состоянии, проходят через различные стадии преобразования, обозначаемые марками углей, а также продуцируют углеводороды (УВ), в основном метан.

О завершении стадии катагенеза свидетельствует полное исчезновение из керогена алифатических УВ и начавшееся упорядочение основных слагаемых керогена. Такое упорядочение отвечает отражательной способности витринита около 2,0%, что по разным классификациям угля означает переход к антрацитам [6].

На основании того, что изменения в составе органического материала являются коренными, а дальнейшее преобразование сопровождается лишь генерацией ограниченного количества метана, а не нефти, то этот уровень, по всей видимости, отражает некий естественный рубеж. Поэтому предлагается провести здесь дополнительную границу, отвечающую завершению катагенеза, и назвать последующую стадию метагенезом.

### **1.1.3. Метагенез и метаморфизм**

Заключительной стадией эволюции осадочных образований является метаморфизм, который проявляется в глубоких прогибах и геосинклинальных зонах. На этой стадии температура и давление становятся очень высокими, а породы испытывают гидротермальное воздействие, а в ряде случаев и воздействия магматических процессов. Однако с позиций нефтяной геологии определенный интерес представляет лишь стадия, предшествующая метаморфизму, которая описывалась по-разному и обозначалась как ранний метаморфизм, эпиметаморфизм и т. д. Поскольку здесь речь идет об органических составляющих породы, эту предшествующую метаморфизму стадию называют метагенезом ОВ [2].

В описываемых ранее условиях многие минералы претерпевают серьезную трансформацию, так, например, глинистые минералы теряют межслоевую воду и достигают более высокой степени окристаллизованности, в

то время как окислы железа, содержащие структурированную воду (гётит), переходят в безводные окислы (гематит). Под действием давления происходит значительное растворение и перекристаллизация, например, образование кварцита, что может привести к исчезновению первичных текстурных признаков пород. Перекристаллизация попадает в такие температурные условия, которые ведут к метазенезу ОБ.

Так в условиях полного метаморфизма получают развитие породы зеленосланцевой и амфиболитовой фаций. Уголь же трансформируется в метаантрацит, отражательная способность которого превышает 4%, а компоненты остаточного керогена претерпевают графитизацию [2].

## **1.2. БИОМАРКЕРЫ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕОБРАЗОВАНИЯ**

На стадии диагенеза в ОБ молодых отложений выделяются две основные фракции, совершенно неравнозначные по количеству. Это *кероген*, составляющий основную массу ОБ, и *свободные соединения* липидной природы, включающие УВ и родственные им вещества. Последние синтезировались в живых организмах, и попали в осадки, не претерпев никаких изменений или лишь немного измененными. Соединения со своеобразным строением и относительно высоким молекулярным весом принято рассматривать в качестве реликтовых молекул – молекул-биомаркеров (или хемофоссилий) [7].

Развитие органической геохимии за последнее время во многом обязано внедрению новых аналитических и физико-химических методов исследования, позволяющих разделить и идентифицировать индивидуальные соединения в сложных смесях органических веществ.

Состав и строение молекул-биомаркеров в основном интенсивно изучается последние два десятилетия в связи с всё большим внедрением методов в разведочную нефтяную геологию, где эти методы используются для:

- 1) определения состава и основных типов ископаемого органического вещества предполагаемых материнских отложений;
- 2) определения «степени зрелости» (катагенетической преобразованности) органического вещества и продуктов генерации;
- 3) определения степени биодеградации нефтей в зоне гипергенеза и др.

Источниками молекул-биомаркеров являются в основном, липидные составляющие биоорганических молекул. Основными природными органическими веществами, играющими важную роль в образовании углеводородов нефтей, являются водоросли, бактерии, фито- и зоопланктон, а также высшие растения [2].

Многие углеводороды и родственные им органические соединения, обнаруженные в нефтях и битумоидах ОВ, унаследовали структуру молекул липидов и других биополимеров живого вещества, в то время как промежуточные продукты их превращений наблюдаются в ОВ современных осадков. К молекулам-биомаркерам относятся такие УВ, как n-алканы, изопреноидные соединения (фитан, пристан и другие), и насыщенные УВ (стераны и терпаны) [8].

УВ-биомаркеры дают информацию об исходном материнском веществе нефти, и их идентификация является совершенным инструментом в поиске корреляции в системах нефть-нефть, нефть-рассеянное ОВ-материнская порода [9].

На практике для изучения биомаркеров в органическом веществе пород из образцов керна извлекаются битумоиды методом холодной экстракции хлороформом [10]. Затем исследуется групповой состав полученных битумоидов. Более детально изучается ОВ в породах на молекулярном уровне с помощью методов газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. В отделенной насыщенной фракции битумоидов изучается состав и распределение УВ-биомаркеров (нормальные алканы, изопреноиды, стераны и терпаны), аналогично в составе ароматической фракции исследуется наличие и распределение фенантронов, метилфенантронов, моно- и

триароматических стероидов и серосодержащих соединений (дибензотиофенов и метилдибензотиофенов) [11].

### **1.3. ИССЛЕДОВАНИЯ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА**

Основным источником углеводородов в недрах является рассеянное органическое вещество (РОВ) осадочных пород. В связи с этим в геохимических исследованиях нефтегазоносных бассейнов именно РОВ является главным объектом изучения, а наибольшая часть методик нацелена на извлечение РОВ из пород и изучение его компонентного состава. При этом полученные данные позволяют выяснить характер исходного ОВ, его происхождение в процессе диагенеза и катагенеза вмещающих отложений. Также дают информацию о современном состоянии РОВ осадочного бассейна и о степени его катагенетической преобразованности (зрелости) [12].

Рассеянное органическое вещество в осадочных породах представлено в двух основных формах – растворимое в органических растворителях (битумоид) и нерастворимое (кероген). Очевидно, что эта классификация основана на способе извлечения ОВ из осадочных пород, и осуществляется с помощью аппарата Сокслета, позволяющего наиболее полно извлекать ОВ, растворяя его в растворителе.

Одной из основных задач в геохимии осадочных пород является определение количественного содержания компонентов пород, а также присутствующих в породе примесей [13].

Для исследования геохимии осадочных пород применяют перспективные физические и физико-химические методы, такие как потенциометрия, кулонометрия, пламенная фотометрия [14], полярография, хроматография (жидкостно-адсорбционная, газовая) и другие, а также их возможные сочетания. Наряду с этим большую популярность приобретают эмиссионный спектральный [15], лазерный, активационный анализ и атомно-адсорбционная спектроскопия [16].

Получить наиболее важную информацию о количестве и характере РОВ позволяют экспресс-методы. Наиболее важным из которых является пиролитический метод с количественным определением продуктов пиролиза [17].

### **1.3.1. Пиролитический метод деструкции органического вещества**

Характеристика ОВ является важным параметром при оценке генерационного потенциала осадочных пород. Под генерационным потенциалом подразумевают количество углеводородов, которое образуется из рассеянного в породе ОВ в течение всего литогенеза или на его стадии.

Существует множество методов и способов количественной оценки генерации нефти и газа, которые основаны на принципиально разных методологических подходах. Так в последнее время в органической геохимии пиролиз стал важнейшим методом исследования горных пород. Он применяется для диагностики нефтематеринских отложений, в частности для определения нефтегенерационного потенциала и степени зрелости ОВ, а также для выявления эффекта миграции углеводородов и прогноза продуктивности разреза скважин [18].

Пиролиз в варианте «Rock-Eval» пользуется большой популярностью среди других методов, поскольку получаемые аналитические результаты позволяют обеспечить быстрый, простой и экономически эффективный способ оценки горных пород [19]. Первый анализатор «Rock-Eval» был разработан во Французском институте нефти под руководством известного геохимика Дж. Эспиталье [20]. Схема пиролизатора «Rock-Eval» представлена на рисунке 2.

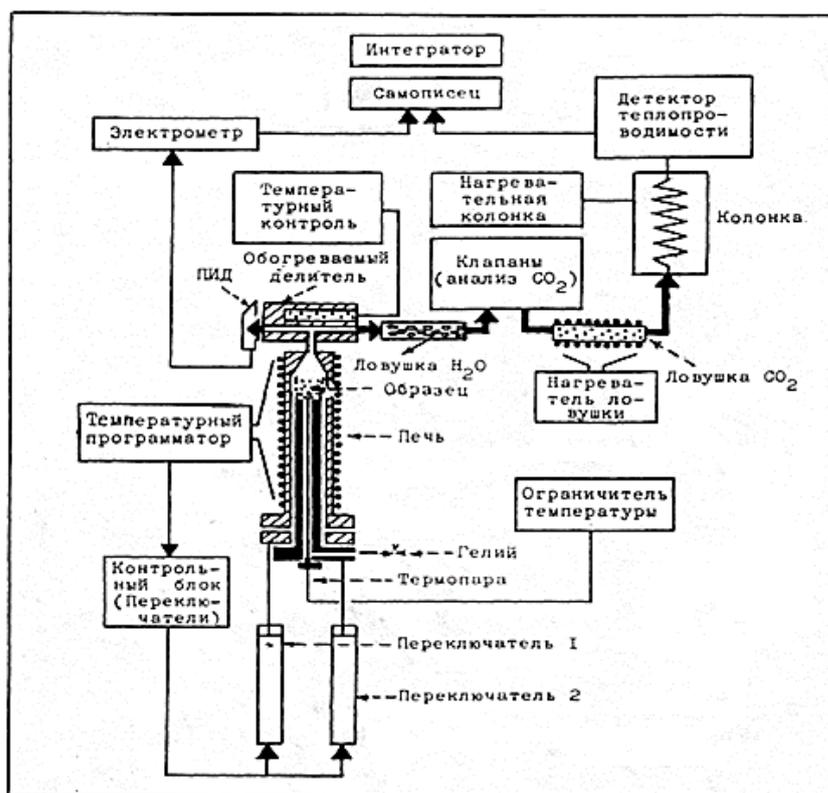


Рис.2. Схема прибора, применяемого для пиролиза по методу «Rock-Eval».

Этот метод в сочетании с программированным нагревом и пламенно-ионизационным детектором (ПИД) для регистрации суммарного количества углеводородных продуктов пиролиза основан на десорбции углеводорода с поверхности твердого тела при увеличении температуры, согласно температурам кипения единичных углеводородных соединений, которые находятся в исследуемой смеси. Поскольку ископаемое ОВ содержит два основных компонента – растворимую в органических растворителях битумоидную составляющую и нерастворимую часть – кероген, то при постоянном увеличении температуры образца осадочной породы в токе инертного газа проявляются два пика выделения УВ: низкотемпературного  $S_1$  в интервале температур от комнатной до  $300\text{--}350^\circ\text{C}$ , и высокотемпературного  $S_2$  в интервале  $350\text{--}600^\circ\text{C}$ . Первый пик отвечает десорбции свободных и адсорбированных углеводородов, уже присутствующих в породе и/или превращению исходного ОВ в битум, а второй – соединениям, которые

образовались в процессе деструкции образовавшегося на первой температурной задержке битума [21].

В процессе пиролиза происходит нагревание образца в изотермическом режиме при  $300^{\circ}\text{C}$  в течение 3 мин, вследствие которого из образца выделяются газообразные и жидкие УВ (пик  $S_1$ ), последующий нагрев в диапазоне температур  $300\text{--}650^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $30^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  приводит к выделению углеводородов, которые образуются при крекинге битума и гетероциклических соединений (пик  $S_2$ ).

Описывая процессы, которые происходят в породе во время пиролиза, следует отметить, что минеральная матрица породы также может преобразовываться и даже оказывать влияние на результаты. Если в породе присутствуют карбонаты, они тоже разлагаются с выделением углекислого газа, но при более высокой температуре –  $450\text{--}600^{\circ}\text{C}$ .

Сумма  $S_1$  и  $S_2$  является количественной оценкой суммарного генетического потенциала нефтематеринских отложений. Тиссо Б., Вельте Д. предлагали классифицировать материнские породы по величине генетического потенциала:

- 1) менее 2 мг/г (менее 0,2% вес.) – нефтематеринская порода, обладающая небольшим генетическим потенциалом;
- 2) от 2 до 6 мг/г (0,2–0,6% вес.) – материнская порода с умеренным генетическим потенциалом;
- 3) более 6 мг/г (более 0,6% вес.) – материнская порода с высоким генетическим потенциалом [2].

Тип керогена и его качество характеризуются двумя параметрами: водородным индексом HI (hydrogen index – отношение количества УВ, составляющих пик  $S_2$  к содержанию  $C_{\text{орг}}$  в образце (мг УВ/г  $C_{\text{орг}}$ )) и кислородным индексом OI (oxygen index – отношение количества  $\text{CO}_2$  (пик  $S_3$ ) к  $C_{\text{орг}}$  (мг  $\text{CO}_2/\text{г } C_{\text{орг}}$ )), показывающим степень окисленности. Эти индексы независят от количества ОВ и в значительной степени связаны с элементным

составом керогена [22]. Единицей измерения продуктов пиролиза является мг/г породы.

$T_{\max}$  – температура, при которой наблюдается максимальный выход УВ в составе пика  $S_2$ . Обычно этот параметр линейно связан с отражательной способностью витринита и используется для оценки степени термической зрелости породы:

- 1)  $T_{\max} < 430^{\circ}\text{C}$  – зона незрелого керогена;
- 2)  $430^{\circ}\text{C} < T_{\max} < 465^{\circ}\text{C}$  – основная зона нефтеобразования, нефтяное окно;
- 3)  $T_{\max} > 465^{\circ}\text{C}$  – главная зона газообразования, газовое окно.

Для нефтегазонасыщенного коллектора характерны высокие значения  $S_1$ , а для нефтегазоматеринских пород характерны высокие значения  $S_2$ .

Так как значения  $HI$  исходных пород снижаются с увеличением термической зрелости за счет генерации УВ, пути изменения водородного индекса с  $T_{\max}$  были использованы для измерения качества (типа ОВ) исходных пород. Водородный индекс в основном характеризует интенсивность генерации УВ исходной породы на данный момент, а  $T_{\max}$  характеризует степень катагенетического преобразования ОВ. Связь между  $HI$  и  $T_{\max}$  также показывает кинетическое поведение исходных пород, что часто выражается как коэффициент превращения углеводородов [23].

Исследование скоростей преобразования ОВ в УВ позволяет получить количественные показатели генерации нефти и газа. При этом более тяжелые компоненты нефти обычно образуются первыми, а затем под воздействием температуры в ГЗН делятся на более легкие компоненты [24].

### **1.3.2. Методы извлечения и анализа битумоидов**

Извлечение битумоидов из породы осуществляется различными способами, в основе которых лежит применение аппаратов различной конструкции. Особенно часто на практике используется аппарат Сокслета, в котором осуществляется «холодная» экстракция с использованием центрифуги

[25]. После извлечения битумоидов изучается их групповой и индивидуальный составы.

Преобладающим компонентом группового состава битумоидов современных осадков являются асфальтены, смолы (бензольные и спирто-бензольные), а также масла. Исходя из этого, исследования группового состава подразумевает отделение этих компонентов друг от друга. Результатом группового анализа является получение сведений об относительных концентрациях в составе исследованных проб (в % на сумму), а также сами группы веществ, которые в дальнейшем исследуют соответствующими физико-химическими методами. Такие группы веществ имеют достаточно сильное различие. Масла представляют собой жидкие и полужидкие углеводороды, бензольные смолы – полужидкие, вязкие, имеют окраску от светло-желтой до красновато-коричневой. Фракции, состоящие из спирто-бензольных смол достаточно твердые, от коричневого до коричневого-черного цвета. Фракции асфальтовых компонентов – твердые, имеющие темно-коричневую или черную окраску [26].

Групповой состав битумоидов по сравнению с нефтями имеет отличительные параметры. В битумоидах, как правило, значительно выше концентрация гетероатомных соединений (смолы и асфальтены) по сравнению с нефтями, в составе которых преобладают УВ группы. В битумоидах углеводородов содержится менее 50%, причем УВ больше в мигрировавших битумоидах [27–29]. В битумоидах, образованных за счет аквагенного ОВ, по сравнению с террагенным, в основном, выше концентрация смол и асфальтенов, и соответственно, меньше масел (УВ фракций). В окисленном террагенном ОВ и в генетически связанных с ним нефтях, по сравнению с аквагенным ОВ, меньше бензольных смол, но больше спирто-бензольных смол и асфальтеновых компонентов.

Определение группового и индивидуального состава битумоидов проводят по методике, позволяющей корректно сравнивать эти характеристики в соответствии с рисунком 3 [26].



Рис.3. Последовательность анализа битумоидов.

Групповой состав проб исследуют с помощью элюентной жидкостно-адсорбционной хроматографии [30,31]. В основе процесса лежит различная сорбируемость компонентов смеси, которая зависит от химического состава и строения. В данном методе неподвижной фазой (сорбентом) является твердая фаза (например, силикагель), а подвижной (элюентом) – жидкость. Хроматографическое разделение проводят, пропуская пробу через адсорбционную колонку, заполненную адсорбентом. Полученные продукты адсорбции отделяют с использованием жидкостей, которые обладают большей поверхностной активностью, чем адсорбирующее вещество [32].

Для исследования состава сложных смесей органических соединений применяют газожидкостную хроматографию (ГЖХ) и хромато-масс-спектрометрию [33]. Н-алканы и ациклические изопрены являются основными группами УВ, которые позволяет идентифицировать газожидкостная хроматография. ГЖХ позволяет с достаточной быстротой выполнить анализ, является надежным методом с возможностью работы с малыми количествами проб [34].

### **1.3. НЕФТИ РАННЕЙ ГЕНЕРАЦИИ**

Проблема происхождения скоплений тяжелых высоковязких нефтей, встречающихся на глубине от двух до трех километров и выше, и имеющих в своем составе высокое содержание асфальто-смолистых компонентов, является спорной и до сих пор однозначно не решенной. Такие скопления УВ представлены двумя различными генетическими группами: незрелыми и биодegradированными [35]. Понятие «незрелые» нефти распространено достаточно давно и в последнее время более часто упоминается в литературе. Такие нефти именуются также раннекатагенетическими нефтями и газами ранней генерации [36–39].

Незрелые нефти являются тяжелыми, высокоциклическими, обогащенные высокомолекулярными и гетероатомными соединениями скоплениями

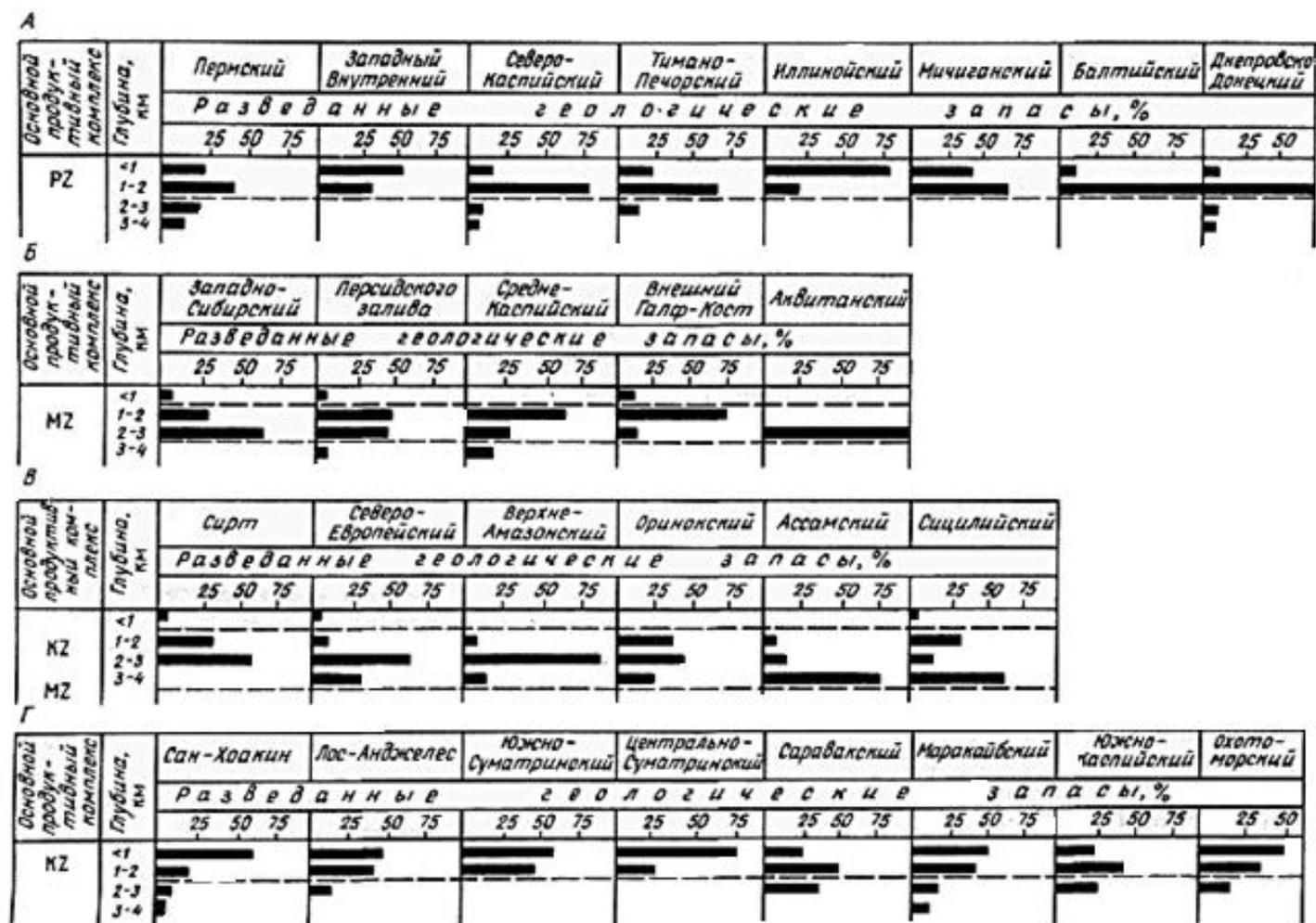
флюидов. Для таких нефтей характерно отсутствие низкомолекулярных нормальных алканов, наличие цикланов с длинными цепями, а также низкая степень ароматичности.

Углеводородный состав нефтей ранней генерации содержит информацию исходного ОВ, обогащен УВ-биомаркерами, а также связан с условиями захоронения органики (морские, континентальные) и их особенностями (типами). В результате процессов разрушения нефти биodeградируют, также перестраивается и размывается их генетический код, который обусловлен исходной биомассой. Количество биомаркеров уменьшается вплоть до полного исчезновения. Поэтому генетическая диагностика первичных (непреобразованных) и вторичных (биodeградированных) нафтидов, залегающих в сходных геологических условиях, которые имеют часто близкие физико-химические свойства и даже единый химический тип, представляет научную и практически значимую задачу в геологии [40].

Наиболее достоверную информацию о степени зрелости нефтей можно получить на основе молекулярных соотношений биомаркеров – стерановых и гопановых углеводородов. А. Маккензи, В. Зеферт, Ал.А. Петров [37] предложили для этого использовать различные коэффициенты, основанные на соотношении изомеров, как имеющих стереохимию биологических соединений, так и новообразованных. Как показали раннее проведенные исследования, преобладание неглубоких залежей свойственно далеко не всем нефтегазоносным бассейнам. В.Ф. Раабен [41], анализируя размещение запасов нефти по разрезу в различных регионах мира, пришел к выводу, что большая часть их расположена до глубины выше 2 км в двух типах бассейнов:

А) сформировавшихся в конце палеозоя, где отложения являются основным продуктивным горизонтом;

Б) связанных с межгорными кайнозойскими впадинами молодых складчатых зон (рис.4).



Примечание: А, Б, В – регионы с преимущественной седиментацией и продуктивностью: палеозойской, мезозойской, кайнозойской,

Г – межгорные патины молодых складчатых зон (кайнозой).

Рис.4. Размещение запасов нефти по глубинам в регионах различного типа.

На примере многочисленных нефтегазоносных бассейнов мира различными исследователями показано, что подавляющая часть нефти генерируется ОВ в верхнем мезокатагенезе в интервале разреза, называемым главной зоной нефтеобразования (ГЗН) или «нефтяное окно». Эти представления основательно вошли в теоретическую и практическую часть нефтяной геологии, и нахождение нефти выше ГЗН объяснялось миграционными процессами не на основе отсутствия корреляционных связей УВ нефти и ОВ вмещающих пород, а исключительно по причине своей приуроченности к катагенетически незрелым породам.

Ранняя генерация УВ флюидов подтверждается многими исследователями, вопрос лишь в доле их участия при формировании скоплений нефти, в возможности образования ими собственных скоплений. Дж. Хант считал, что: «9% мировых запасов жидких УВ, 7% УВ-газа и 40% асфальта сформировались в диагенезе». Такие залежи найдены в бассейнах разного типа, образование их доказывается геохимическими показателями нефтей и ОВ, а также общей геологической ситуацией.

Характерной особенностью незрелых нефтей является высокое содержание отдельных индивидуальных УВ-биомаркеров (олеанана, моретана, гаммацерана), низкие значения отношений величин УВ-биомаркеров термической зрелости ( $20S/20(S+R)$ ,  $22S/22(S+R)$ , диастераны/регулярные стераны), и преобладание среди ароматико-сернистых соединений бензотиофенов над дибензотиофенами. Для незрелых скоплений по сравнению со зрелыми флюидами, характерны более высокие значения отношений пристана  $Pg/n-C_{17}$  и фитана  $Ph/n-C_{18}$  [42].

Незрелые нефти описаны Р. Сноуденом, Т. Поуэллом [43] в краевых канадских бассейнах – Боффорта, Маккензи. Эти нефти образовывались в третичных бассейнах наземным ОВ, имеющим невысокий уровень катагенетической преобразованности (отражательная способность витринита около 0,4–0,6%).

Нефти ранней генерации широко распространены в кайнозойских бассейнах Калифорнии (Сан-Хоакин, Вентура, Санта-Барбара), они приурочены к глинисто-кремнистой формации монтерей. Эти нефти тяжелые, богатые серой и биомаркерами. Незрелые нефти калифорнийских бассейнов обнаружены на разных глубинах (от 600 до 2850 м), но во всех случаях они связаны с нефтематеринскими породами недостаточного уровня зрелости.

Основным источником кремнезема и ОВ в кремнистых толщах Калифорнии, Сахалина и Камчатки, как и в современных осадках, являлись диатомовые и желто-зеленые водоросли, характеризующиеся повышенным содержанием липидов (5–38%). Главной особенностью этих водорослей является жировой обмен, т. е. возможность накапливать липиды в качестве запасных веществ. Накопление липидов в больших количествах осуществляется, вероятно, в очень специфических условиях и в исключительных случаях. Следующим по значимости поставщиком исходного ОВ в осадок являлись бактерии, также характеризующиеся повышенным содержанием липидов. ОВ в виде нитевидных покровов (бактериальные маты) было установлено в формации монтерей при помощи сканирующего электронного микроскопа [44]. По данным пиролиза, оно характеризуется довольно высоким кислородным индексом ОI.

#### **1.4. КАТАГЕНЕТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КЕРОГЕНА**

Напомним, что под понятием «кероген» понимают нерастворимую в органических растворителях часть ОВ осадочных пород [45]. Известно, что основными элементами, формирующими кероген, являются углерод, водород, кислород, азот и сера. Успенский и Вассоевич в своих ранних трудах подметили, что подобно углю с ростом степени катагенетической превращенности кероген обогащается углеродом и теряет гетероэлементы [46].

Для того чтобы оценить количество сформированных нефтегазоматеринской породой углеводородов, необходимо выяснить тип и количество ОВ, а также степень реализации генерационного потенциала. Для реализации перечисленных задач применяется метод пиролиза и хромато-масс-спектрометрия [47].

Впервые классифицировать кероген предложили в СССР В.А. Успенский и др., в Европе – Д. Ван-Кревелен. За рубежом, а в последнее время и в России широко используется классификация типов керогена по структурно-групповому признаку Б. Тиссо и Д. Вельте [2]. Авторы предлагают выделять три типа ОВ. На диаграмме Ван-Кревелена они характеризуются соответствующими кривыми (рис. 5).

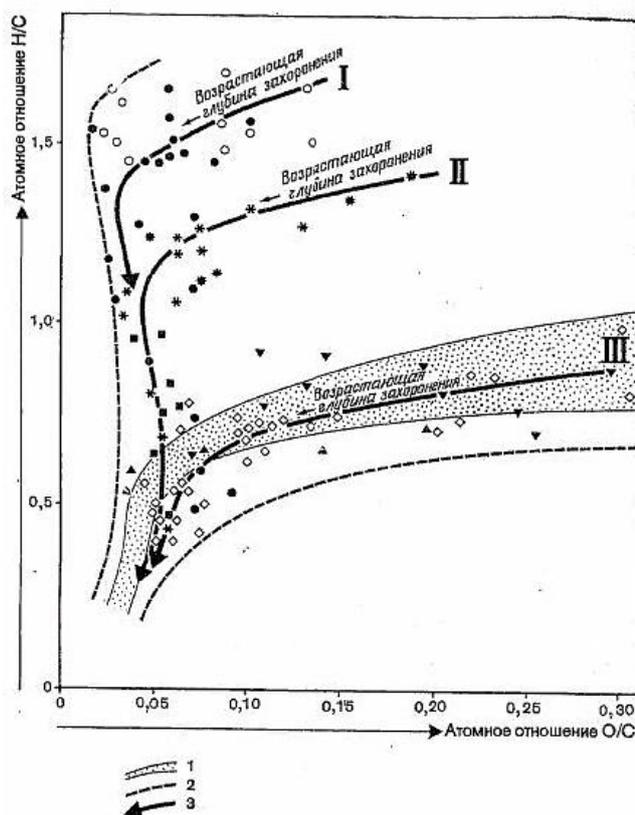


Рис.5. Основные типы ОВ (I, II, III) и их эволюционные кривые: 1 – основная тенденция изменения состава гумусовых углей; 2 – границы поля, отвечающие различным типам ОВ; 3 – эволюционные кривые основных типов ОВ [2].

*Органическое вещество I типа* представляет собой ОВ с высоким атомным соотношением Н/С (около 1,5 и более) и низким значением

соотношения O/C (в основном, меньше 0,1), и состоит в значительной части из липидного материала. При пиролизе продуцирует широкую гамму летучих компонентов и наибольшее количество нефти по сравнению с другими типами ОВ. ОВ I типа и горючие сланцы, основу которых оно составляет, выделяют молекулы азотистых, сернистых и кислородсодержащих соединений. Они не имеют готовой нефти и выделяют в незначительных количествах битумоиды и газообразные углеводороды [48].

*Органическое вещество II типа* имеет химический состав, в котором отношение H/C относительно высоко (1,5–1,0), а значение O/C – низкое (0,1–0,2). В основном такой тип характерен для морских осадков, содержащих автохтонное органическое вещество – производное смеси остатков фитопланктона, зоопланктона и микроорганизмов (бактерий), накапливавшееся в восстановительной обстановке. При пиролизе ОВ II типа дает меньший выход продуктов, чем ОВ I типа. Несмотря на это они представлены нефтью и газом, и составляют около 60% от всего ОВ [48]. Наиболее ярким представителем керогена типа – II является захороненное органическое вещество баженовской свиты Западной Сибири [49].

Органическое вещество типа I и II относится к аквагенному типу, он распространен в морских и некоторых озерных осадках (сланцы Green River в Северной Америке [50], тогурская свита в Западной Сибири [51] и др.).

*Органическое вещество III типа* имеет сравнительно низкие соотношения значений H/C (менее 1,0) и высокие значения атомного отношения O/C, достигающие 0,2–0,3. Строение его молекул напоминает строение молекул ОВ – II, но он не имеет в своем составе сложноэфирных группы. При пиролизе выделяет очень мало нефтепродуктов и, несравненно, больше газа. ОВ III типа относится к террагенному типу и преобладает в основном в континентальных (озерно-болотных, болотных) и прибрежно-морских фациях, и обязан своим образованием наземной растительности, в первую очередь, основным по массе ее компонентам – целлюлозе и лигнину [46].

Искусственная эволюция исходного органического вещества при пиролизе обнаруживает их интересные особенности. Все они разлагаются, последовательно выделяют продукты пиролиза, процесс протекает в интервале температур до 500–600°C, но присутствуют и некоторые особенности. Так, органическое вещество I и II типа выделяют эстеры – ферменты, содержащиеся в животных и микроорганизмах, а органическое вещество III типа их не выделяет совсем.

Сходство некоторых свойств ОВ I и II типа подкрепляет имеющееся за ними общее название «сапропелиты» в отличие от «гумолитов», соответствующих органическому веществу III типа. Исследования, проводимые учеными, показали, что ОВ типа III имеет специфические ядерно-геохимические особенности. Именно они ответственны за механизм формирования и эмиграции жидких и газообразных углеводородов [48].

В настоящее время на практике для определения типа ОВ, и в некоторой степени его термической зрелости, используют модифицированные диаграммы Ван – Кревелена (рис.6).

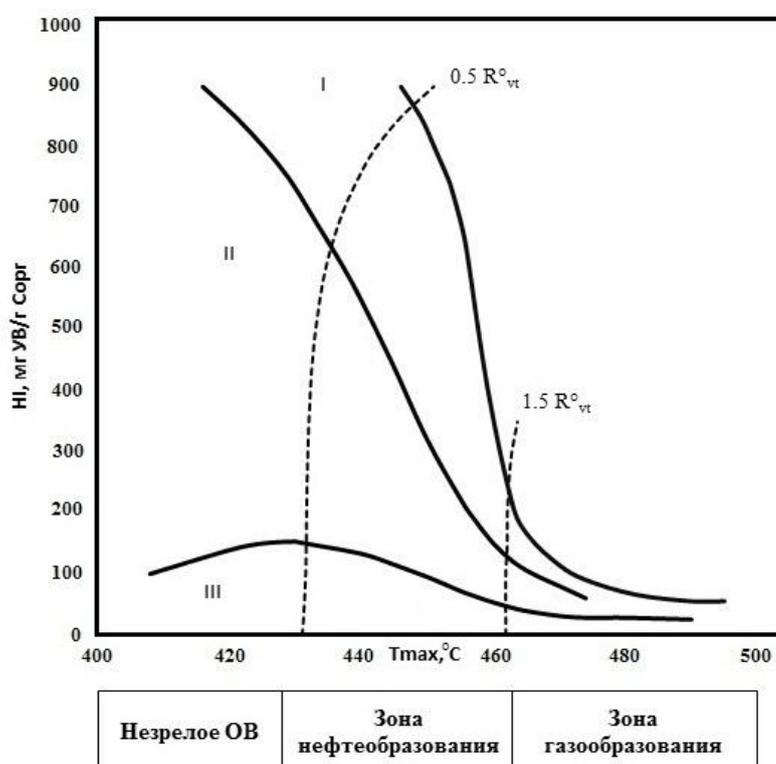


Рис.6. Общий вид модифицированной диаграммы Ван-Кревелена в осях  $H_I - T_{max}$ .

На модифицированной диаграмме по оси абсцисс отмечаются значения водородного индекса (HI), а на оси ординат – температура максимального выхода УВ в процессе крекинга ОВ ( $T_{\max}$ ) [52, 53].

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. ОТБОР ОБРАЗЦОВ КЕРНОВОГО МАТЕРИАЛА

Выбор интервала отбора образцов кернового материала осуществляется непосредственно заказчиком. Правила и нормы отбора регламентируются установленным документом РД 39-0147716-505-85 «Порядок отбора, привязки, хранения, движения и комплексного исследования керна, и грунтов нефтегазовых скважин» [54].

### 2.2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Проанализировать содержание органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ) в горной породе напрямую, особенно в карбонатной, невозможно, поскольку присутствующий в ней карбонатный углерод будет обнаруживаться при анализе совместно с органическим. Следовательно, анализируемую пробу заранее освобождают от карбонатов путем кислотной обработки. Таким образом, анализ общего содержания  $C_{\text{орг}}$  состоит из следующих последовательных этапов:

- 1) Декарбонатизация породы с последующим получением нерастворимого остатка (Н.О.);
- 2) Определение в Н.О. органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ );
- 3) Пересчет полученных величин содержания  $C_{\text{орг}}$  в Н.О.

Первым этапом удаляют карбонатный материал из породы, для этого на технических весах взвешивают навеску, измельченную до зернения 0,25 мм породы: для карбонатных образцов – около 50 г, для терригенных – 10 г. Далее пробу помещают в стеклянный стакан объемом 500 мл и небольшими порциями приливают 10%-ый раствор соляной кислоты до полного прекращения реакции. После этого жидкость с осадком, при постоянном помешивании, подвергают кипячению на протяжении 30 мин, при этом происходит разложение карбонатов магния, марганца и железа. По завершении разложения карбонатов производят отмывку образца дистиллированной водой и фильтруют жидкость.

Далее осадок на фильтре промывают теплой водой, при этом контролируют реакцию с метиловым оранжевым до нейтральной среды. Отмытый осадок вместе с фильтром выдерживают не менее 12 часов в условиях комнатной температуры с целью доведения до воздушно-сухого состояния. Затем осадок и фильтр взвешивают.

Содержание нерастворимого осадка (Н.О.) в породе рассчитывают по формуле:

$$\text{Н. О.} = \frac{B}{A} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где  $A$  – вес породы до разложения ее в кислоте, г,

$B$  – вес породы после разложения в кислоте, г.

Вторым этапом определяют содержание органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ). Метод заключается в сжигании ОВ породы в токе кислорода. Навеска Н.О., необходимого для анализа зависит от содержания органического углерода – чем больше  $C_{\text{орг}}$ , тем меньше навеска и наоборот: песчаники – около 1,0 г; глины – 0,5–0,8 г; карбонатные породы – 0,2–0,5 г; углистые породы – 0,01–0,03 г.

Для определения  $C_{\text{орг}}$  применяют экспресс-анализатор АН-7529 (рис.7), в котором содержание определяют путем высокотемпературного нагрева анализируемой пробы в токе кислорода.

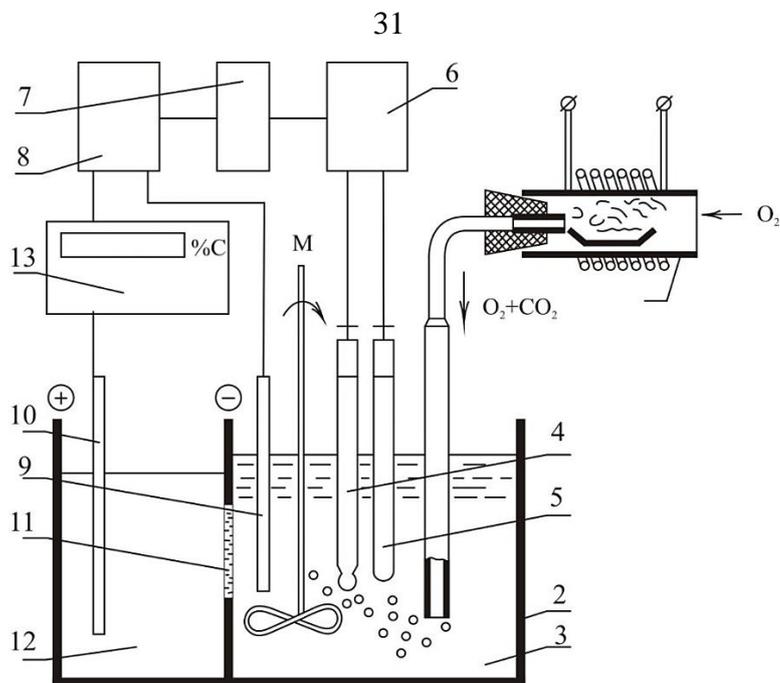


Рис.7. Схема экспресс-анализатора для определения  $C_{орг}$ : 1 – трубчатая печь; 2 – электролитическая ячейка; 3 – поглотительный раствор; 4 – измерительный электрод; 5 – вспомогательный электрод; 6 – высокоомный усилитель рН-метра; 7 – преобразователь; 8 – стабилизатор тока; 9 – катод; 10 – анод; 11 – проницаемая для тока перегородка; 12 – вспомогательный раствор; 13 – интегратор тока (пересчетное и индикаторное устройство); М – мешалка.

После вывода прибора на режим работы, производят калибровку прибора путем анализа стандартного образца. Для калибровки используют сахарозу с содержанием  $C_{орг}$  – 42,2%. Для точной калибровки прибора проводят 2–3 анализа.

Навеску нерастворимого остатка породы отбирают на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой. Пробу помещают во взвешенную, прокаленную и пронумерованную лодочку, вес которой доведен до постоянного значения. После этого образец помещают в печь, при этом время сжигания образца составляет от 1,5 до 5,0 минут в зависимости от содержания  $C_{орг}$  и величины навески. При сгорании ОВ пробы образуется углекислый газ, количество которого отмечают автоматическим анализатором. Анализатор включает систему кулонометрического титрования с изменением рН раствора, поглощающего углекислый газ. Количество электричества, потребовавшегося для нейтрализации, фиксируют индикаторным устройством

анализатора и пересчитывают в процентном содержании углерода в пробе (Н.О. породы).

Таким образом, расчет содержания  $C_{\text{орг}}$  в породе определяют по формуле:

$$C_{\text{орг}} = \frac{C \cdot \text{Н.О.}}{100\%}, \quad (2)$$

где Н.О. – % содержание Н.О.,

$C$  – %  $C_{\text{орг}}$  в Н.О., замеренный прибором.

Чувствительность метода определения  $C_{\text{орг}}$  зависит от точности замера  $\text{CO}_2$  и в среднем составляет 0,002%. Воспроизводимость колеблется от 0,2 до 0,002%.

При работе с осадочными породами используют следующие пределы относительных ошибок:

- при содержании  $C_{\text{орг}}$  0,03–0,09% – 30%;
- при содержании  $C_{\text{орг}}$  0,1–0,2% – 10%;
- при содержании  $C_{\text{орг}}$  0,3–1,0% – 7%;
- при содержании  $C_{\text{орг}}$  1,0–3,0% – 5%;
- при содержании  $C_{\text{орг}}$  3,0–5,0% – 3%.

### **2.3. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Метод пиролиза основывается на физическом процессе – десорбции УВ с поверхности твердого тела при повышении температуры в соответствии с индивидуальными температурами кипения.

Конструктивно он представляет собой автоматизированную систему, состоящую из микроречи, в которую с помощью штока вводят кварцевую трубку с исследуемым веществом массой от 2 до 10 мг, датчиком по ионизации в пламени, блока подготовки и регулировки потоков газа, усилителя постоянного тока и блока клапанов.

Продукты пиролиза выносятся потоком газа-носителя из области нагрева и на выходе из реактора поступают в делитель потока, из которого одна часть направляется в ПИД, регистрирующий УВ-компоненту.

Изучение нефтегенерационных свойств исследуемых образцов осуществляют на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000.2».

Аналитический цикл прибора (рис.8.) включает, нагрев до  $300^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $500^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , затем нагрев образца в изотермическом режиме при  $300^{\circ}\text{C}$  в течение 3 мин., в результате которого из него выделяются газообразные и жидкие УВ (пик  $S_1$ ). Дальнейший нагрев в интервале температур  $300\text{--}650^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $25^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . приводит к выделению углеводородов, образовавшихся при крекинге керогена (пик  $S_2$ ).

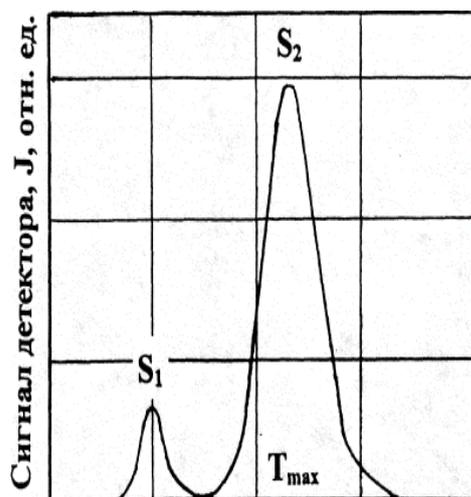


Рис.8. Пирограмма, показывающая преобразование ОВ с выделением УВ в процессе нагрева.

Температуру максимальной интенсивности выхода ( $T_{\max}$ ) УВ используют для оценки степени катагенетического преобразования ОВ: в незрелых породах она составляет около  $425^{\circ}\text{C}$ , в нефтегенерирующих —  $435\text{--}460^{\circ}\text{C}$ , при  $T_{\max}$  более  $460^{\circ}\text{C}$  формируется газовая зона метаморфических пород.

Основными техническими характеристиками пиролитической установки являются:

- фракция дробления породы  $0,50\text{--}0,25$  мм;
- скорость нагрева — от  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .;

- возможность нагрева от комнатной температуры до 700°C;
- относительная погрешность единичного определения составляет 13,5% при чувствительности, равной 4 мкг УВ.

## 2.4. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА БИТУМОИДОВ

### *Экстракция битумоидов*

Для проведения экстракции из образцов кернового материала, измельченного до 0,25 мм, отбирают навеску весом 50 г. Затем навеску помещают в металлические стаканы, установленные на штативе-подставке от центрифуги и заливают 400 мл хлороформа. После перемешивания пробы стеклянной палочкой стаканы крепят на крестовине центрифуги, при этом время центрифугирования занимает порядка 12 мин. После полной остановки центрифуги стаканы осторожно вынимают, а экстракты переливают в колбоприёмники через воронки, в носик которых закладывают небольшое количество экстрагированной ваты. Для проведения максимально полного извлечения проводят экстракцию многократно, после чего все полученные экстракты объединяют в один и отфильтровывают от возможных механических примесей. Затем на водяной бане отгоняют растворитель, а оставшийся экстракт переливают во взвешенный тигель через воронку. Далее оставляют экстракты сохнуть в вытяжном шкафу при комнатной температуре, потом тигель ставят в сушильный шкаф на 1 час на 40°C. После этого тигли с битумоидами вынимают, помещают в эксикатор, и выдерживают 15–20 мин, затем взвешивают. Сушка продолжается до постоянного веса полученной пробы битумоида [26].

### *Определение группового состава битумоидов*

Перед началом проведения хроматографического разделения в битумоидах отделяют асфальтеновые компоненты. Для осаждения, как правило, используют петролейный эфир с температурой кипения до 60°C.

Навеску пробы растворяют небольшим количеством хлороформа, и заливают 40-кратным количеством петролейного эфира по отношению к сумме навески битумоида и хлороформа. Раствор оставляют в темном месте на 24 часа, после чего отфильтровывают через бумажный фильтр выпавшие в осадок асфальтеновые компоненты. Фильтр с осадком асфальтенов отмывают на воронке петролейным эфиром до бесцветного раствора. Затем фильтрат высушивают и промывают хлороформом для растворения асфальтенов, которые переводят в подготовленную заранее химическую посуду. Затем растворители отгоняют на водяной бане, а асфальтены и асфальтогеновые кислоты переносят в стаканчик и сушат до постоянного веса.

Далее проводят хроматографическое разделение деасфальтизированной пробы (мальтенов). Для этого адсорбционную колонку (рис.9) заполняют силикагелем, а в носик колонки высотой 1-3 см добавляют окись алюминия, который необходим для более четкого разделения фракций. Соотношения анализируемой пробы и силикагеля от 1:70 до 1:100. Силикагель в колонку насыпают небольшими порциями и уплотняют постукиванием. Затем в колонку заливают очищенный петролейный эфир. После того как растворитель полностью смочит силикагель, в верхнюю часть колонки высаживают навеску мальтенов. Когда вся проба впитается в силикагель, в качестве десорбента (элюента) небольшими порциями подают петролейный эфир. Затем в приемник начинают собирать насыщенную УВ фракцию [26].

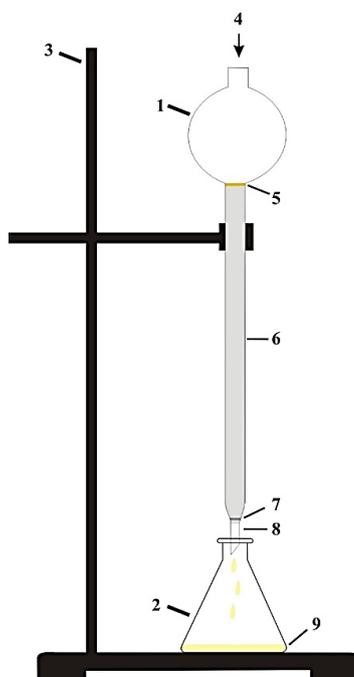


Рис.9. Хроматографическая колонка (1), закрепленная на штативе (3) с приемной колбой(2): 4 - растворитель; 5 - аналитически чистая вата с высаженной на нее пробой; 6 - часть колонки, заполненная силикагелем; 7 - окись алюминия; 8 - аналитически чистая вата; 9 - отбираемая фракция.

Отбор метано-нафтеновой фракции проводят грубо до тех пор, пока на шлифе колбы не появится жирное пятно, переходящее затем в полосы. С этого момента начинают отбор промежуточных УВ-фракций в пробирки (5–10 шт). Затем смесью петролейного эфира и бензола (9:1) в четырехкратном количестве по отношению к массе силикагеля в колонке вымывают нафтеново-ароматическую фракцию.

Для десорбции смол (после прохождения смеси петролейного эфира и бензола) в колонку заливают сначала бензол, которым вымывают бензольные смолы в приемную колбу до исчезновения окраски растворителя. Затем в колонку заливают спиртобензольную смесь (1:1) и в следующую колбу собирают спиртобензольные смолы. От каждой полученной фракции (УВ, смолы) отгоняют растворитель. Фракции переводят в химически чистые стаканчики и сушат до постоянного веса в сушильном шкафу при 40°C.

Затем рассчитывают выход (в % вес.) каждой фракции: выход метано-нафтеновой, нафтено-ароматической. Для расчета используют начальный

(перед анализом) вес пробы, вес асфальтенов и вес фракций, полученных при хроматографическом разделении [26].

*Определение индивидуального углеводородного состава битумоидов методом газожидкостной хроматографии*

Исследования насыщенных углеводородов проводят в системе, включающей газовый хроматограф «Хроматэк.Кристалл.5000.2», имеющий интерфейс с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Такая система предназначена для хроматографического анализа жидкостных проб по определению индивидуального компонентного состава УВ смесей.

Хроматограф снабжают кварцевой капиллярной колонкой длиной 30 м, диаметром 0,25 мм. В качестве газа-носителя выступает гелий, подаваемый со скоростью потока 1 мл/мин. Температура испарителя составляет 290°C. Ввод пробы проводят без деления потока. Изотермическая «площадка» имеет продолжительность порядка 4 мин. Программирование подъема температуры осуществляют от 100°C до 290°C со скоростью 4°C/мин с последующей изотермой в течение 20 мин. Ионизирующее напряжение источника составляет 70eV, температура источника – 250°C.

Анализируемую пробу с помощью шприца в жидком состоянии вводят в испаритель, где под действием высокой температуры и потока газа она переходит в начало капиллярной колонки, и происходит хроматографическое разделение на неподвижной фазе. Разделенные в колонке УВ анализируемой пробы выносятся потоком газа-носителя в камеру ПИДа и ионизируются за счет внешнего электрического поля, образуя электрический ток. Затем ток, поступающий на блок усилителя постоянного тока, выходит в качестве сигнала, который регистрируется программой. Она автоматически обрабатывает полученные сигналы и формирует готовую хроматограмму. Далее проводят идентификацию пиков n-алканов и ациклических изопренанов с помощью базы данных пиков. Результаты заносят в таблицы, и проводят расчет концентраций индивидуальных УВ по отдельности – n-алканов и ациклических изопренанов.

*Определение индивидуального углеводородного состава битумоидов методом хромато-масс-спектрометрии*

Исследования насыщенных углеводородов проводят на системе, включающей газовый хроматограф «Хроматэк.Кристалл.5000.2», имеющий интерфейс с масс-спектрометрическим детектором (МСД). Такая система предназначена для хроматографического анализа жидкостных проб по определению индивидуального компонентного состава УВ смесей с последующей масс-спектрометрической идентификацией этих компонентов.

Принцип работы аналогичен с предыдущим, отличие лишь состоит в способе ионизации компонентов. Разделенные компоненты смеси после колонки попадают в камеру масс-спектрометра, где они дальше анализируются. Каждый компонент, попадающий в масс-спектрометр, бомбардируется пучком электронов высокой энергии, ионизирующих молекулы за счет «выбивания» одного электрона. После чего полученные молекулярные и фрагментные ионы поступают к детектору ионного захвата, который и фиксирует относительное количество массы каждого иона. После этого сигнал регистрируют с помощью компьютерной программы, которая обрабатывает полученные сигналы и выдает готовый масс-спектр. Вначале получают полную хроматограмму по общему току, подобно хроматограмме ГЖХ. Затем с помощью масс-спектрометра происходит разделение полученных ионов на фрагменты с определенной массой и детектирование этих фрагментов – получение масс-спектра. Он показывает зависимость интенсивности сигнала детектора от отношения массы к заряду ( $m/z$ ) для заряженных продуктов, которые образовались при ионизации вещества. Идентификацию пиков терпановых ( $m/z=191$ ) и стерановых ( $m/z=217$  и  $218$ ) УВ, проводят используя масс-спектры и таблицы идентификации пиков. Результаты заносят в таблицы и вычисляют относительные концентрации индивидуальных компонентов.

### **3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

#### **3.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ АНАЛИЗА**

В качестве объекта анализа использованы образцы керна, отобранные из разреза скважины, в интервале глубин от 1800 до 3605 м. Отбор керна осуществлялся непосредственно заказчиком и был прислан нам на дальнейшие исследования. В результате на анализ пиролитическим методом взято 22 образца из зоны верхней перми в интервале от 1800–2300 м, и 50 образцов из зоны средней и нижней перми от 2300 до 3605 м. А также 27 образцов на исследования битумоидов в интервале глубин 1846–2790 м.

Образцы представляют собой отложений аргиллитов, алевролитов, песчаников, а также встречаются глинистые угли.

#### **3.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Генерационный потенциал породы определяют, в первую очередь, количеством и типом ОВ, он зависит от типа органического вещества, его содержания в породе, а также площади распространения породы в нефтегазоносном бассейне.

В разрезе скважины в зоне верхней перми, выделяемой в интервалах глубин от 1800 до 2300 м, отобранные образцы представляют собой песчаники, аргиллиты и алевролиты, и их возможные сочетания. Содержание органического углерода в породе  $C_{орг}$  изменяются от 0,04 до 1,10%. Также отмечены низкие значения параметра  $S_1$  (от 0,01 до 0,18 мг УВ/г породы) и  $S_2$  (от 0,13 до 1,54 мг УВ/г породы). Максимальная температура выхода УВ в процессе крекинга ОВ ( $T_{max}$ ) изменяется от 420 до 502°C (прил. 1).

В интервале отложений средней и нижней перми – от 2300 до 3605 м отобранные образцы также представляют собой в основном аргиллиты, алевролиты и песчаники. Содержание  $C_{орг}$  варьирует от 0,17 до 14,90%. В этом интервале содержатся участки, которые могут быть перспективными. Значение  $S_1$  составляет от 0,01 до 1,47 мг УВ/г породы, а  $S_2$  от 0,04 до 7,50 мг УВ/г

породы. Значения максимальной температуры выхода  $T_{\max}$  изменяются от 363 до 580°C (прил. 1).

Полученные данные пиролитических исследований наносят на стандартный график модифицированной диаграммы Ван-Кревелена, в котором на оси абсцисс отложены значения максимальной температуры выхода углеводородов  $T_{\max}$ , а на оси ординат – величина водородного индекса  $HI$  (рис. 10).

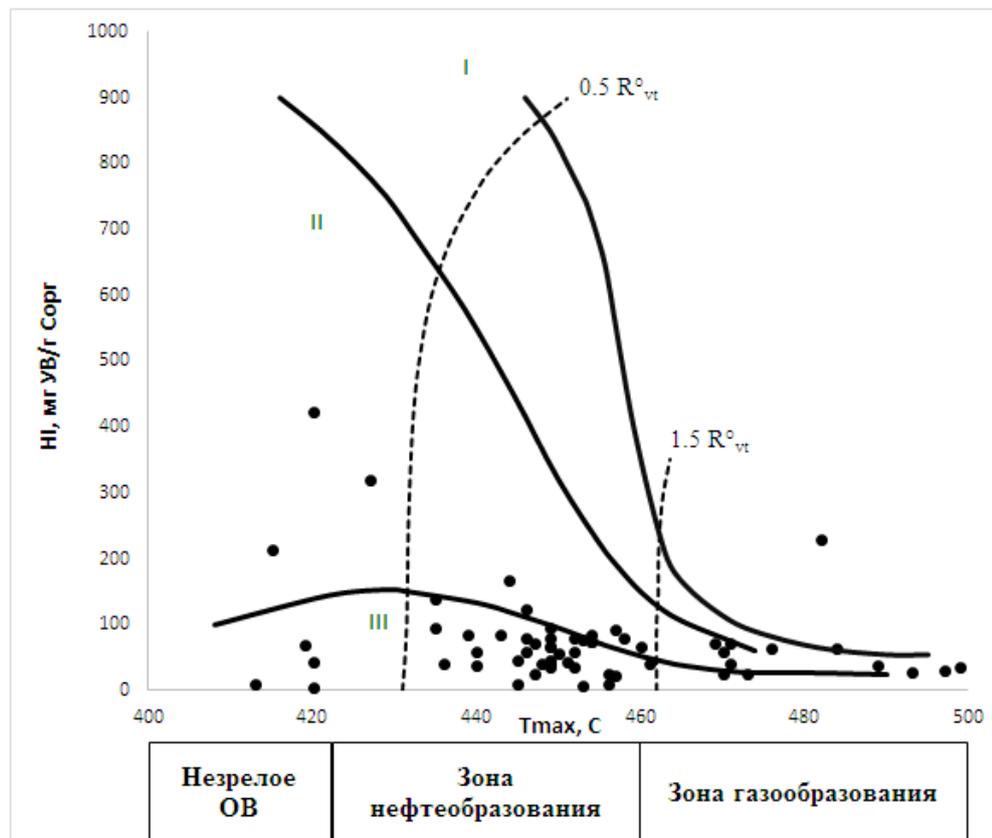


Рис.10. Диаграмма зависимости водородного индекса ( $HI$ ) от температуры максимального выхода УВ ( $T_{\max}$ ) для образцов, вскрытых скважиной.

Как видно из диаграммы (рис.10), все полученные точки расположились в интервале  $T_{\max}$  от 410 до 500°C, при этом основная часть образцов находится в главной зоне нефтеобразования, свидетельствующей о большой зрелости ОВ, и отвечает III типу ОВ (рис.10).

Таким образом, согласно классификации материнских пород по величине нефтегенерационного потенциала Тиссо Б. и Вельте Д. [2], основная масса

образцов содержит ОВ менее 2 мг УВ/ г породы, что говорит о том, что нефтематеринская порода обладает небольшим генерационным потенциалом, а ОВ представлено преимущественно террагенной разновидностью (рис.10).

После чего рассмотрено распределение типов ОВ (I, II, III) по исследуемым интервалам глубины скважины. Для этого приняли за 100% количество образцов, поднятых из всего интервала глубин, и рассчитали долю каждого типа ОВ (рис. 11).

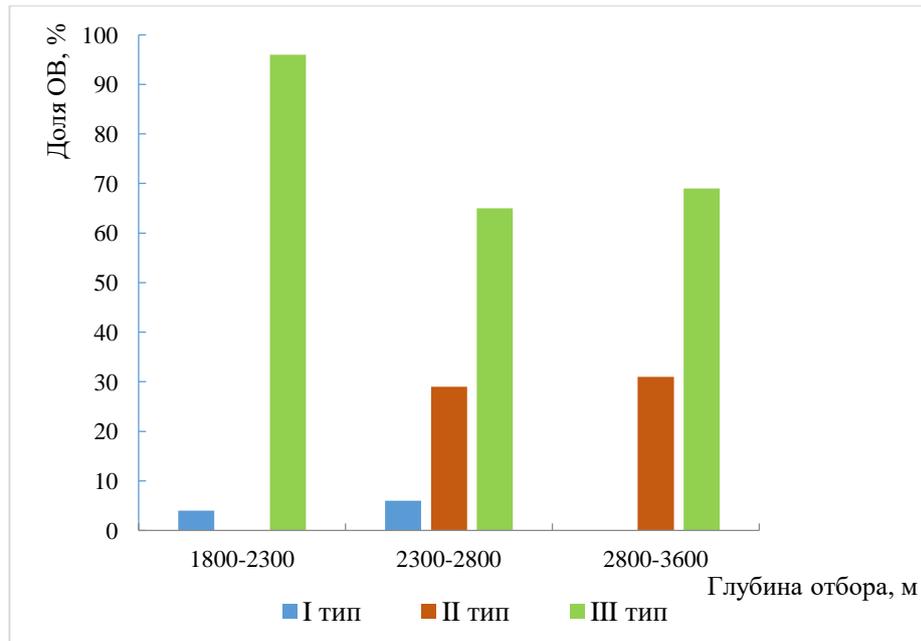


Рис.11. Гистограмма распределения типов (I,II,III) ОВ в зависимости от глубины отбора образцов.

На построенной гистограмме видно распределение типов ОВ по всей глубине отбора образцов. Так в интервале от 1800 до 2300 м в основном преобладают образцы III типа ОВ, II тип полностью отсутствует, а на долю I типа приходится не более 4% от общего количества образцов. В интервале глубин от 2300 до 2800 м преимущественно находятся образцы III типа, также в нем имеется существенная доля II типа (около 29%), и небольшая доля I типа (порядка 6%). В интервале от 2800 до 3600 м преобладает III тип и некоторое количество образцов II типа. К источникам ОВ I-го типа относят обогащенные органикой отложения, представленные главным образом водорослями. ОВ II-го типа обычно характерно для морских осадков, содержащих производное смеси

остатков фитопланктона, зоопланктона и микроорганизмов (бактерий), накапливавшееся в восстановительной обстановке. ОВ III-го типа сложено преимущественно полиароматическими ядрами, а также гетероатомными кетонными и карбоксильными кислотными группами, но не содержит сложноэфирных группировок [18]. ОВ унаследовано от восков высших растений.

Далее проследили зависимость содержания органического углерода ( $C_{орг}$ ) от глубины отбора образцов. Условно разобьем глубины отбора образцов на три участка (рис.12).

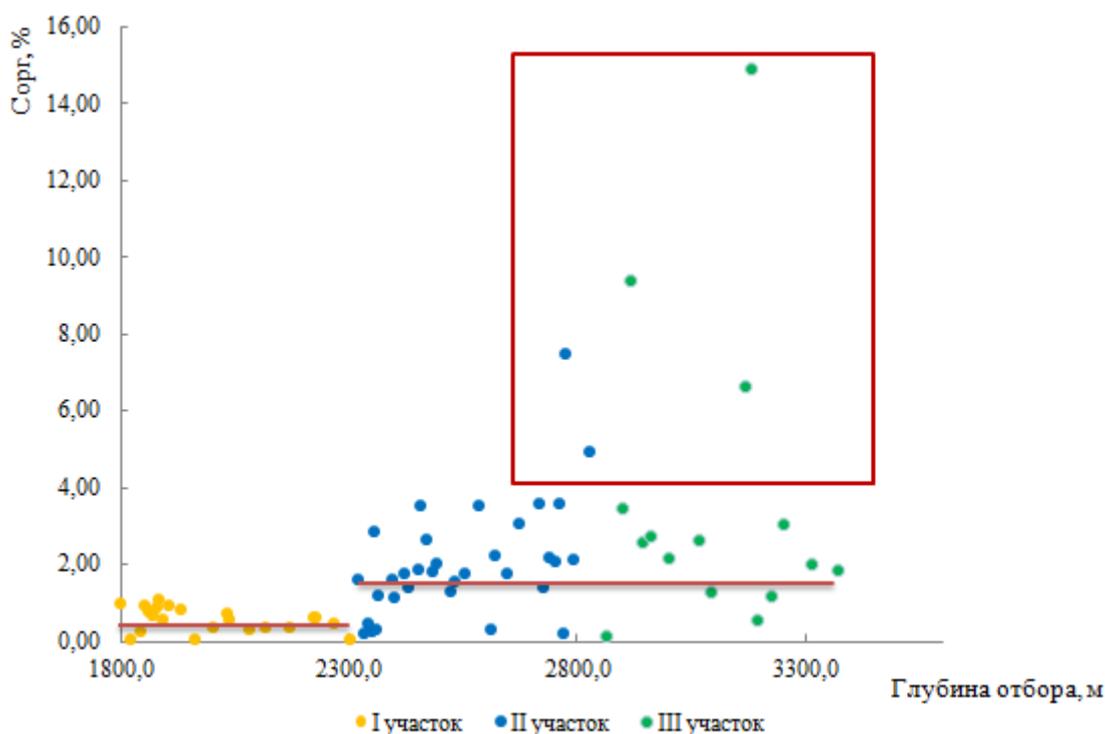


Рис.12. Зависимость содержания органического углерода ( $C_{орг}$ ) от глубины отбора образцов.

Из рисунка 12 следует, что в интервале глубин скважины от 1800 до 2300 м (I участок) содержание ОВ в 22 образцах колеблется от 0,04 до 1,10% и остается примерно постоянным. Содержание ОВ на II участке (от 2320 до 2860 м) в 33 образцах варьируется от 0,17 до 7,47%, а в интервале от 2895 до 3605 м (III участок) в оставшихся 17 породах содержание  $C_{орг}$  находится от 0,58 до 14,90% и остается также примерно постоянным на этих участках (рис. 12). Исключением составляют образцы, выделенные прямоугольной областью,

имеющие высокие значения содержания  $C_{\text{орг}}$ , которое связано вероятнее всего с природой ОВ. Отмечено постепенное увеличение значений  $T_{\text{max}}$ , при этом значения параметра водородного индекса монотонно снижаются от 72 до 15 мг УВ/ г  $C_{\text{орг}}$ . Вероятно, источником ОВ в этих образцах были липидные комплексы остатков фитопланктона, зоопланктона и микроорганизмов (бактерий), т.е. аквагенного органического вещества.

### **3.3. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО И УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БИТУМОИДОВ**

В интервале глубин 1846–2791 м исследовалось 27 отобранных образцов. Образцы представляют собой аргиллиты, алевролиты и песчаники, один образец нефти и один образец бурового раствора с нефтяной пленкой. Выход хлороформенного битумоида ( $B_{\text{хл}}$ ) колеблется от 0,01 до 0,85% (прил. 2).

В процессе проведения элюентной хроматографии образцов битумоидов определен групповой состав и относительные концентрации полученных фракций:

- содержание насыщенных УВ колеблется от 21,43 до 70,41%.
- содержание ароматических углеводородов находится в пределах от 1,78 до 32,12%.
- суммарное содержание смол и асфальтенов варьируется от 17,69 до 71,43% (прил. 2, табл. 2).

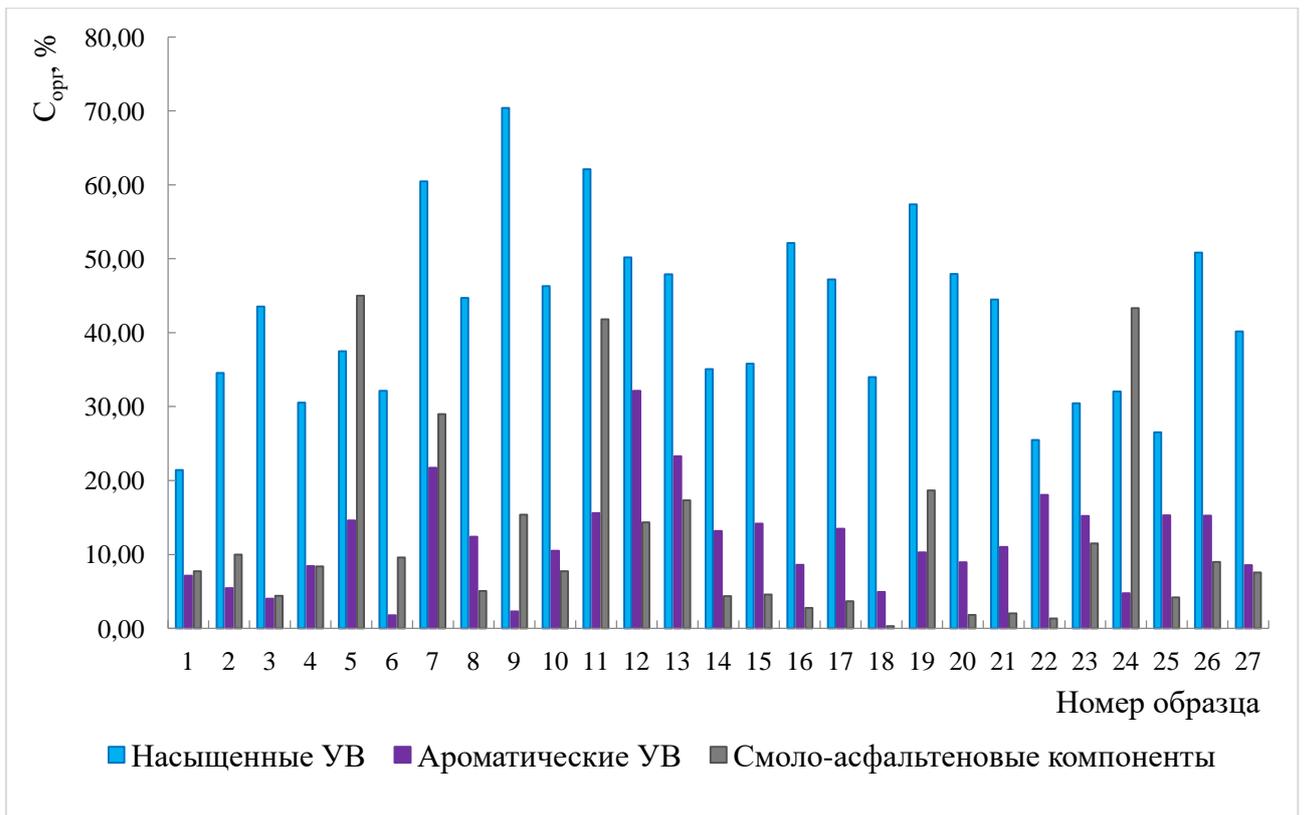


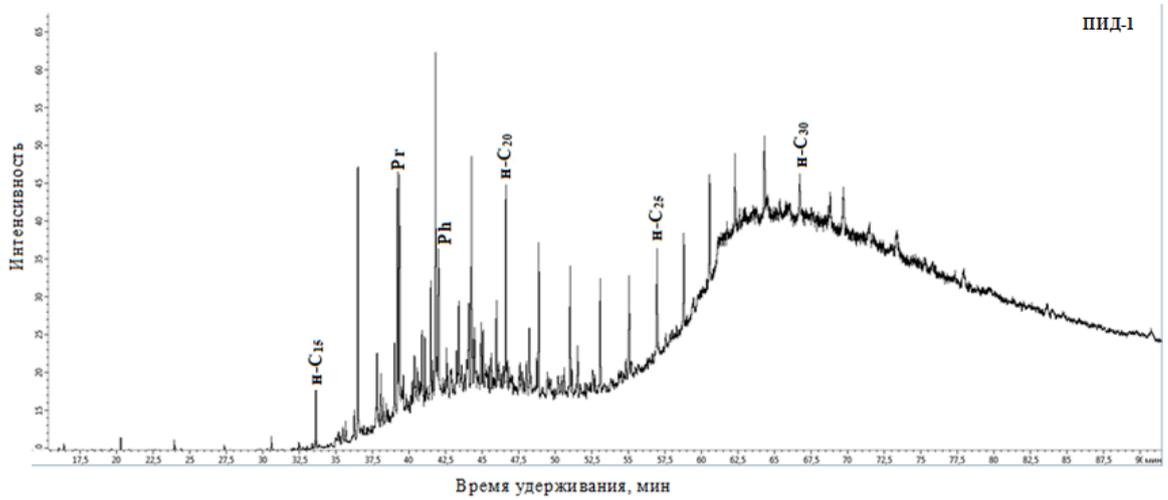
Рис.13. Гистограмма группового состава битумоидов.

Определение группового состава битумоидов необходимо для дальнейшей интерпретации геохимических зависимостей и поиска закономерностей их распределения. Результаты, полученные в ходе определения, представлены в прил. 2. И было установлено, что УВ состав в исследуемых образцах различен. Экспериментально доказано, что в экстрагированных битумоидах в пределах изученного интервала содержание насыщенных УВ превалирует над содержанием ароматических (прил. 2).

### **3.4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БИТУМОИДОВ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Метано-нафтеновая фракция, полученная в процессе разделения образца битумоида содержит в своем составе насыщенные УВ, выделенные с помощью ПИДа, который имеется в аппаратном комплексе газового хроматографа «Хроматэк.Кристалл.5000.2».

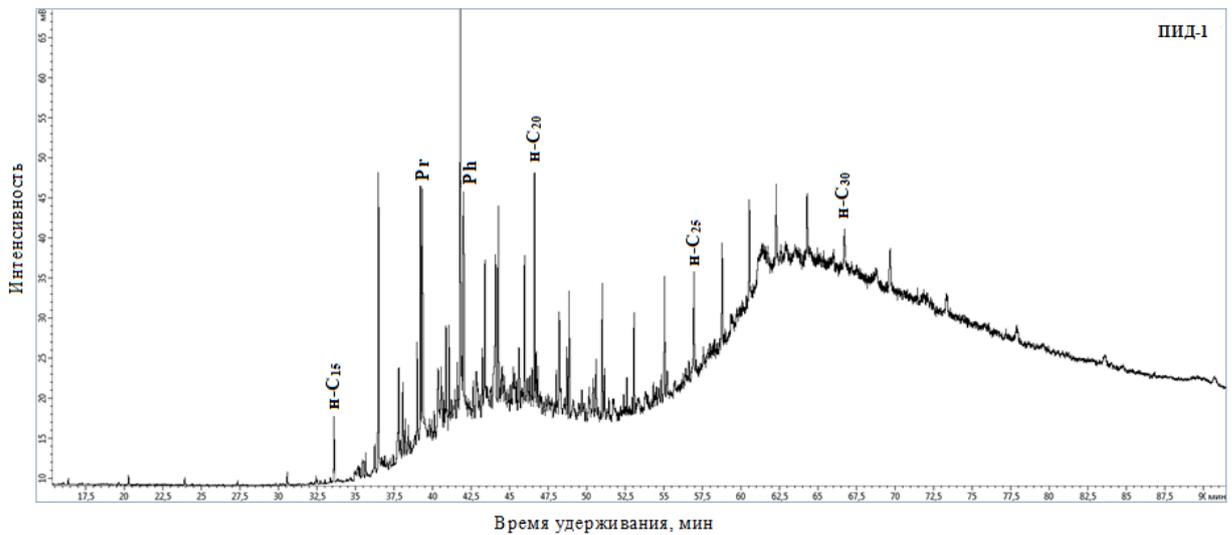
Хроматограммы, полученные в процессе хроматографического анализа метано-нафтеновых фракций образцов 1–4 приведены на рисунке 14. Газовые хроматограммы остальных исследуемых образцов 5–21, 22–27 представлены на рис. 15–20 в приложении 3.



а



б



в

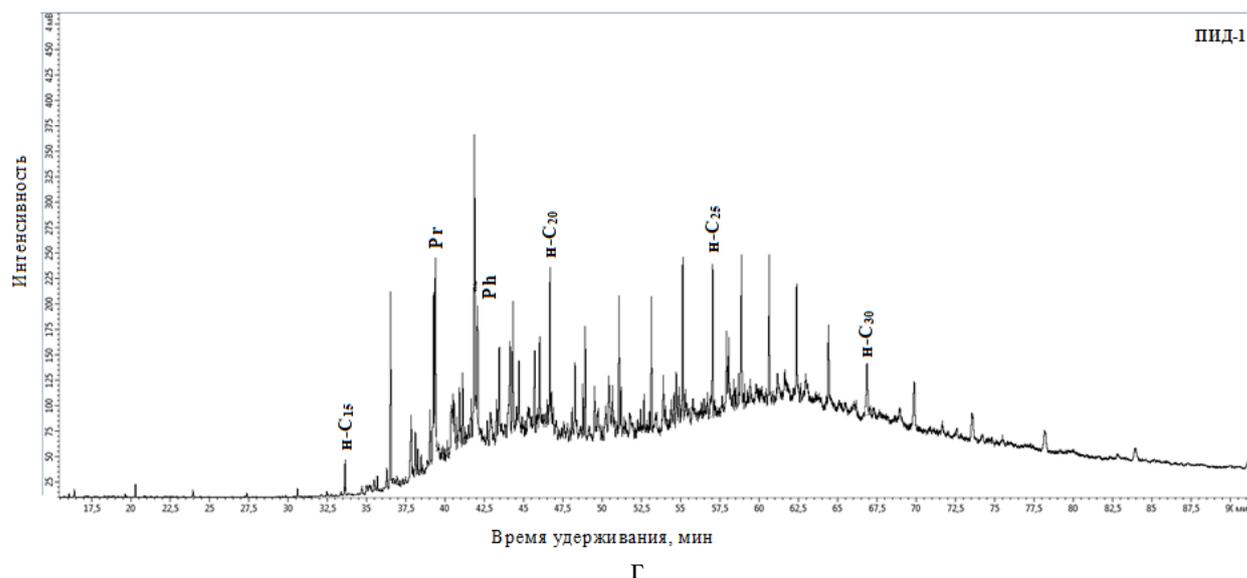


Рис.14. Хроматограммы насыщенных УВ, входящих в состав битумоидов, экстрагированных из образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г).

На основании полученных данных (прил. 3, табл. 3) видно, что в экстрактах битумоидов, отобранных из образцов 1, 3–21, 24–27 преобладают алканы с лёгким и средним молекулярным весом, с максимумом, приходящимся на УВ  $C_{18}$ – $C_{20}$ . В то время как в битумоидах, отобранных из образцов 2 и 23, основная часть алканов имеет больший молекулярный вес, с максимумом в интервале  $C_{25}$ – $C_{26}$ . Такие нечетные н-алканы обязаны своим происхождением воскам, входящим в состав кутикулы высших наземных растений при раннем катагенезе в результате потери функциональных групп из четных кислот, эфиров или спиртов [37].

Отношение н-алканов  $C_{27}/C_{17}$  в битумоидах, экстрагированных из образцов 1, 3, 6–22, 24–26 не превышает 0,82 (прил.3, табл.3). Это может свидетельствовать о том, что исследуемые образцы относятся к аквагенным отложениям [55, 56]. В образцах 2, 4, 5, 23 и 27 это отношение выше (до 12,58), что указывает на генотип, в состав которого входит вероятнее террагенное ОВ [2, 55].

По данным, представленным в таблице 4 (прил.4, рис. 14–20) по распределению ациклических изопреноидов, в образцах 2, 6, 9, 11–16, 18, 19,

23, 25–27 преобладает фитан (до 37,71% от суммы изопреноидов), а в образцах 1, 3–5, 7–8, 10, 17, 20–22 – пристан (до 43,14% от суммы изопреноидов).

Отношение пристана к фитану (Pr/Ph) в битумоидах изменяется от 0,34 до 1,51, что может свидетельствовать о восстановительных обстановках при накоплении ОВ, что более характерно для аквагенного типа ОВ (прил. 5) [57, 58]. Отношение суммы концентраций нормальных и изопреноидных алканов в битумоидах, экстрагированных из образцов, не превышает 12,31 (прил.5).

Коэффициент  $K_i$ , равный отношению суммы пристана и фитана к сумме нормальных УВ  $C_{17}$  и  $C_{18}$  в образцах 1–5, 7–23, 25–27 не превышает единицы, что свидетельствует об отсутствии процессов биодegradации в рассматриваемых отложениях. В образцах 6 и 24  $K_i$  составляет 1,24 и 1,54 соответственно, что может говорить о слабой биодegradации нафтидов (прил. 5).

Коэффициент CPI, характеризующий соотношение между концентрациями n-алканов с нечетным и четным числом атомов углерода в молекуле, варьируется в пределах от 0,83 до 1,26 (прил. 5). Для ископаемого РОВ по мере его катагенетического преобразования коэффициент снижается до 1 и ниже, что свидетельствует о достаточно высоком уровне катагенетического преобразования ОВ [2].

### **3.5. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БИТУМОИДОВ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

В насыщенных фракциях, выделенных в ходе хроматографического разделения исследуемых образцов битумоидов, определен индивидуальный УВ состав методом хромато-масс-спектрометрии. Анализ проведен на газожидкостном хроматографе «Хроматэк.Кристалл.5000.2» с МСД. Идентификация полученных молекул при непосредственном фиксировании фрагментных ионов с отношением массы к заряду ( $m/z$ ) равному 217 и 191 проведена с помощью библиотеки масс-спектров.

Идентификация индивидуальных углеводородов стеранового ( $C_{27}$ – $C_{30}$ ) и терпанового ( $C_{27}$ – $C_{35}$ ) ряда проходила путем фиксирования фрагментных ионов с  $m/z = 217$ , 218 (для стеранов), и 191 (для терпанов). На рисунке 21 представлен фрагмент масс-хроматограммы стерановых УВ с  $m/z = 217$ , в котором обнаруживаются стераны и прегнаны (образец 1). При регистрации масс-спектров с  $m/z = 217$  происходит наложение пиков изостерана  $C_{27}$  и стерана  $C_{29}$ , которое не отслеживается при фиксировании масс-спектра с  $m/z = 217$ , поэтому необходима дополнительная съемка образца при  $m/z = 218$ , для идентификации изостерана  $C_{27}$  (рис.22).

Идентификация терпановых УВ проходила путем фиксирования фрагментных ионов с  $m/z = 191$ . Были идентифицированы трициклические терпаны, гопаны и гомогопаны. На рисунке 23 приведена масс-хроматограмма терпановых УВ ( $m/z = 191$ ) насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца 1. Для остальных образцов 2–27 масс-хроматограммы представлены в приложении 7.

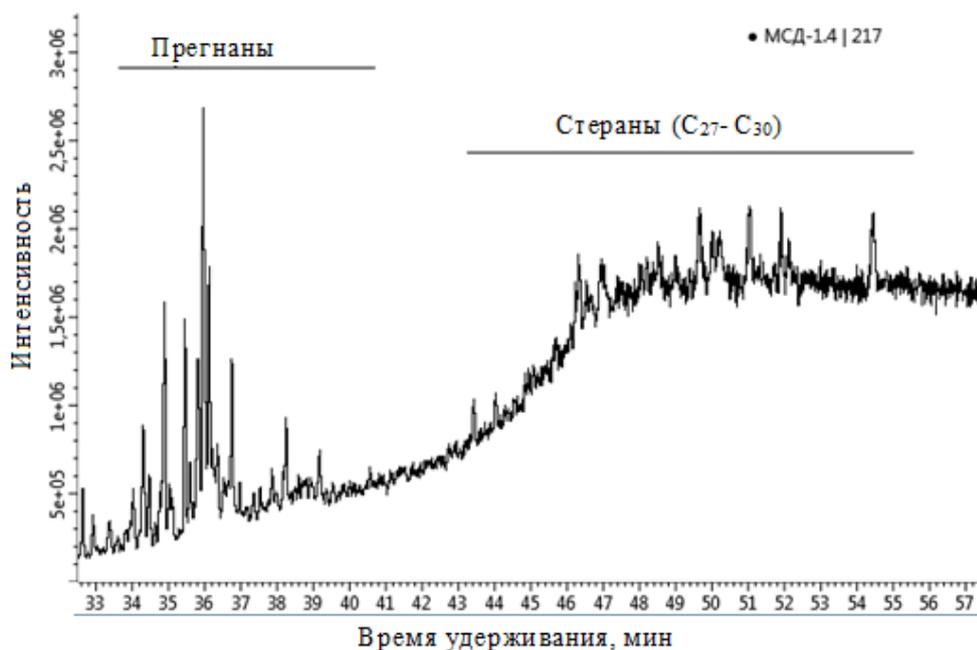


Рис.21. Масс-хроматограмма стерановых УВ ( $m/z = 217$ ) насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца 1.

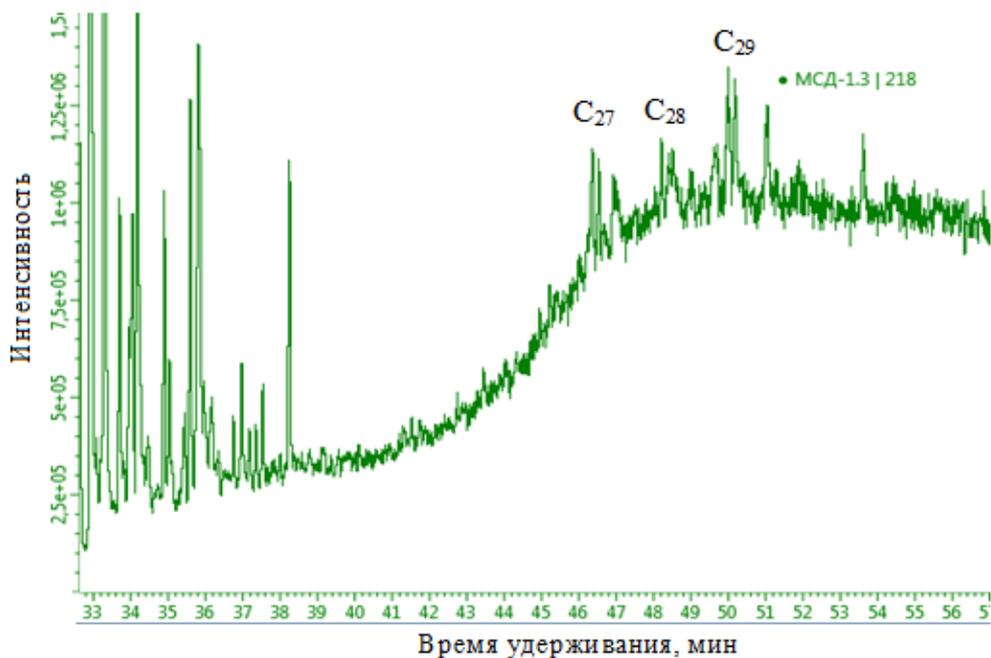


Рис.22. Масс-хроматограмма стерановых УВ ( $m/z = 218$ ) насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца 1.

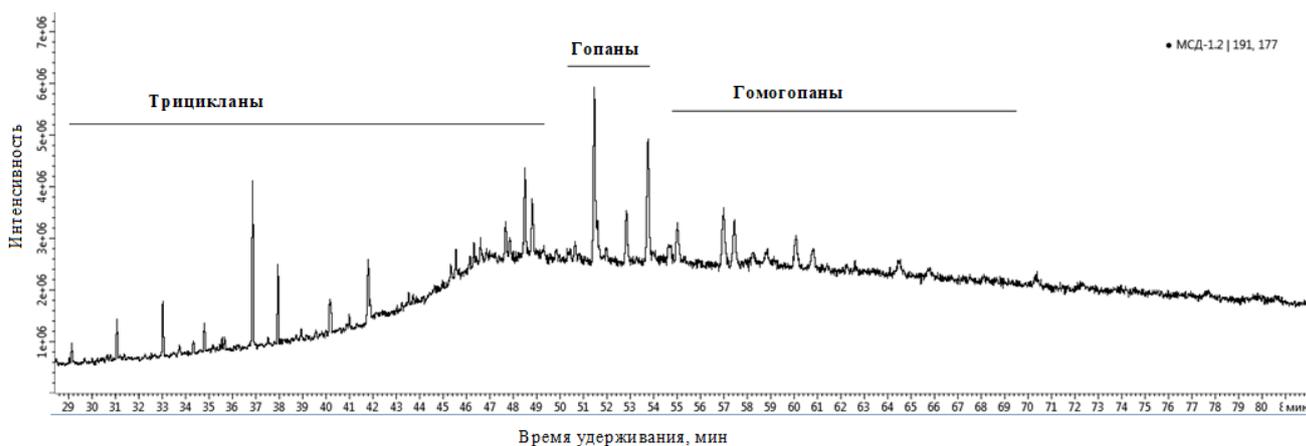


Рис.23. Масс-хроматограмма терпановых УВ ( $m/z = 191$ ) насыщенной фракции битумоида, экстрагированного из образца 1.

В образцах в составе фракции насыщенных углеводородов идентифицировали циклические УВ-биомаркеры стеранового ( $C_{27}$ – $C_{30}$ ) и терпанового ( $C_{27}$ – $C_{35}$ ) рядов (прил. 7, 8, табл. 7–8). В составе стеранов в образцах в максимальной концентрации находятся холестаны (обр. 3, 4, 6, 7, 16, 19) и стигмастаны – (обр. 1, 25, 10–13, 21–24) (прил. 6, рис. 24–26). Значения отношения стеранов  $C_{29}$  к  $C_{27}$  в битумоидах составляет от 0,56 до 2,66. В большинстве образцов нет четко выраженного доминирования. Преобладание

стеранов состава  $C_{27}$  может свидетельствовать о морском происхождении органического вещества, а повышенное количество стигмастанов  $C_{29}$  может говорить о возможном террагенном характере ОВ [59]. Концентрации УВ  $C_{28}$  и  $C_{30}$  не превышают 27,86% и 17,83% от суммы стеранов, соответственно.

В составе терпанов ( $C_{27}$ – $C_{35}$ ) содержание гопанов и гомогопанов повышенное (39,38–73,20%) (прил. 7, рис. 27–30). Содержание трицикланов имеет меньшее значение (16,05–52,02 %).

В составе групп терпанов также присутствуют такие УВ, как олеанан (от 0,11 до 2,02%) и гаммацеран (от 0,29 до 5,83%) (прил.7, табл.7). В большинстве исследованных образцов, содержание гаммацерана превышает содержание олеанана. Он является природным тритерпеноидом, и считается, что произошел от древесных покрытосеменных растений [60]. Гаммацеран особенно характерен для ОВ, захоронившегося в условиях соленого морского бассейна [61].

Среди норгопанов  $C_{27}$  особо выделяют  $17\alpha(H)$  22,29,30–трисноргопан (Тм) и  $18\alpha(H)$  22,29,30–триснорнеогопан (Тс–метильный заместитель из положения на  $C_{18}$  мигрировал на место  $C_{17}$ ). Предполагают, что Тм-гопан биологически образованная структура; Тс-гопан - образовался из него либо посредством диагенетических, либо термальных процессов, или же посредством тех и других [37, 62]. Таким образом, соотношение Тс/Тм возрастает с повышением зрелости, и в главной зоне нефтеобразования составляет порядка 1, а на поздних стадиях катагенеза – 5–10 [63]. Для исследуемых образцов данный показатель составляет 0,05–3,35, что говорит о том, что образцы находятся в главной зоне нефтеобразования (прил.8).

Также исследована ароматическая фракция битумоидов с целью выяснения индивидуального углеводородного состава методом хромато-масс-спектрометрии. Идентификация ароматического ряда УВ проходила путем фиксирования фрагментных ионов с (фенантрен),  $m/z = 184$  (дибензтиофен),  $m/z = 194$  (монозамещенный фенантрен),  $m/z = 198$  (метилдибензтиофен),  $m/z = 231$ (триароматические стероиды) и  $m/z = 253$  (моноароматические стероиды).

Были идентифицированы фенантрены, дибензтиофены, монозамещенные фенантрены, метилдибензтиофен, триароматические стероиды и моноароматические стероиды.

Масс-хроматограммы ароматической фракции битумоидов в общих чертах похожи друг на друга (прил.9, рис. 31–35). Во всех образцах отмечено высокое содержание фенантрена (Ф) до 92,85%. Максимальное содержание дибензотиофена (ДБТ) составляет 28,17%, триароматических стероидов (TAS) 90,46% и моноароматических стероидов (MAS) 7,67% (прил. 9, табл. 9).

Резюмируя, в ходе анализа индивидуального УВ состава метано-нафтеновых фракций битумоидов, экстрагированных из исследуемых образцов кернового материала, получены данные об относительной концентрации биомаркеров, которые далее использованы для расчета геохимических индексов. Результаты расчета приведены в таблице 10.

Таблица 10

## Результаты расчета геохимических индексов

№ образца	Глубина отбора, м	Литологическое описание	$C_{27}/C_{17}$	Pr / Ph	CPI	Ki	%O1	%Ga	Ts/Tm	$C_{35}/C_{34}$
1	1846-1890	Аргиллиты, алевролиты	0,60	1,42	1,15	0,93	0,40	2,10	0,50	0,68
2	2010-2030	Алевролит, песчаник, аргиллит	4,78	0,41	1,02	0,93	—	—	—	—
3	2140-2175	Аргиллиты, алевролиты	0,53	1,01	1,07	0,88	0,84	0,80	0,91	0,00
4	2220-2265	Аргиллиты темно-серые	1,29	1,24	1,08	0,79	0,67	0,30	0,63	0,00
5	2325,1-2325,5	Алевролит к/з	1,19	1,03	1,09	1,00	—	—	—	—
6	2333,8	Алевролит к/з	0,40	0,84	0,88	1,23	0,53	0,62	1,34	0,00
7	2340	Пленка нефтяная	0,14	1,09	0,83	0,66	0,30	0,42	0,62	0,00
8	2341,9	Аргиллит	0,09	1,21	1,26	0,58	1,47	3,24	3,35	0,00
9	2343,2	Песчаник м/з	0,19	0,90	0,98	0,72	0,62	5,83	1,09	0,00
10	2344,6	Алевролит к/з	0,61	1,01	1,05	0,99	0,42	2,43	1,15	0,00
11	2345,4	Песчаник м/з	0,60	0,82	0,93	0,66	0,21	4,65	0,98	1,81

12	2346,9- 2347	Песчаник алевритовый	0,44	0,85	1,01	0,69	0,42	2,43	1,08	1,82
13	2348- 2349,3	Песчаник м/з	0,30	0,80	0,97	0,67	0,21	4,65	1,07	1,48
14	2349,6- 2350	Алевролит к/з	0,54	0,69	0,90	0,73	—	—	—	—
15	2351	Алевролит м/з	0,56	0,94	1,05	0,66	—	—	—	—
16	2353- 2353,7	Песчаник алевритовый	0,52	0,87	1,02	0,75	2,02	1,66	0,87	0,00
17	2355,9	Аргиллит	0,28	1,19	1,20	0,67	—	—	—	—
18	2362,4	Аргиллит	0,16	0,99	1,26	0,97	—	—	—	—
19	2433,3	Алевролит	0,30	0,92	1,03	0,61	0,11	1,00	0,05	1,12
20	2439,9	Аргиллит	0,40	1,51	1,16	0,55	—	—	—	—
21	2445,1	Аргиллит	0,27	1,30	1,01	0,56	0,32	0,93	0,75	0,00
22	2450,6	Аргиллит	0,55	1,49	1,11	0,39	0,39	0,94	0,36	0,00
23	2492- 2516	Алевролиты, аргиллиты	12,58	0,34	1,02	0,67	0,90	3,53	0,29	0,00
24	2650	Буровой раствор с нефт. пленкой	0,18	1,00	0,91	1,54	0,47	0,29	0,71	0,00
25	2756- 2766	Аргиллиты, алевролиты	0,82	0,81	1,06	0,73	—	—	—	—
26	2779,4	Аргиллит	0,31	0,98	0,83	0,83	—	—	—	—
27	2791,2	Песчаник	1,13	0,76	1,00	0,85	—	—	—	—

Примечание: — спектр не идентифицирован из-за низкого содержания биомаркера.

Отношение нормальных алканов  $C_{27}$  к  $C_{17}$  используется для определения происхождения ОВ. Высокое значение этого параметра свидетельствует об аквагенном происхождении органического вещества ( $C_{27} < C_{17}$ ), низкое значение – террагенном происхождении.

Отношение пристана к фитану (Pr/Ph) является часто используемым геохимическим индексом, применяется для оценки окислительно-восстановительного потенциала бассейна, в котором происходило преобразование углеводорода фитола. В окислительных условиях из фитола образуется преимущественно пристан, а в восстановительных – фитан. Отношение  $Pr/Ph < 1$  характерно для битумоидов рассеянного ОВ, генетически

связанного с исходным ОВ, обогащенным фитопланктоном, а величины  $>1$  свидетельствуют о существенной примеси к этому ОВ зоопланктонного материала.

Коэффициент СРІ – это соотношение между концентрациями н-алканов с нечетным и четным числом атомов углерода; характеризует зрелые органические вещества, соответствующие главной зоне нефтеобразования.

Геохимический индекс Кі – изопреноидный коэффициент, характеризует степень катагенетической преобразованности.

Относительное процентное содержание углеводов гаммацерана (%Ga) и олеанана (%Ol) широко используется в исследованиях геохимии нефти и нафтидов. Высокое значение гаммацерана по сравнению с содержанием олеанана указывает на аквагенное происхождение органического вещества.

Соотношение  $T_s/T_m$  позволяет говорить о степени зрелости органического вещества. Если значение составляет порядка 1, то это указывает на то, что битумоиды находятся в главной зоне нефтеобразования, а на поздних стадиях катагенеза соотношение  $T_s/T_m$  составляет 5–10.

Геохимический индекс – соотношение гомологов  $C_{34}/C_{35}$  является некоторым индикатором оценки обстановки в диагенезе. При соотношении  $C_{34} < C_{35}$  наблюдаются морские условия седиментогенеза, а при  $C_{34} > C_{35}$  – континентальные.

Результаты анализа и выводы конкретных образцов по геохимическим индексам приведены выше (пункт 3.4 и 3.5).

Некоторая несогласованность данных пиролиза (преимущественного III тип ОВ) и результатов геохимических исследований (низкие значения отношения Pr/Ph) возможно объясняется эпигенетическими миграционными процессами, а именно – привнесением аллотигенных углеводов, образовавшихся из аквагенного ОВ в изучавшиеся осадки, накапливавшиеся преимущественно террагенных условиях.

## ВЫВОДЫ

1. По результатам пиролитических исследований 72 образцов кернa установлено, что большая часть их находится в главной зоне нефтеобразования. Исследованные образцы кернa преимущественно обладают небольшим генерационным потенциалом. Органическое вещество (ОВ) кернового материала является террагенным, связанным с высшей наземной растительностью. Большинство образцов относится к III типу, доля образцов I и II типа не превышает 20%;

2. Исследование группового состава битумоидов показало, что содержание насыщенных углеводородов (УВ) во всех образцах преобладает над содержанием ароматических. Доля насыщенных УВ варьируется в интервале 21,4–70,4%; доля ароматических углеводородов – в интервале 1,8 – 32,1%;

3. Определен индивидуальный УВ состав метано-нафтеновой фракции битумоидов и проведена идентификация биомаркеров с использованием хромато-масс-спектрометрии. Рассчитаны геохимические индексы ( $C_{27}/C_{17}$ , Pr/Ph, CPI, Ki, %Ol, %Ga, Ts/Tm,  $C_{34}/C_{35}$ );

4. Отношение n-алканов  $C_{27}/C_{17}$  не превышает 0,82 в большинстве образцов, что означает, что по генотипу и условиям осадконакопления данные образцы находятся ближе к аквагенным отложениям. Но также есть и образцы с высоким значением (до 12,58), что указывает на присутствие террагенного ОВ;

5. Значение соотношения Pr/Ph (от 0,34 до 1,51) свидетельствует о преимущественно морском происхождении ОВ исследуемых образцов кернa. Это подтверждает и факт преобладания стеранов состава  $C_{27}$ , и более высокое содержание гаммацерана (от 0,29 до 5,83%) по сравнению с олеонамом (от 0,11 до 2,02%) во всех исследуемых образцах;

6. Исследуемое ОВ во всех образцах имеет высокую степень катагенетического преобразования (коэффициент CPI от 0,83 до 1,26) и находится в главной зоне нефтеобразования.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Фомин А.Н. Основы геологии и петрологии твердых горючих ископаемых: учеб. пособие / А.Н. Фомин. Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019. 224 с.
2. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. – М.: Мир, 1981. 501 с.
3. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза, М.: Изд-во АН СССР, 1962. 550с.
4. Гончаров И.В., Фадеева С.В., Самойленко В.В. Генерационный потенциал органического вещества пород баженовской свиты юговостока Западной Сибири (Томская область). Нефтяное хозяйство, 2014. № 11. 1216 с.
5. Вассоевич Н.Б. О терминологии, применяемой для обозначения стадий и этапов литогенеза. – Л.: Гостоитохиздат, 1957. с. 150–175.
6. Холодов В. Н. Геохимия осадочных пород, ее развитие и проблемы. В кн.: Литология в исследованиях Геологич. института АН СССР. М., Наука, 1980. 266 с.
7. Чудецкий М.Ю. Изотопный состав изопреноидных хемофоссилий в нефтях и его генетическая интерпретация // Актуальные проблемы нефти и газа. 2019. с. 1–13.
8. Каширцев В.А. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы/ В.А. Каширцев. Якутск: ЯФ Изд-во СО РАН, 2003.с. 39.
9. Коноплева И.В., Власова Л.Н., Немченко Т.Н. Исследование генезиса нефтей Восточной Камчатки по углеводородам-биомаркерам // Геохимия, 2018. №7. с. 709–717.
10. Современные методы исследования нефтей (справочно-методическое пособие) / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянка, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. 432 с.
11. Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Иванова Е.Н. Фенантрены, ароматические стераны и дибензотиофены в юрских отложениях Западно-

Сибирского нефтегазоносного бассейна и их значение для органической геохимии // Геология и геофизика, 2004. т. 45. №7. с. 873–883.

12. Magoon L. B., Dow W. G. The petroleum system – from source to trap // AAPG memoir 60, 2012. 312 p.

13. Карасева Т.В., Кожевникова Е.Е. Девонский терригенный нефтегазоносный комплекс южных районов Пермского края. Новые представления о геологическом строении и формировании нефтегазоносности. Монография. – Пермь: Перм. гос. нац. исслед. ун-т., 2019. 144 с.

14. Стифатов Б.М., Рублинецкая Ю.В. Пламенная фотометрия: метод. указ. к лаб. работе. / Сост.: Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая. – Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2017. 13 с.

15. Revenko A.G. Physical and chemical methods of researching rocks and minerals in the Analytical Centre of the Institute of the Earth's Crust, SB RAS. *Geodynamics & Tectonophysics* 5 (1), 2014. p. 101-114.

16. Ухова Н.Н., Сизых Ю.И., Ревенко А.Г. Метрологическая оценка методики определения содержания щелочных элементов в образцах горных пород на атомно-абсорбционном спектрофотометре «SOLAAR M» // Тез. докл. Съезда аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности». – М.: ИСХ РАН, 2010. с. 301–302.

17. Заватский М.Д. Геохимия нефти и газа: практикум / М.Д. Заватский.– Тюмень: ТюмГНГУ, 2011. 92 с.

18. Бордовская М.В. Основы геохимии, геохимические методы поисков, разведки и контроля за разработкой месторождений нефти и газа: учебник для студентов вузов/ Мария Бордовская, Агалар Гаджи- Касумов, Алексей Карцев – М.: Недра, 1989. 244 с.

19. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth history*. 2005. V.2. 745 p.

20. Carvajal-Ortiz H., Gentzis T. Critical considerations when assessing hydrocarbon plays using Rock-Eval pyrolysis and organic petrology data: data quality revisited. *Int. J. Coal Geol.* 152. 2015. p. 113–122.

21. Нефтегазоматеринский потенциал и метод его определения: [сайт]. – URL: <http://spb-sovtrans.ru/geologiya-i-geohimiya-nefti/490-neftegazomaterinskiy-potencial-i-metod-ego-opredeleniya.html>. – Геология и геохимия нефти и газа. – (Дата обращения: 25.08.2020).
22. Методические рекомендации по применению пиролитических методов моделирования в органической геохимии/ Сост.: В.Н. Меленевский, ред: А.Э. Конторович; СНИИГГиМС, Новосибирск, 1991. 48 с.
23. Васильев В.В. Методы оценки качества нефтегазоматеринских пород: учебное пособие/ В.В. Васильев. – Ухта: УГТУ, 2012. 56 с.
24. Justwan H., Dahl B. Quantitative hydrocarbon potential mapping and organofacies study in the Greater Balder area, Norwegian North Sea. In: Dore, A.G., Vinino, A. (Eds.), Petroleum Geology, Northwest Europe and Global Prospective Proceedings of the 6th Petroleum Geology Conference, 2005. p. 1317– 1329.
25. Современные методы анализа в органической геохимии / Под ред. А.Э. Конторовича. Новосибирск: СНИИГГиМС, 1973. Вып. 166. с.100.
26. Борисова, Л. С. Комплекс химических и физических методов получения и исследования компонентов органического вещества пород и нефтидов: учеб.-метод. Пособие. 2-е изд., испр. и доп. / Л. С. Борисова, Е. А. Фурсенко, Е. А. Костырева, И. Д. Тимошина; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019. 84 с.
27. Бакин В.Е., Анциферов А.С., Варламов И.П. Геология нефти и газа Сибирской платформы / под ред. А. Э. Конторовича. М.: Недра, 1981. 551 с.
28. Корчагина Ю.И. Методы исследования органического вещества осадочных пород / Ю.И. Корчагина, О.П. Четверикова. М.: Недра, 1976.158 с.
29. Маслов А.В. Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных. Учебное пособие. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2005. 289 с.
30. ГОСТ Р 52063. Нефтепродукты жидкие. Определение группового углеводородного состава методом флуоресцентной индикаторной адсорбции. – Москва, 2001. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200032028>.

31. Нечипоренко А.П., Орехова С.М., Кондратьева Н.Е. Практическое руководство к лабораторным работам по физикохимическим методам анализа: хроматографические, электрохимические, спектральные. Теория и практика. Часть I: Учебное пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2016. 187 с.
32. Егазарьянц С. В. Хроматографические методы анализа нефтепродуктов // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2009. №2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/hromatograficheskie-metody-analiza-nefteproduktov>.
33. Сакодынский К.И., Бражников В.В. Аналитическая хроматография/ К.И. Сакодынский, В.В. Бражников, С.А. Волков и др. –М.: Химия, 1993.464 с.
34. Чалая О. Н. Основы хроматографии / О. Н. Чалая, В. А. Каширцев. Якутск. 1997. 155 с.
35. Керимов В.Ю., Мустаев Р.Н., Осипов А.В. Особенности генерации углеводородов на больших глубинах земной коры. – Доклады академии наук. 2018. т.483. №3. с. 299–303.
36. Виноградова Т.Л., Пунанова С.А. Геохимические закономерности изменения состава нефтей при гипергенезе // Геология нефти и газа. – 2012. №3. 10 с.
37. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. –М.: Изд-во Наука, 1984. 264 с.
38. Connan J., Cassou A.M. Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels // Geochim. at Cosmochim. Acta. 1980. Vol. 44. p. 1–23.
39. Камьянов В.Ф., Головки А.К. Новый подход к химической типизации нефтей. Тезисы материалов V международной конференции «Химия нефти и газа». Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2003. с.7-9.
40. Строганов Л.В., Скоробонатов В.А. Газы и нефти ранней генерации Западной Сибири. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр». 2005. с. 91–93.
41. Раабен В.Ф. Размещение нефти и газа в регионах мира. – М.: Наука, 1978. 144 с.

42. Виноградова Т.Л., Пунанова С.А. Углеводородные системы ранней генерации // Геохимия, 2009. №1. с.103–108.
43. Snowdon L.R., Powett T.G. Immature oil and condensate modification of Hydrocarbon generation model for Terrestrial Organic matter // AAPG –1982.V. 66. N 6. p. 775–788.
44. Williams L. Sub tidal aromatolites in Morterey Formation and other organic-rich rocks as suggested source contributors to petroleum formation // AAPG. 1984. V.68. N. 12. p. 1879–1893.
45. Бушнев Д. А., and Бурдельная Н. С. Химическая структура керогена Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. № 9-1. 2010. с. 36-37.
46. Kontorovich A.E., Bogorodskaya L.I., Borisova L.S. / Geochemistry and Catagenetic Transformation of Kerogen from the Bazhenov Horizon. [Geokhimia] 2019. 64(6). p. 585–593.
47. Goncharov V., Samoilenko V.V., Oblasov N.V. Types of organic matter and catagenesis of the Bazhenov formation and its same-aged analogues / V. Goncharov, V.V. Samoilenko, N.V. Oblasov, S.V. Fadeeva. TomskNIPIneft JSC, RF, Tomsk. 2016.
48. Столбова Н.Ф. Развитие представлений об особенностях углеродистых отложений доманикового типа // Известия ГПУ, 2002. № 8.
49. Грачев С.И., Зотова О.П., Зубарев Д.И. Особенности геологического строения отложений баженовской свиты на территории Западной Сибири // Академический журнал Западной Сибири. 2019. Т. 15. № 1 (78).с.17–18.
50. Нефтяные сланцы США // Карта, геология и ресурсы – Горные породы: [сайт]. 2021. URL: <https://ru.limehousetownhall.org.uk/184-united-states-oil-shale-deposits.html> (дата обращения: 05.04.2021).
51. Локтионова О.А., Калинина Л.М., Сафронов П.И. Моделирование тогурской свиты как источника углеводородов в ниже-среднеюрских

отложениях Усть-Тымской мегавпадины (Томская область) // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2018. с.8.

52. Козлова Е.В., Калмыков Г.А., Ганичев Д.И. Формы нахождения углеводородов в породах баженовской свиты. – Геофизика, 2015. № 3. с. 1522.

53. Зубков М.Ю., Дерягина О.И., Скрылев С.А. Литолого-пиролитическая характеристика и реконструкция условий образования нижнекембрийских отложений Берямбинской площади (Красноярский край). Горные ведомости. Тюмень. № 10 (65). 2009. с. 16-39.

54. РД 39-0147716-505-85. Порядок отбора, привязки, хранения, движения и комплексного исследования керна, и грунтов нефтегазовых скважин. Министерство нефтяной промышленности СССР. Уфа, 1985.

55. Ильинская В.В., Генетическая связь углеводородов органического вещества пород и нефтей/ В.В. Ильинская. – М.: Недра, 1985.160 с.

56. Gelpi E. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae/ E. Gelpi, H. Schneider, J. Mann, J. Oro// *Phytochemistry*, 1970. V.9. p. 603-612.

57. Rashid M. Pristane-phytane ratios in relation to source and diagenesis of ancient sediments from the Labrador shelf. – *Chem. Geol.*, 1979, vol. 25. p. 109-122.

58. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири/ И.В. Гончаров. М.: Недра, 1987. 180 с.

59. Huang W.-Y. Sterols as ecological indicators/ W.-Y. Huang, W.G. Meinschein // *Geochim. Et Cosmochim. Acta*. 1979. V.43. - №7. – p. 739-745.

60. 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.

61. 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.

62. Peters K. E. The biomarker guide / K. E. Peters, C. C. Walters, J. M. Moldowan. Cambridge University Press, 2007. 1155 p.

63. Костырева Е.А. Геохимия и генезис палеозойских нефтей юго-востока Западной Сибири. – Новосибирск: СО РАН. Филиал «Гео», 2005. 183 с.

Результаты пиролитических исследований и содержание органического углерода ( $C_{орг}$ ) в образцах

№ обр.	Глубина отбора, м	$C_{орг}$ породы, %	$S_1$ , мг УВ/г пор	$S_2$ , мг УВ/г пор	$T_{max}$ , °C	НЦ, мг УВ/г $C_{орг}$
1	2	4	5	6	6	7
1	1800,0	0,97	0,08	0,40	448	42
2	1820,0	0,04	0,07	0,17	420	423
3	1844,0	0,27	0,05	0,23	443	85
4	1852,0	0,95	0,09	0,68	447	71
5	1860,0	0,78	0,04	0,29	452	37
6	1868,0	0,68	0,03	0,39	450	57
7	1878,0	0,88	0,05	0,59	449	67
8	1882,0	1,10	0,10	0,87	446	79
9	1890,0	0,59	0,18	0,50	439	85
10	1906,0	0,91	0,06	1,54	444	169
11	1930,7	0,84	0,01	1,03	446	123
12	1960,0	0,07	0,01	0,06	435	96
13	2002,5	0,36	0,06	0,16	445	45
14	2034,0	0,70	0,07	0,26	449	37
15	2038,0	0,57	0,04	0,27	449	47
16	2080,0	0,33	0,12	0,46	435	140
17	2115,0	0,36	0,07	0,13	440	37
18	2170,0	0,35	0,03	0,35	502	101
19	2222,0	0,60	0,03	0,40	449	66
20	2228,0	0,64	0,02	0,27	449	42
21	2265,0	0,45	0,02	0,27	440	60
22	2300,0	0,05	0,04	0,16	427	309
23	2320,0	1,63	0,03	0,18	445	11
24	2331,5	0,19	0,05	0,13	419	69
25	2340,0	0,45	0,13	1,03	482	231
26	2345,4	0,32	1,39	0,42	363	132
27	2348,0	0,23	1,47	0,50	415	215
28	2354,6	2,85	0,15	1,93	460	68
29	2360,0	0,31	1,03	0,28	457	92
30	2362,4	1,20	0,12	0,97	458	81

31	2392,0	1,61	0,07	1,28	452	79
32	2400,0	1,13	0,01	0,67	446	59
33	2422,0	1,78	0,09	1,45	449	81
34	2430,0	1,41	0,01	0,15	456	11
35	2452,0	1,85	0,28	1,38	454	75
36	2458,0	3,51	0,09	1,56	451	44
37	2470,0	2,63	0,18	2,07	453	79
38	2482,0	1,79	0,12	1,08	452	60
39	2492,0	2,01	0,14	1,52	454	76
40	2522,0	1,28	0,06	0,30	457	24
41	2530,0	1,56	0,05	0,38	456	25
42	2555,0	1,75	0,09	0,73	461	41
43	2585,0	3,53	0,10	1,05	517	30
44	2610,0	0,31	0,08	0,29	449	95
45	2620,0	2,22	0,11	0,46	541	21
46	2645,0	1,77	0,05	0,14	453	8
47	2670,0	3,05	0,24	0,91	531	30
48	2714,0	3,61	0,19	1,01	493	28
49	2726,0	1,40	0,13	0,57	505	41
50	2740,0	2,17	0,16	0,79	499	37
51	2752,0	2,08	0,83	7,50	520	361
52	2760,0	3,56	0,12	0,93	538	26
53	2770,0	0,22	0,03	0,09	420	43
54	2775,6	7,47	0,30	1,55	545	21
55	2790,5	2,15	0,10	0,39	526	18
56	2825,0	4,96	0,11	0,74	580	15
57	2860,0	0,17	0,11	0,04	447	26
58	2895,0	3,49	0,35	2,22	484	64
59	2915,0	9,38	0,54	6,76	469	72
60	2940,0	2,58	0,26	1,88	471	73
61	2960,0	2,77	0,18	1,66	470	60
62	3000,0	2,17	0,26	0,92	471	42
63	3065,0	2,64	0,12	0,67	473	25
64	3090,0	1,28	0,24	0,81	476	63
65	3168,0	6,67	0,22	2,57	489	39
66	3178,0	14,90	0,38	4,58	497	31
67	3192,0	0,58	0,06	0,24	436	42
68	3224,0	1,17	0,16	0,11	413	9
69	3250,0	3,06	0,10	0,23	520	7
70	3312,0	2,03	0,08	0,53	470	26
71	3370,0	1,89	0,15	0,09	420	5
72	3605,0	1,04	0,16	0,88	454	85

## Групповой и углеводородный состав битумоидов, экстрагированных из образцов скважины

№ образца	Глубина отбора, м	В % на породу		Групповой состав, в % на навеску битумоида							Смолы/асфальтеновые компоненты	Углеводородный состав, %	
		Бхл	Навеска битумоида, г	углеводороды			смолы			асфальтены		насыщенные УВ	ароматические УВ
				насыщенные	ароматические	сумма	бензолные	спиртобензолные	сумма				
1	1846-1890	0,03	0,0094	21,43	7,14	28,57	4,08	59,18	63,27	8,16	7,75	75,00	25,00
2	2010-2030	0,02	0,0052	34,55	5,45	40,00	12,73	41,82	54,55	5,45	10,00	86,36	13,64
3	2140-2175	0,01	0,0118	43,55	4,03	47,58	7,26	35,48	42,74	9,68	4,42	91,53	8,47
4	2220-2265	0,02	0,0152	30,52	8,44	38,96	1,95	52,60	54,55	6,49	8,40	78,33	21,67
5	2325,1-2325,5	0,02	0,0122	37,50	14,58	52,08	7,29	39,58	46,88	1,04	45,00	72,00	28,00
6	2333,8	0,01	0,011	32,14	1,79	33,93	16,96	42,86	59,82	6,25	9,57	94,74	5,26
7	2340	0,01	0,065	60,47	21,74	82,21	6,13	11,07	17,19	0,59	29,00	73,56	26,44
8	2341,9	0,05	0,024	44,69	12,39	57,08	1,77	34,07	35,84	7,08	5,06	78,29	21,71
9	2343,2	0,35	0,066	70,41	2,28	72,69	9,56	16,08	25,64	1,67	15,36	96,87	3,13
10	2344,6	0,02	0,0153	46,30	10,49	56,79	4,94	33,33	38,27	4,94	7,75	81,52	18,48
11	2345,4	0,34	0,0956	62,12	15,61	77,73	8,53	13,22	21,75	0,52	41,80	79,92	20,08

12	2346,9- 2347	0,26	0,067	50,19	32,12	82,31	3,08	13,46	16,54	1,15	14,33	60,98	39,02
13	2348- 2349,3	0,17	0,0419	47,91	23,30	71,20	2,88	24,35	27,23	1,57	17,33	67,28	32,72
14	2349,6- 2350	0,02	0,0179	35,09	13,16	48,25	1,75	40,35	42,11	9,65	4,36	72,73	27,27
15	2351	0,02	0,0145	35,82	14,18	50,00	4,48	36,57	41,04	8,96	4,58	71,64	28,36
16	2353- 2353,7	0,02	0,0144	52,15	8,59	60,74	2,45	26,38	28,83	10,43	2,76	85,86	14,14
17	2355,9	0,04	0,019	47,19	13,48	60,67	6,74	24,16	30,90	8,43	3,67	77,78	22,22
18	2362,4	0,10	0,051	34,00	4,92	38,93	2,24	12,30	14,54	46,53	0,31	87,36	12,64
19	2433,3	0,67	0,1312	57,37	10,29	67,65	12,18	18,52	30,70	1,65	18,65	84,79	15,21
20	2439,9	0,04	0,0265	47,96	8,92	56,88	2,97	24,91	27,88	15,24	1,83	84,31	15,69
21	2445,1	0,04	0,0276	44,49	11,03	55,51	2,57	27,21	29,78	14,71	2,03	80,13	19,87
22	2450,6	0,03	0,0228	25,46	18,06	43,52	3,24	29,17	32,41	24,07	1,35	58,51	41,49
23	2492- 2516	0,02	0,0057	30,43	15,22	45,65	0,00	50,00	50,00	4,35	11,50	66,67	33,33
24	2650	0,85	0,075	32,07	4,75	36,82	1,43	60,33	61,76	1,43	43,33	87,10	12,90
25	2756- 2766	0,01	0,0082	26,53	15,31	41,84	13,27	33,67	46,94	11,22	4,18	63,41	36,59
26	2779,4	0,02	0,017	50,85	15,25	66,10	1,13	29,38	30,51	3,39	9,00	76,92	23,08
27	2791,2	0,01	0,0119	40,17	8,55	48,72	1,71	43,59	45,30	5,98	7,57	82,46	17,54

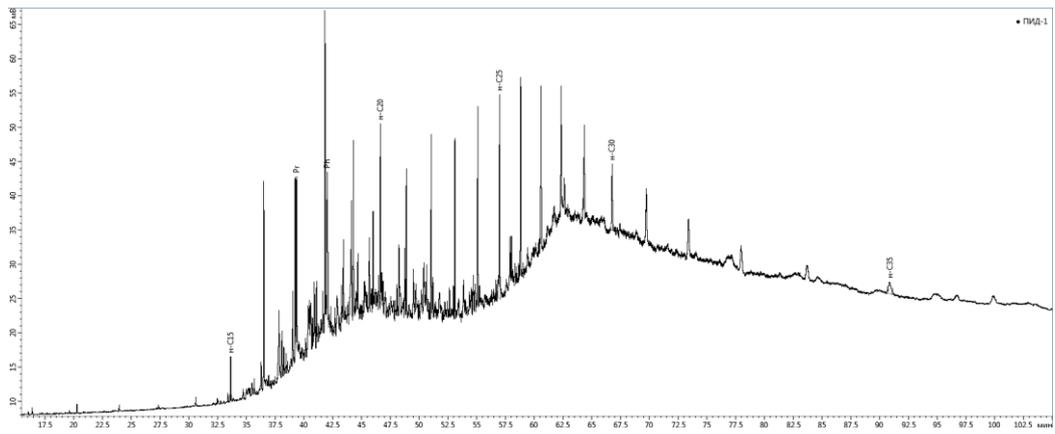
Распределение нормальных алканов в насыщенной фракции битумоидов, экстрагированных из образцов скважины

№ образца	Глубина отбора, м	в % на сумму нормальных алканов													
		C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>19</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>21</sub>	C <sub>22</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	1846-1890	0,16	0,23	0,43	0,46	0,19	0,47	2,01	9,53	7,46	10,94	9,68	7,29	5,70	5,05
2	2010-2030	0,75	0,81	1,73	0,93	0,19	0,15	0,15	0,39	1,41	4,86	4,50	5,70	4,28	5,35
3	2140-2175	0,14	0,22	0,31	0,26	0,14	0,43	2,12	10,36	8,50	16,39	6,55	7,43	4,80	4,93
4	2220-2265	0,18	0,27	0,41	0,26	0,14	0,27	1,20	7,26	4,82	12,09	4,79	5,72	3,82	4,89
5	2325,1- 2325,5	0,18	0,20	0,24	0,20	0,11	0,28	1,27	5,96	4,70	8,42	4,83	5,20	4,31	5,46
6	2333,8	0,26	0,30	0,48	0,53	0,31	0,38	0,86	5,09	9,64	11,28	9,91	7,10	5,90	4,84
7	2340	0,00	0,14	0,39	0,32	1,00	4,99	11,48	11,57	10,99	10,11	9,01	7,84	6,48	6,47
8	2341,9	0,13	0,19	0,55	0,46	0,32	1,01	5,61	13,26	12,68	12,27	10,77	9,21	8,16	7,43
9	2343,2	0,08	0,11	0,37	1,23	2,18	3,86	7,40	10,72	9,03	9,38	11,61	8,60	8,58	6,08
10	2344,6	0,15	0,22	0,29	0,22	0,13	0,50	3,56	10,97	8,14	11,43	7,50	5,97	4,60	4,64
11	2345,4	0,03	0,05	0,09	0,09	0,22	1,88	5,14	7,37	7,14	7,06	8,49	6,96	6,37	6,24
12	2346,9- 2347	0,04	0,08	0,12	0,14	0,83	4,36	7,75	9,53	8,10	7,10	8,50	6,59	6,08	5,50
13	2348- 2349,3	0,05	0,09	0,14	0,17	1,04	4,86	8,70	10,70	8,91	8,36	10,21	6,86	6,33	5,06

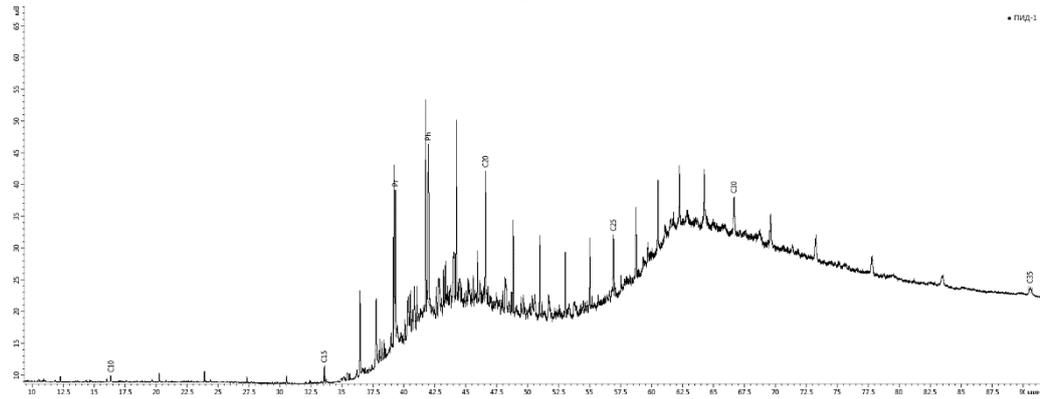
14	2349,6- 2350	0,09	0,10	0,12	0,09	0,05	0,11	0,21	1,62	5,32	10,11	12,59	12,72	11,15	9,63
15	2351	0,08	0,09	0,14	0,11	0,06	0,16	0,54	3,32	6,72	10,79	11,48	11,06	9,37	8,45
16	2353- 2353,7	0,07	0,09	0,15	0,14	0,08	0,28	1,28	5,36	7,36	9,31	10,08	9,19	8,71	8,01
17	2355,9	0,00	0,10	0,43	0,48	0,26	0,47	2,70	8,22	10,62	11,80	11,42	9,29	8,42	7,23
18	2362,4	0,25	0,33	0,67	1,04	1,25	1,54	3,46	9,29	10,46	11,95	10,79	8,62	7,89	9,06
19	2433,3	0,03	0,05	0,12	0,25	0,96	4,66	10,22	11,46	10,01	8,21	8,65	6,83	5,57	4,64
20	2439,9	0,04	0,06	0,09	0,14	0,14	0,46	2,45	7,05	7,46	8,89	13,11	9,38	8,77	8,00
21	2445,1	0,06	0,07	0,11	0,08	0,17	0,59	2,79	8,04	9,61	11,24	10,64	9,19	8,12	6,94
22	2450,6	0,06	0,06	0,10	0,07	0,06	0,14	0,83	3,58	6,39	9,31	11,06	11,02	10,80	9,63
23	2492-2516	0,58	0,58	1,11	0,38	0,14	0,10	0,08	0,20	0,60	3,42	3,27	4,87	3,88	5,12
24	2650	0,31	0,36	0,80	0,85	1,30	2,74	6,29	8,64	7,17	10,61	11,79	11,60	10,22	7,94
25	2756-2766	0,25	0,31	0,45	0,40	0,13	0,27	0,36	3,31	6,27	12,85	7,95	7,48	5,83	6,08
26	2779,4	0,16	0,23	0,37	0,42	0,25	1,13	2,85	10,01	9,86	12,71	8,85	7,58	6,04	6,09
27	2791,2	0,12	0,15	0,25	0,14	0,12	0,25	0,47	2,23	4,44	7,88	9,83	9,11	8,23	7,82

№ образца	Глубина отбора, м	в % на сумму нормальных алканов													
		C <sub>23</sub>	C <sub>24</sub>	C <sub>25</sub>	C <sub>26</sub>	C <sub>27</sub>	C <sub>28</sub>	C <sub>29</sub>	C <sub>30</sub>	C <sub>31</sub>	C <sub>32</sub>	C <sub>33</sub>	C <sub>34</sub>	C <sub>35</sub>	C <sub>36</sub>
17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
1	1846-1890	4,25	4,59	4,20	3,79	4,44	3,05	3,54	2,04	3,33	3,31	1,77	1,37	0,74	0,00
2	2010-2030	5,31	6,56	6,92	7,82	6,72	5,40	5,14	4,70	4,95	3,90	3,40	3,30	2,62	2,07
3	2140-2175	3,87	4,53	3,38	4,82	4,50	2,92	3,11	2,11	3,02	1,81	1,31	1,25	0,80	0,00
4	2220-2265	4,53	6,20	6,91	6,32	6,24	5,32	3,42	3,32	3,62	2,32	2,61	1,79	1,28	0,00
5	2325,1- 2325,5	5,47	6,31	7,50	6,91	5,60	4,92	4,84	3,38	3,29	2,88	2,57	1,75	1,82	0,00
6	2333,8	3,90	4,79	3,69	4,90	3,86	3,71	3,43	3,46	3,46	3,75	1,92	1,12	1,12	0,00
7	2340	5,24	4,41	2,53	1,87	1,59	1,97	0,31	0,25	0,58	0,45	0,00	0,00	0,00	0,00
8	2341,9	6,22	5,07	2,87	1,88	1,10	0,30	0,33	0,06	0,09	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
9	2343,2	5,05	4,27	2,69	2,03	1,71	1,07	0,70	0,94	0,65	0,61	0,61	0,45	0,00	0,00
10	2344,6	3,83	5,28	6,47	6,13	5,00	3,50	3,03	2,38	1,91	2,12	1,33	0,73	0,00	0,00
11	2345,4	5,98	5,78	4,80	5,06	4,30	3,50	2,32	2,57	2,24	1,96	1,37	1,14	1,28	1,39
12	2346,9- 2347	4,72	4,65	4,16	4,16	3,57	2,79	2,11	2,06	1,95	1,57	1,51	0,97	1,04	0,00
13	2348- 2349,3	4,19	4,22	3,15	3,09	2,67	2,10	1,96	1,63	1,41	1,43	1,00	0,86	0,82	0,57
14	2349,6- 2350	7,54	6,18	4,68	4,30	2,87	1,90	1,53	0,98	0,82	1,08	1,40	2,83	0,00	0,00
15	2351	7,13	6,44	5,18	4,60	3,78	2,61	1,99	1,55	1,63	0,87	0,71	0,71	0,44	0,00

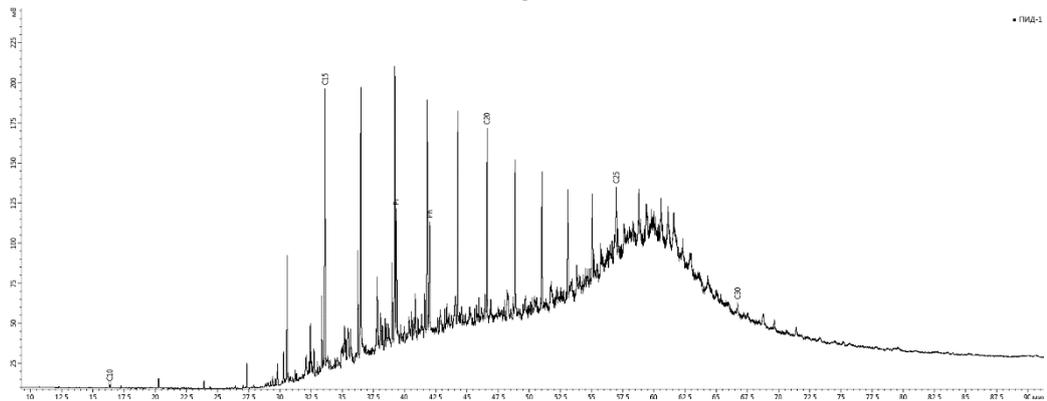
16	2353- 2353,7	7,20	7,05	5,33	5,22	3,79	2,49	1,91	1,61	1,71	1,06	0,94	0,48	0,59	0,00
17	2355,9	6,93	5,59	4,61	3,82	3,01	1,48	1,37	0,81	0,78	0,11	0,04	0,00	0,00	0,00
18	2362,4	7,29	7,03	3,86	2,53	1,68	0,57	0,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
19	2433,3	4,26	4,15	3,46	3,46	3,01	1,99	1,46	1,15	1,34	1,03	1,01	1,03	1,01	0,51
20	2439,9	7,56	6,53	4,90	4,42	2,96	1,74	1,51	0,95	1,30	0,33	0,96	0,44	0,37	0,54
21	2445,1	5,80	5,13	4,14	3,54	2,63	1,97	1,61	1,62	1,58	1,44	1,21	0,77	0,93	0,00
22	2450,6	8,86	6,74	5,35	4,00	3,54	2,32	1,71	1,07	1,03	0,79	0,54	0,43	0,50	0,00
23	2492- 2516	4,85	6,67	6,88	7,75	7,50	6,28	4,85	4,73	4,92	4,16	4,75	4,47	4,40	3,48
24	2650	5,21	4,27	2,13	2,82	1,27	0,82	0,74	0,33	1,26	0,53	0,00	0,00	0,00	0,00
25	2756- 2766	5,35	5,72	5,73	5,99	5,11	3,68	3,53	2,50	2,63	2,16	1,70	1,49	2,45	0,00
26	2779,4	4,57	4,99	3,60	4,37	3,07	2,71	2,04	1,92	1,62	1,51	0,94	1,50	0,62	0,00
27	2791,2	7,05	7,23	5,54	5,83	5,02	3,66	3,02	2,61	2,44	2,22	2,15	1,25	0,95	0,00



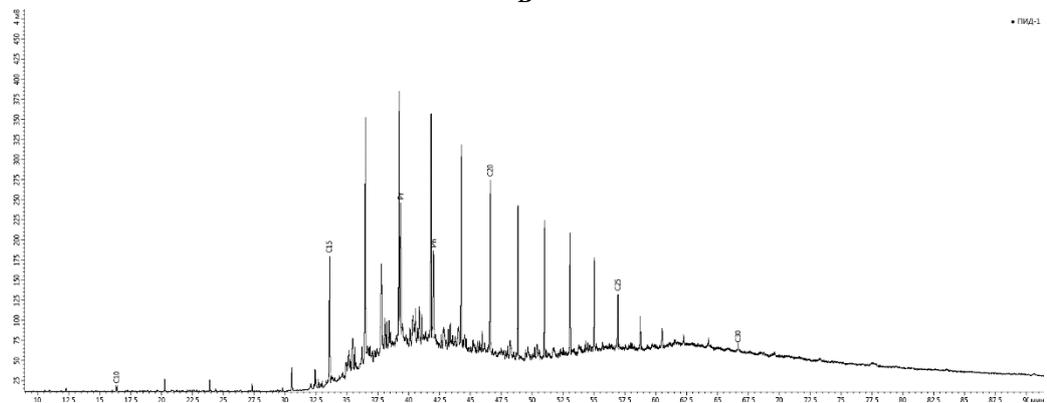
а



б



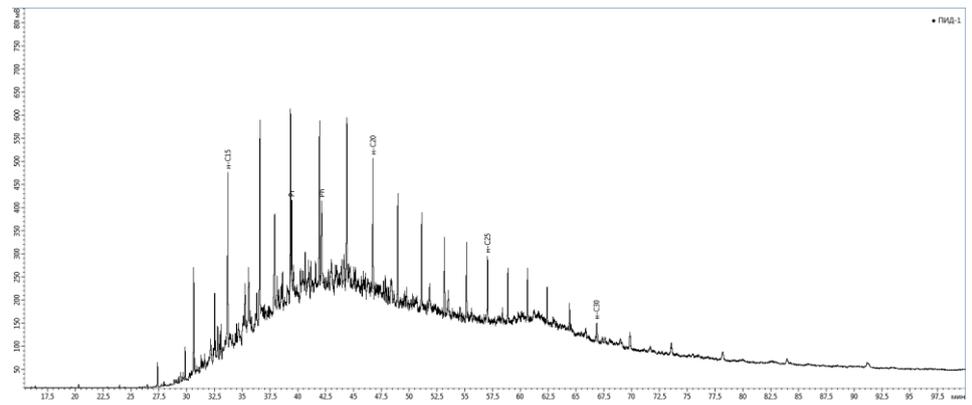
в



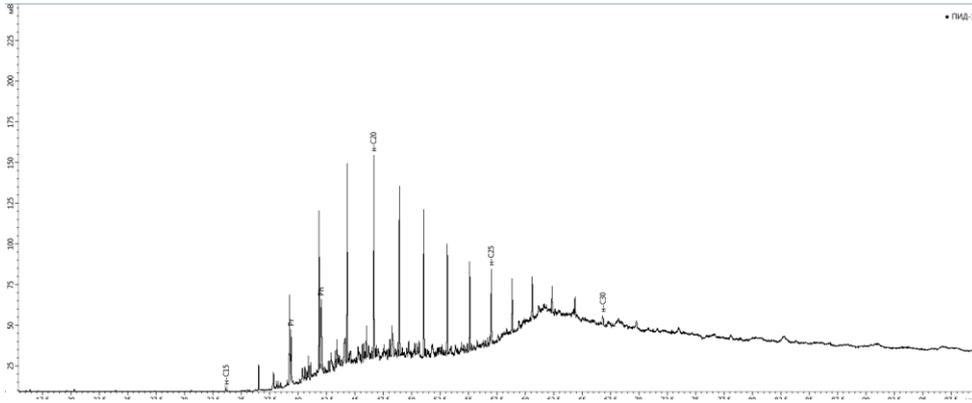
г

Рис.15. Хроматограммы насыщенных УВ, входящих в состав битумоидов, извлеченных из образцов 5 (а), 6 (б), 7 (в), 8 (г).

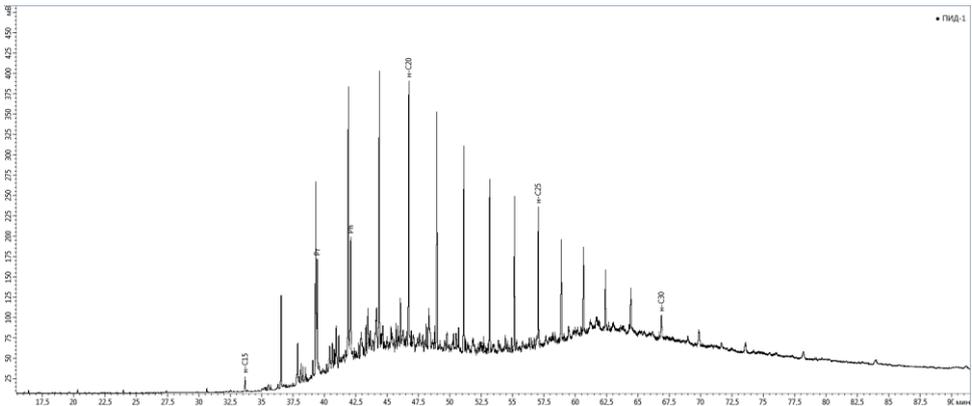




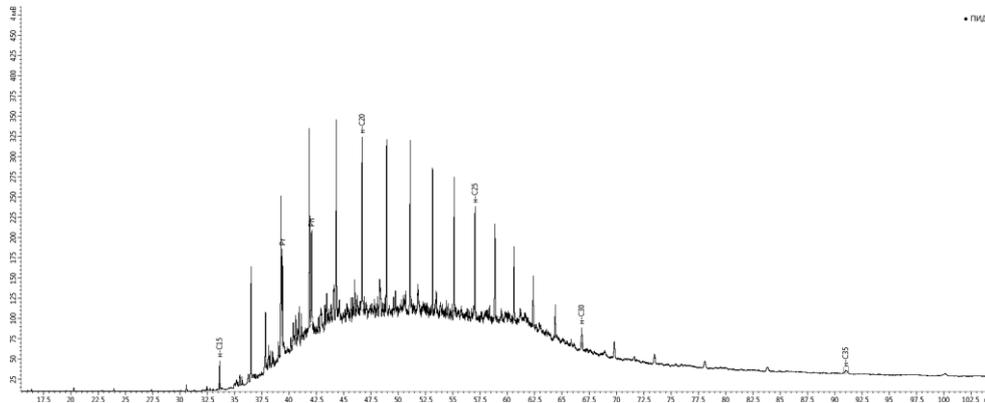
а



б



в



г

Рис.17. Хроматограммы насыщенных УВ, входящих в состав битумоидов, извлеченных из образцов 13 (а), 14 (б), 15 (в), 16 (г).

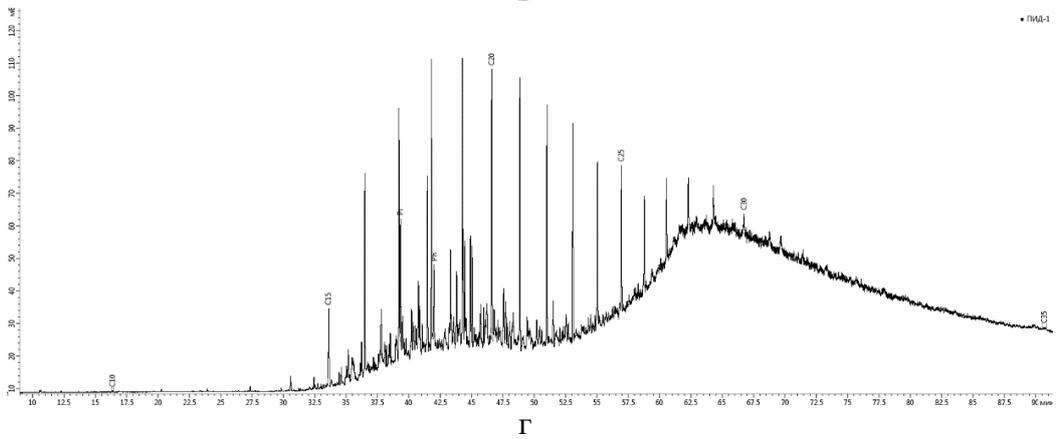
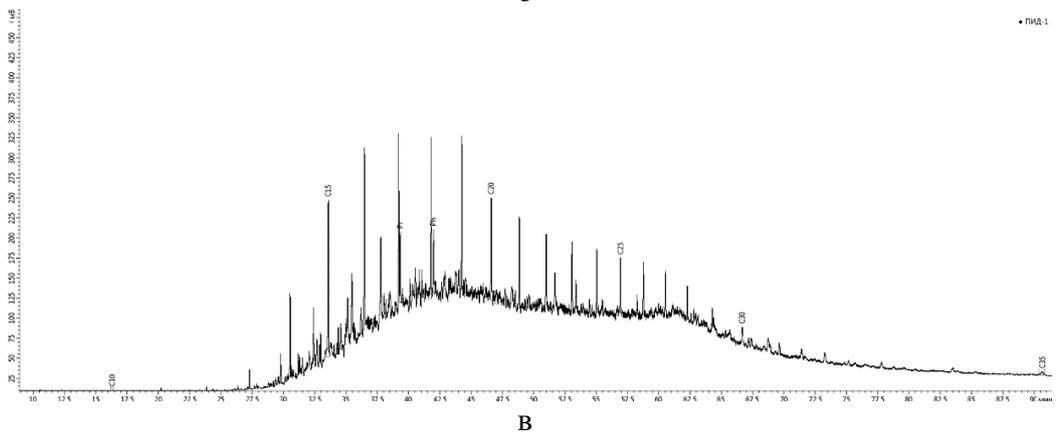
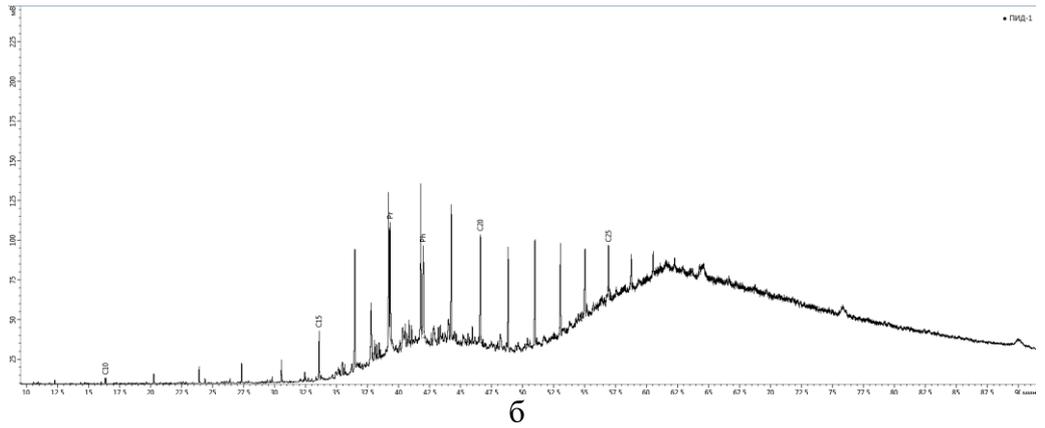
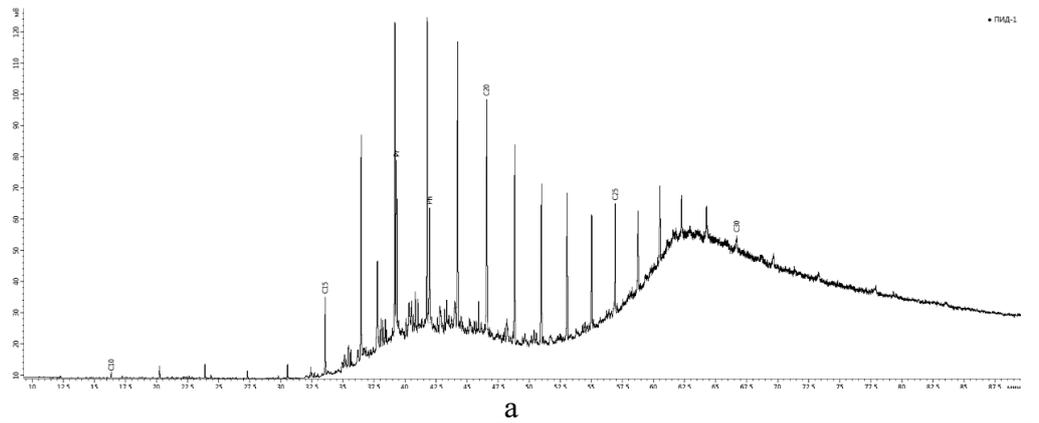


Рис.18. Хроматограммы насыщенных УВ, входящих в состав битумоидов, извлеченных из образцов 17 (а), 18 (б), 19 (в), 20 (г).

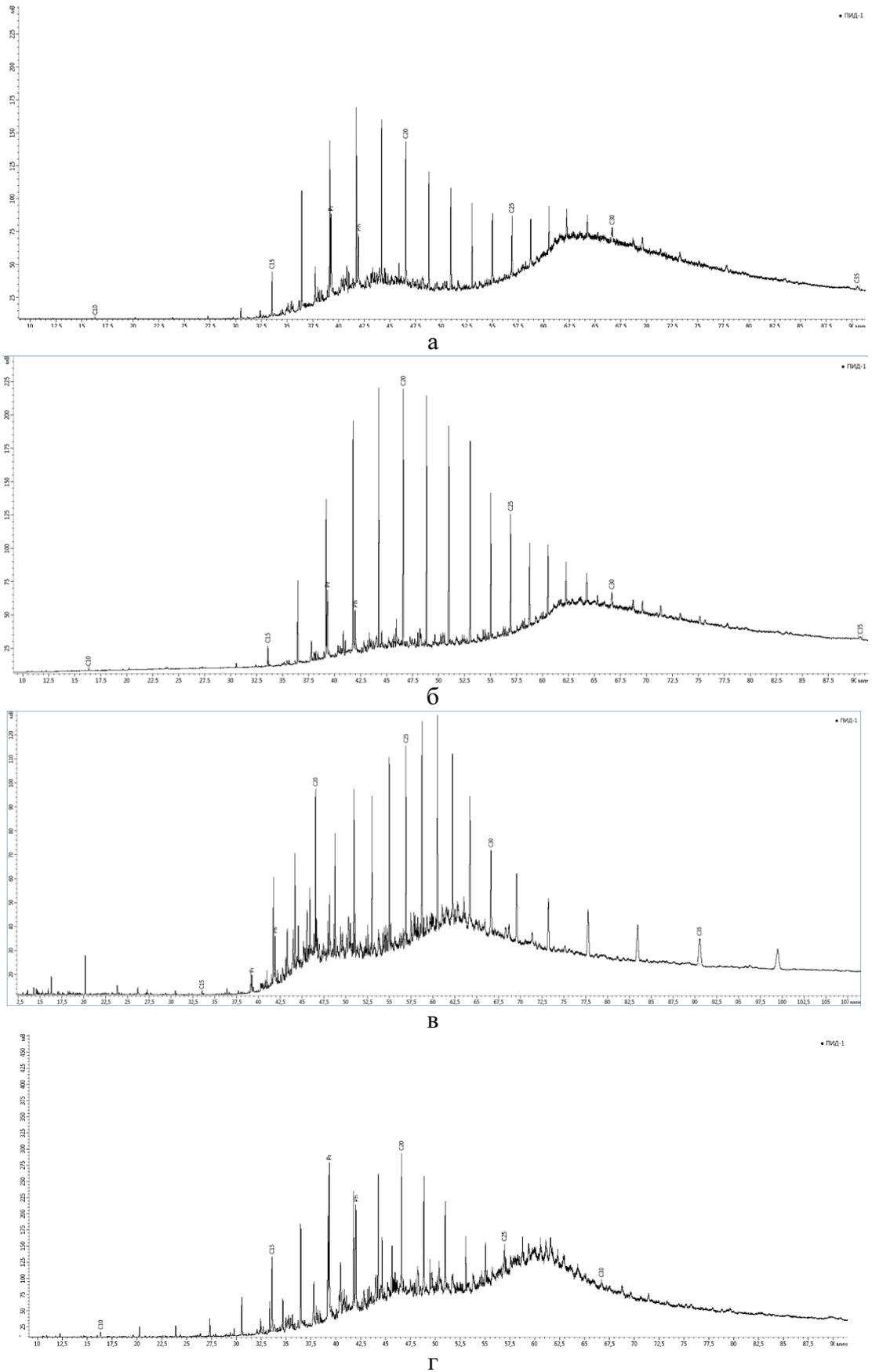
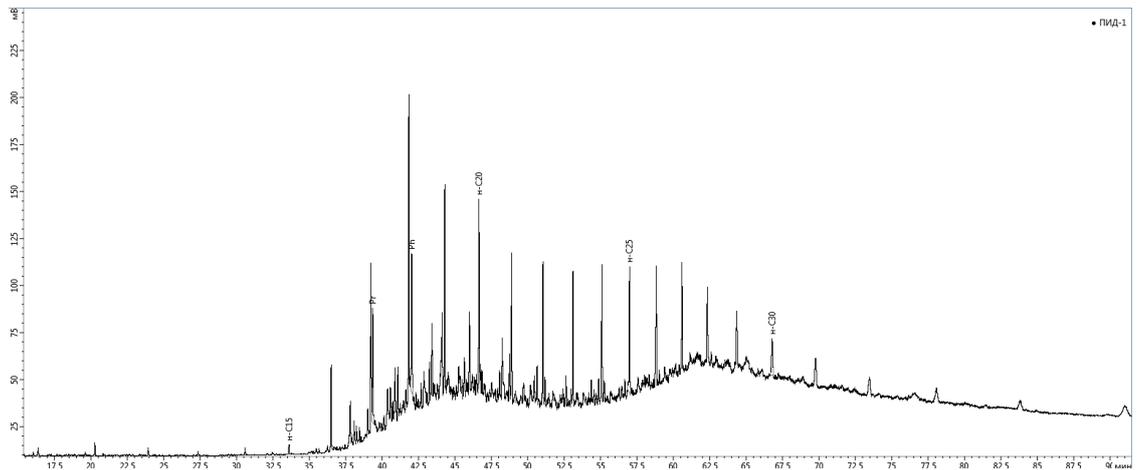
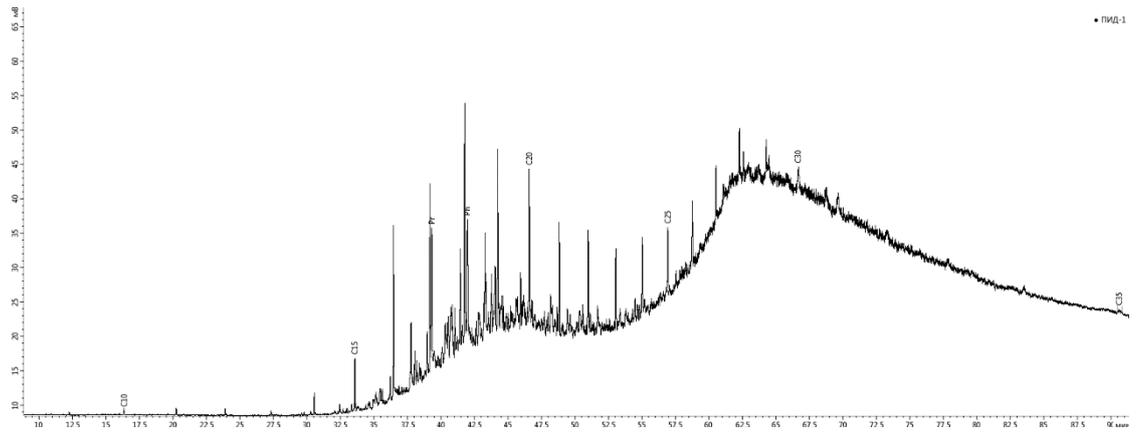


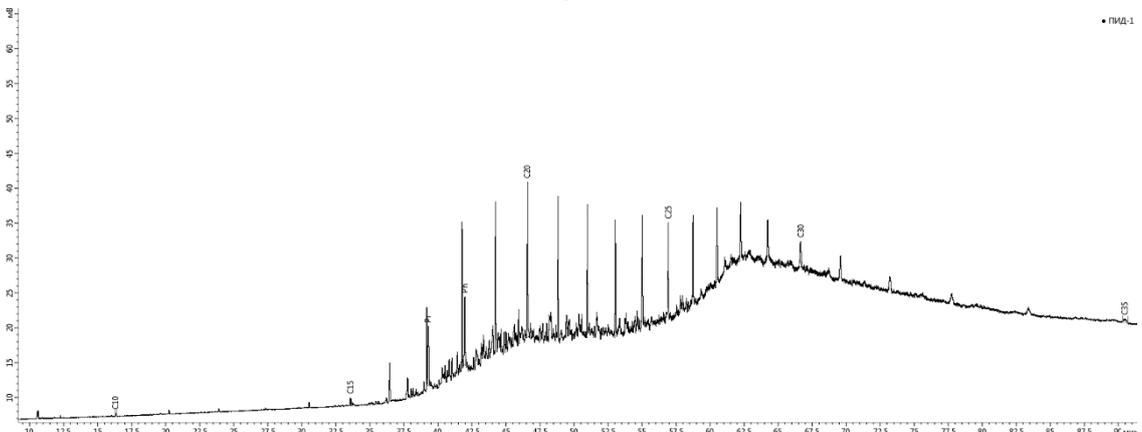
Рис.19. Хроматограммы насыщенных УВ, входящих в состав битумоидов, извлеченных из образцов 21 (а), 22 (б), 23 (в), 24 (г).



а



б



в

Рис.20. Хроматограммы насыщенных УВ, входящих в состав битумоидов, извлеченных из образцов 25 (а), 26 (б), 27 (в).

**Распределение ациклических изопреноидных углеводородов в насыщенной фракции битумоидов, экстрагированных из образцов скважины**

№ образца	Глубина отбора, м	В % на сумму изопреноидных алканов								
		C <sub>16(2,6,10)</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>19</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>21</sub>	C <sub>22</sub>	C <sub>23</sub>	C <sub>24</sub>	C <sub>25</sub>
1	1846-1890	0,30	2,86	43,14	30,33	14,22	2,63	0,79	2,42	3,31
2	2010-2030	0,26	0,25	11,78	28,90	18,15	20,33	10,66	6,00	3,68
3	2140-2175	0,23	2,29	32,22	32,05	15,52	3,85	10,25	2,24	1,36
4	2220-2265	0,24	2,19	29,94	24,12	25,14	2,94	10,36	2,26	2,81
5	2325,1-2325,5	0,20	3,26	34,20	33,16	20,05	3,34	1,61	1,77	2,41
6	2333,8	0,28	0,80	27,86	33,30	15,39	4,76	11,76	1,07	4,78
7	2340	5,17	4,28	31,08	28,63	8,30	4,85	11,57	4,11	2,23
8	2341,9	0,85	4,23	40,06	33,21	7,59	1,95	10,00	1,25	0,87
9	2343,2	6,15	2,59	29,05	32,46	11,89	4,76	6,43	2,16	4,51
10	2344,6	0,24	4,88	30,13	29,96	21,38	1,44	10,10	1,03	0,83
11	2345,4	2,84	6,92	25,89	31,46	14,86	9,04	4,33	2,38	2,29
12	2346,9-2347	6,54	3,27	26,24	30,88	14,09	9,66	4,77	1,89	2,66
13	2348-2349,3	7,23	2,62	25,55	31,88	12,57	12,54	4,92	1,68	1,02
14	2349,6-2350	0,09	0,40	25,95	37,71	21,45	2,11	8,84	1,56	1,87
15	2351	0,17	1,84	32,10	34,32	17,54	5,17	5,69	2,12	1,06
16	2353-2353,7	0,24	4,11	31,21	36,03	15,12	5,79	4,73	1,68	1,09
17	2355,9	0,61	2,67	41,33	34,81	10,29	5,68	2,32	0,35	1,94
18	2362,4	1,88	2,18	37,09	37,40	10,29	4,32	2,22	1,58	3,05
19	2433,3	8,43	3,25	28,23	30,60	13,19	5,00	3,42	2,38	3,11
20	2439,9	0,51	5,87	29,22	19,30	12,30	9,54	7,66	6,50	8,98
21	2445,1	0,63	4,00	34,03	26,14	14,36	4,02	12,41	1,30	2,94
22	2450,56	0,34	1,59	37,54	25,19	12,03	12,41	5,56	2,90	2,32
23	2492-2516	0,25	0,27	7,70	22,48	20,84	25,15	11,48	7,16	4,66
24	2650	1,82	2,21	33,85	33,94	8,77	12,58	2,94	2,08	1,80
25	2756-2766	0,20	1,22	26,60	33,02	27,94	2,90	5,15	1,55	1,42
26	2779,4	0,40	1,71	25,92	26,58	21,59	6,14	14,01	1,82	1,48
27	2791,2	0,18	1,13	19,93	26,19	19,19	6,03	20,63	3,06	3,52

Соотношения нормальных и изопреноидных углеводородов в насыщенной фракции битумоидов, экстрагированных из образцов скважины

№ образца	Глубина отбора, м	Соотношения нормальных и изопреноидных алканов						
		Pr / Ph	Pr / n-C <sub>17</sub>	Ph / n-C <sub>18</sub>	n-C <sub>27</sub> / n-C <sub>17</sub>	$\frac{\sum n-C_i}{\sum \text{izo}-C_i}$	CPI	Ki
1	1846-1890	1,42	1,35	0,65	0,60	4,27	1,15	0,93
2	2010-2030	0,41	1,20	0,85	4,78	7,00	1,02	0,93
3	2140-2175	1,01	1,29	0,67	0,53	2,93	1,07	0,88
4	2220-2265	1,24	1,54	0,49	1,29	4,04	1,08	0,79
5	2325,1-2325,5	1,03	1,42	0,77	1,19	5,12	1,09	1,00
6	2333,8	0,84	1,22	1,24	0,40	2,38	0,88	1,23
7	2340	1,09	0,66	0,66	0,14	4,28	0,83	0,66
8	2341,9	1,21	0,63	0,54	0,09	5,04	1,26	0,58
9	2343,2	0,90	0,69	0,74	0,19	4,67	0,98	0,72
10	2344,6	1,01	1,19	0,84	0,61	3,11	1,05	0,99
11	2345,4	0,82	0,59	0,72	0,60	6,15	0,93	0,66
12	2346,9-2347	0,85	0,59	0,79	0,44	5,48	1,01	0,69
13	2348-2349,3	0,80	0,58	0,77	0,30	4,95	0,97	0,67
14	2349,6-2350	0,69	0,86	0,66	0,54	5,67	0,90	0,73
15	2351	0,94	0,83	0,55	0,56	5,76	1,05	0,66
16	2353-2353,7	0,87	0,79	0,72	0,52	5,37	1,02	0,75
17	2355,9	1,19	0,76	0,58	0,28	5,10	1,20	0,67
18	2362,4	0,99	1,03	3,13	0,16	3,44	1,26	0,97
19	2433,3	0,92	0,53	0,71	0,30	5,27	1,03	0,61
20	2439,9	1,51	0,72	0,40	0,40	5,44	1,16	0,55
21	2445,1	1,30	0,68	0,45	0,27	5,17	1,01	0,56
22	2450,6	1,49	0,57	0,26	0,55	10,35	1,11	0,39
23	2492-2516	0,34	1,15	0,59	12,58	11,23	1,02	0,67
24	2650	1,00	1,90	1,29	0,18	2,48	0,91	1,54
25	2756-2766	0,81	0,99	0,60	0,82	4,28	1,06	0,73
26	2779,4	0,98	0,94	0,74	0,31	2,81	0,83	0,83
27	2791,2	0,76	1,01	0,75	1,13	4,42	1,00	0,85

Распределение стеранов в насыщенной фракции битумоидов, экстрагированных из образцов скважины

№ образца	Литологическое описание	Глубина отбора, м	В % от суммы стеранов				C <sub>29</sub> /C <sub>27</sub>	C <sub>29</sub> /C <sub>28</sub>	В % на S C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub>		
			C <sub>27</sub>	C <sub>28</sub>	C <sub>29</sub>	C <sub>30</sub>			C <sub>27</sub>	C <sub>28</sub>	C <sub>29</sub>
1	Аргиллиты, алевролиты	1846-1890	30,72	21,53	38,42	9,33	1,25	1,78	33,88	23,75	42,37
2	Алевролит, песчаник, аргиллит	2010-2030	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания стеранов								
3	Аргиллиты, алевролиты	2140-2175	30,43	26,15	30,09	13,33	0,99	1,15	35,10	30,18	34,72
4	Аргиллиты темно-серые	2220-2265	33,55	21,69	32,25	12,51	0,96	1,49	38,34	24,80	36,86
5	Алевролит к/з	2325,1-2325,5	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания стеранов								
6	Алевролит к/з	2333,8	35,05	27,86	25,21	11,88	0,72	0,90	39,77	31,62	28,61
7	Пленка нефтяная	2340	35,35	27,79	29,36	7,50	0,83	1,06	38,22	30,04	31,74
8	Аргиллит	2341,9	29,06	25,23	27,88	17,83	0,96	1,11	35,36	30,70	33,93
9	Песчаник м/з	2343,2	31,91	16,11	44,77	7,22	1,40	2,78	34,39	34,39	48,25
10	Алевролит к/з	2344,6	31,52	16,94	35,26	16,29	1,12	2,08	37,65	20,24	42,12
11	Песчаник м/з	2345,4	28,62	27,23	35,15	9,00	1,23	1,29	31,45	29,92	38,62
12	Песчаник алевролитовый	2346,9-2347	30,09	25,24	33,60	11,08	1,12	1,33	33,83	28,38	37,79
13	Песчаник мелкозернистый	2348-2349,3	28,07	23,11	39,13	9,69	1,39	1,69	31,08	25,59	43,33

14	Алевролит к/з	2349,6- 2350	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания стеранов								
15	Алевролит м/з	2351	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания стеранов								
16	Песчаник алевритовый	2353- 2353,7	45,51	15,33	25,29	13,87	0,56	1,65	52,84	17,80	29,36
17	Аргиллит	2355,9	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания стеранов								
18	Аргиллит	2362,4	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания стеранов								
19	Алевролит	2433,3	35,28	24,98	31,84	7,90	0,90	1,27	38,30	27,12	34,58
20	Аргиллит	2439,9	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания стеранов								
21	Аргиллит	2445,1	18,00	26,80	43,18	12,02	2,40	1,61	20,46	30,46	49,08
22	Аргиллит	2450,6	16,83	24,42	44,83	13,93	2,66	1,84	19,55	28,37	52,08
23	Алевролиты, аргиллиты	2492- 2516	36,53	15,58	44,12	3,77	1,21	2,83	37,96	16,19	45,85
24	Буровой раствор с нефт. пленкой	2650	33,98	22,09	38,06	5,87	1,12	1,72	36,10	23,47	40,43
25	Аргиллиты, алевролиты	2756- 2766	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания стеранов								
26	Аргиллит	2779,4	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания стеранов								
27	Песчаник	2791,2	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания стеранов								

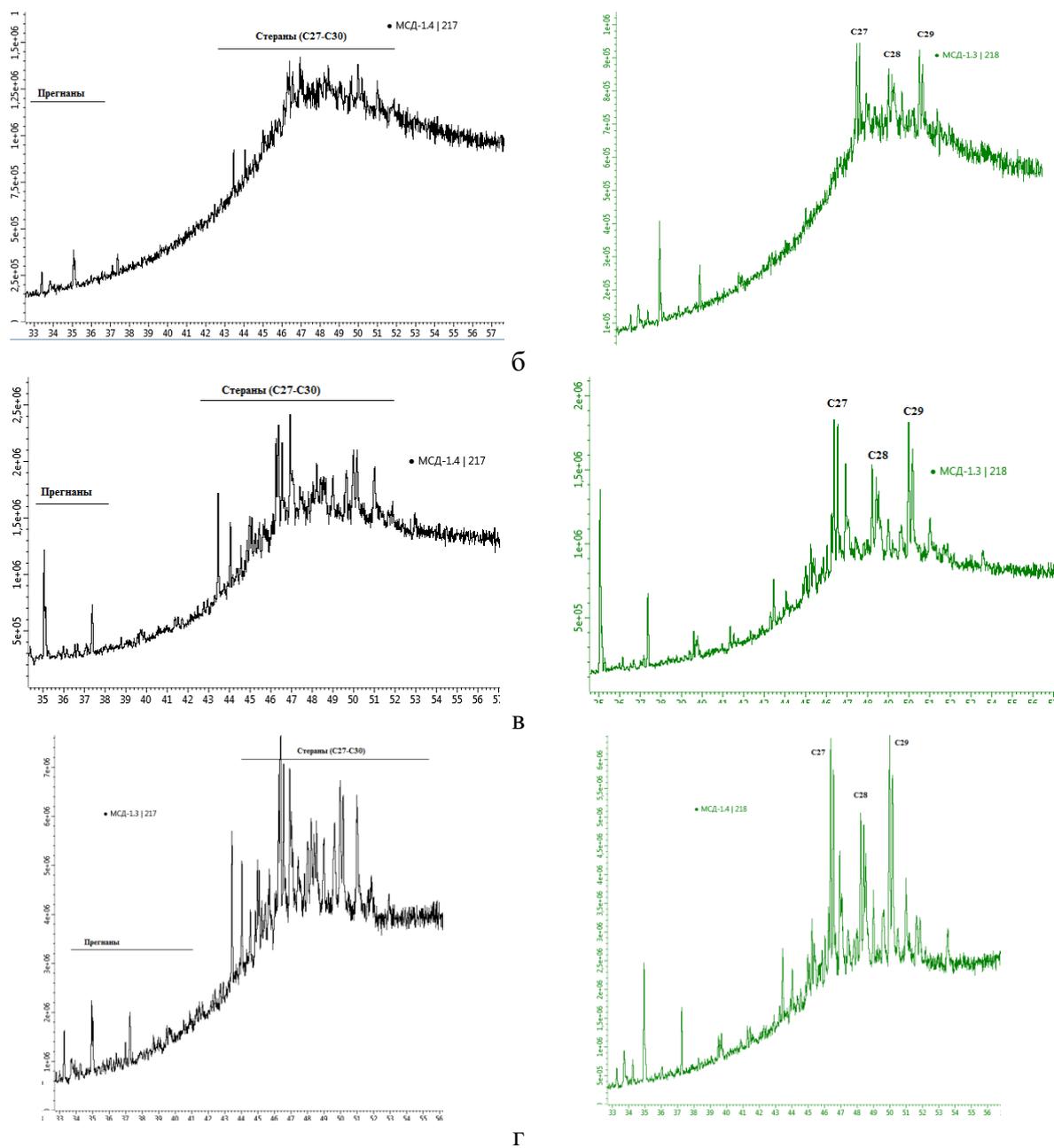


Рис. 24. Масс-фрагментограммы стеранов ( $m/z=217, 218$ ) насыщенной фракции, выделенной из битумоидов образцов 3 (б), 4 (в), 7 (г).

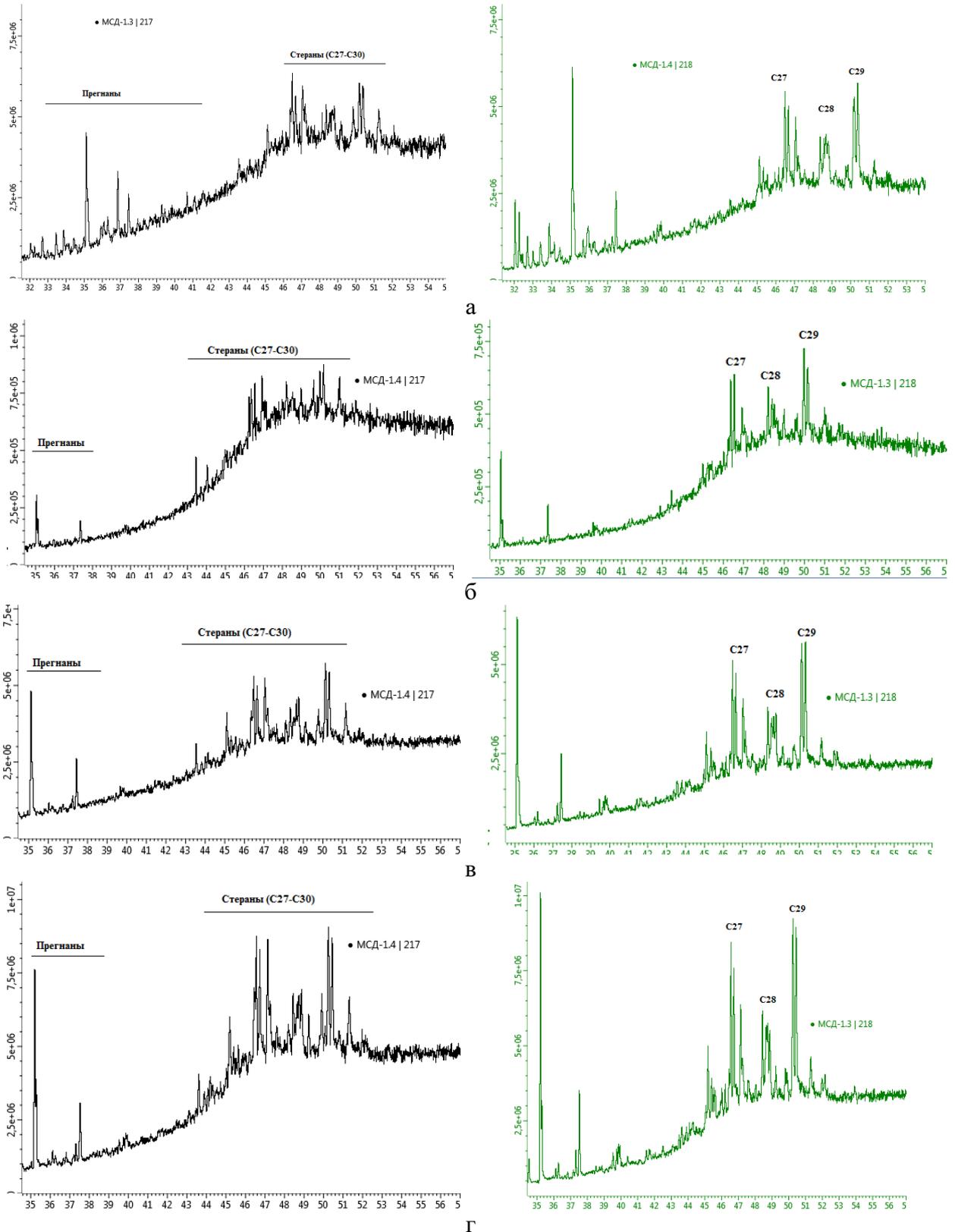


Рис. 25. Масс-фрагментограммы стеранов ( $m/z=217, 218$ ) насыщенной фракции, выделенной из битумоидов образцов 9 (а), 10 (б), 11 (в), 12 (г).

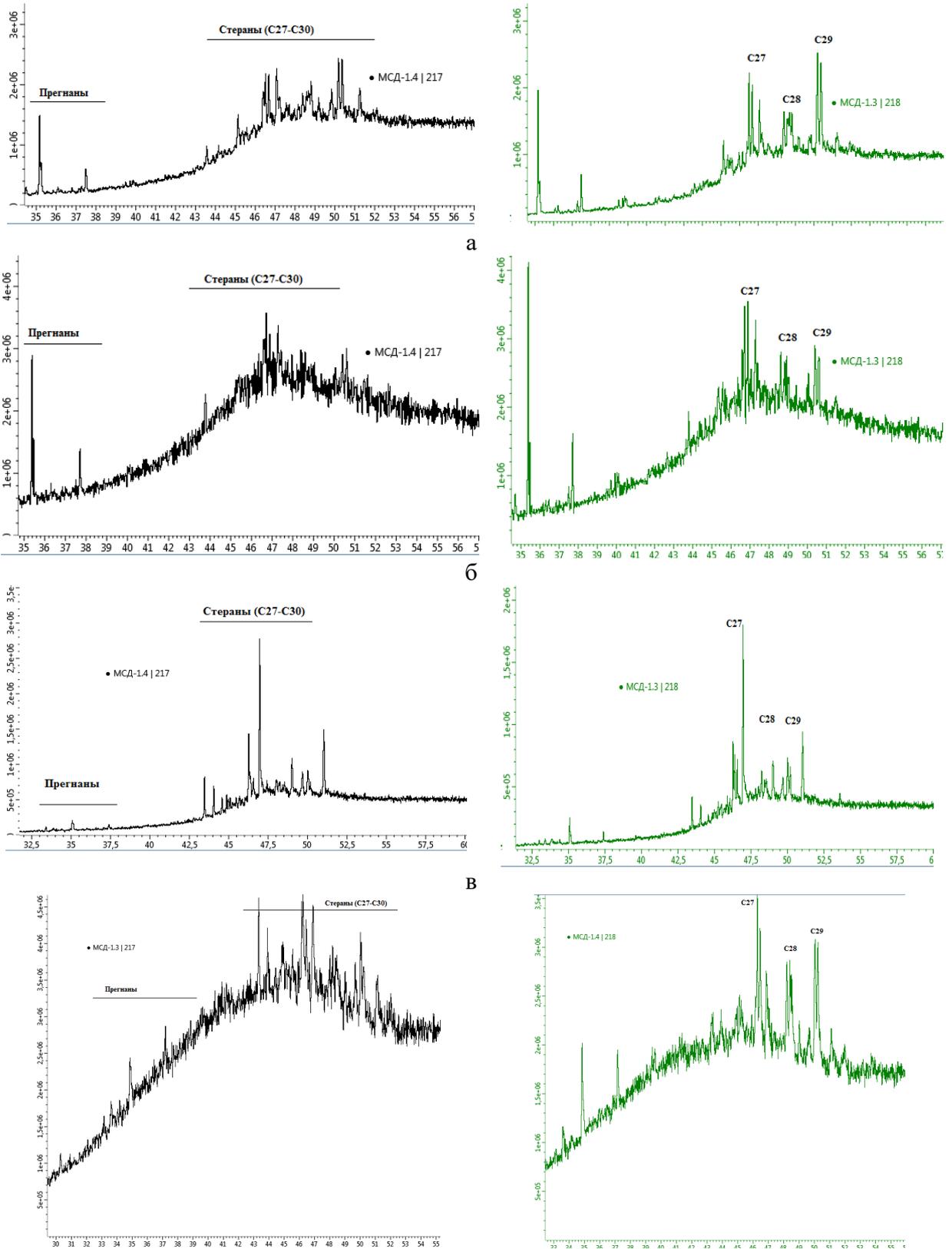


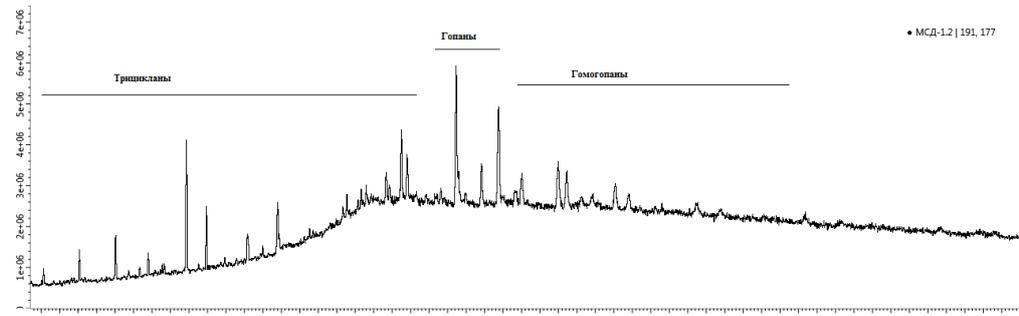
Рис. 26. Масс-фрагментограммы стеранов ( $m/z=217, 218$ ) насыщенной фракции, выделенной из битумоидов образцов 13 (а), 16 (б), 23 (в), 24 (г).

Распределение групп терпанов в насыщенной фракции битумоидов, экстрагированных из образцов скважины

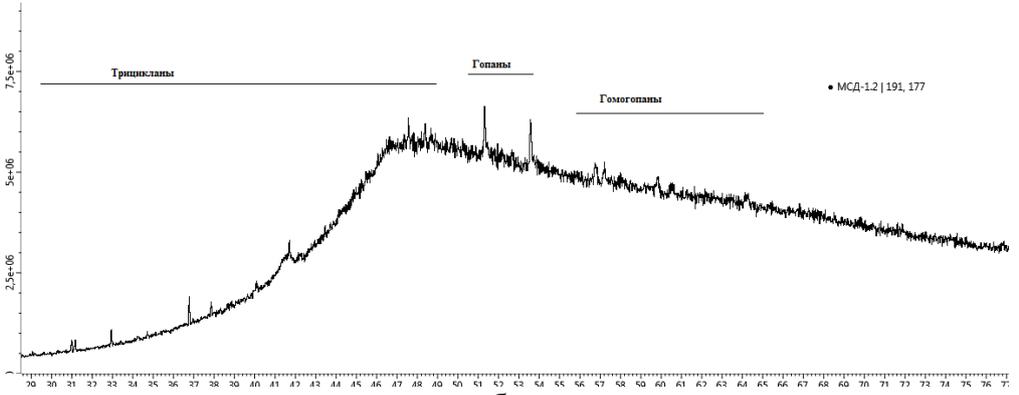
№ образца	Глубина отбора, м	В % на сумму терпанов						% Oi	% Ga	гопаны/ гомогопаны	гопаны/ моретаны
		Гопаны	Гомогопаны	Гопаны+ Гомогопаны	Моретаны	Трицикланы	Тетрацикланы				
1	1846-1890	28,23	26,33	54,56	11,57	29,52	4,36	0,40	2,10	1,07	2,44
2	2010-2030	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания терпанов									
3	2140-2175	30,26	25,23	55,49	6,68	31,42	6,41	1,17	3,62	1,20	4,53
4	2220-2265	33,97	25,06	59,03	6,27	29,45	5,24	0,57	2,85	1,36	5,41
5	2325,1-2325,5	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания терпанов									
6	2333,8	31,94	19,45	51,39	10,41	33,39	4,81	0,84	0,80	1,64	3,07
7	2340	37,62	31,66	69,29	5,75	20,62	4,35	0,67	0,30	1,19	6,55
8	2341,9	20,86	18,52	39,38	14,18	39,61	6,83	0,53	0,62	1,13	1,47
9	2343,2	24,78	18,18	42,96	4,41	48,94	3,69	0,30	0,42	1,36	5,62
10	2344,6	32,91	22,72	55,63	4,86	33,45	6,06	1,47	3,24	1,45	6,78
11	2345,4	25,50	26,55	52,04	5,00	38,13	4,83	0,62	5,83	0,96	5,10
12	2346,9-2347	20,04	27,67	47,71	8,60	41,31	2,37	0,42	2,43	0,72	2,33
13	2348-2349,3	25,96	28,47	54,42	4,20	37,74	3,64	0,21	4,65	0,91	6,18

14	2349,6- 2350	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания терпанов									
15	2351	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания терпанов									
16	2353- 2353,7	30,85	12,88	43,73	5,58	44,47	6,22	2,02	1,66	2,39	5,52
17	2355,9	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания терпанов									
18	2362,4	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания терпанов									
19	2433,3	17,26	23,36	40,62	4,80	52,02	2,57	0,11	1,00	0,74	3,60
20	2439,9	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания терпанов									
21	2445,1	30,13	26,20	56,33	8,84	31,22	3,62	0,32	0,93	1,15	3,41
22	2450,6	37,81	35,39	73,20	8,04	16,05	2,71	0,39	0,94	1,07	4,70
23	2492- 2516	33,05	35,86	68,91	9,35	17,31	4,43	0,90	3,53	0,92	3,53
24	2650	35,71	29,22	64,92	8,67	20,96	5,45	0,47	0,29	1,22	4,12
25	2756- 2766	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания терпанов									
26	2779,4	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания терпанов									
27	2791,2	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания терпанов									

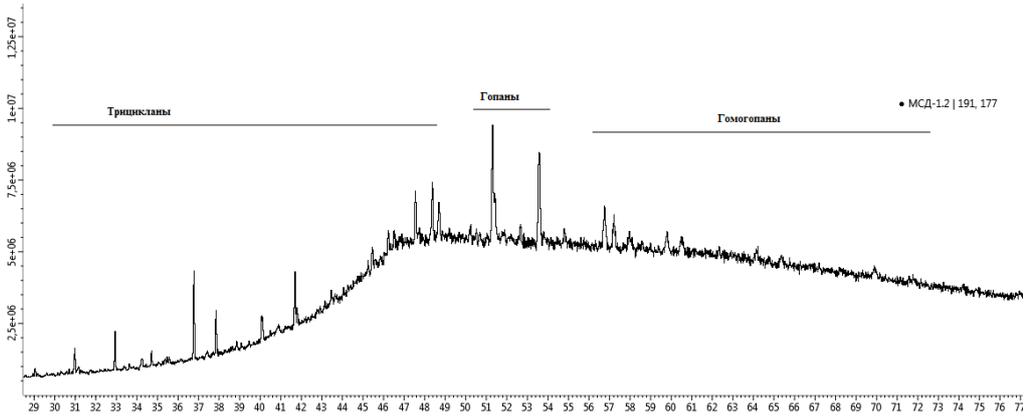
Примечание: % Ol - относительная концентрация олеанана; % Ga - относительная концентрация гаммацерана



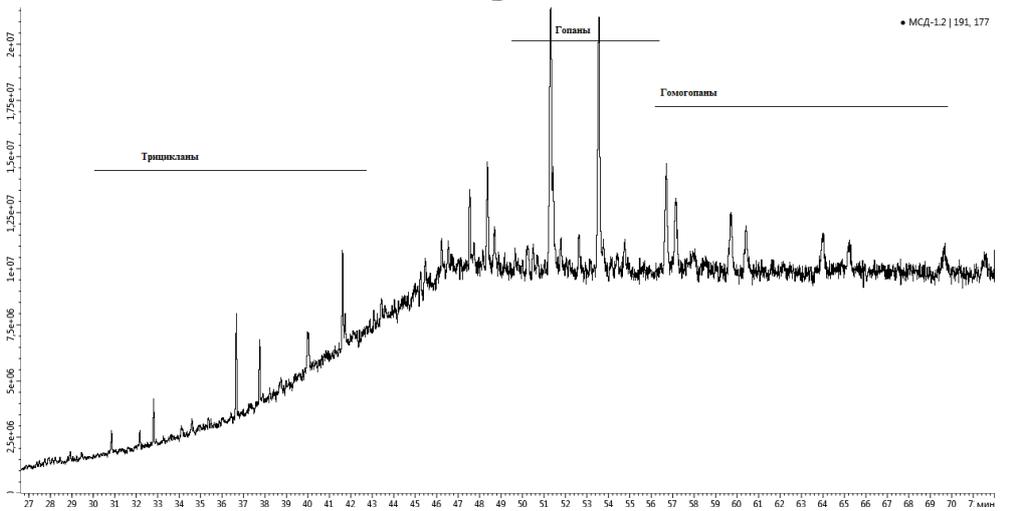
а



б

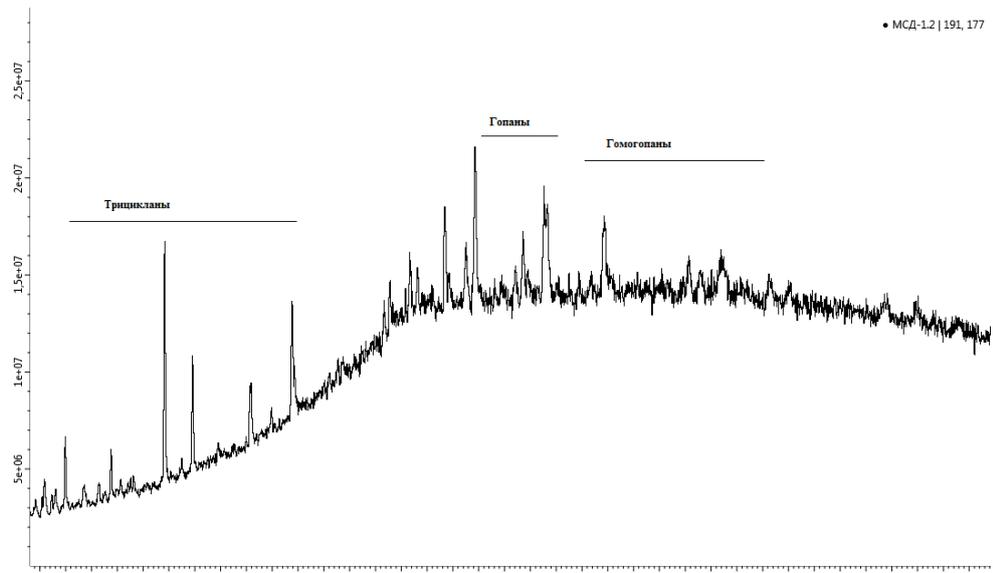


в

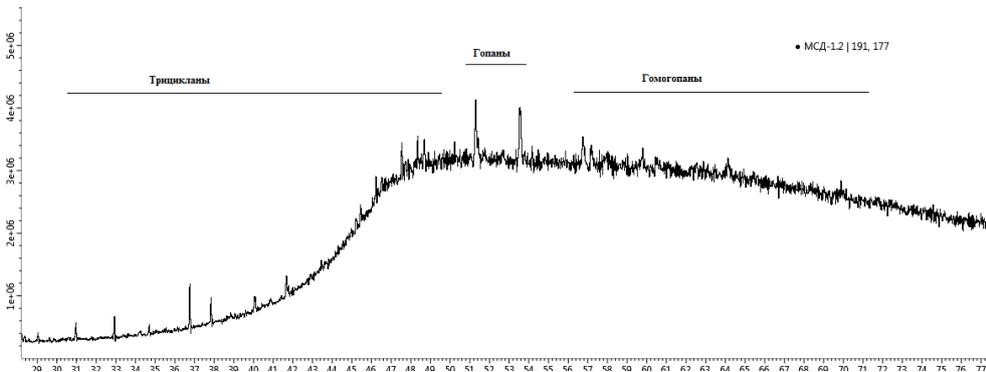


г

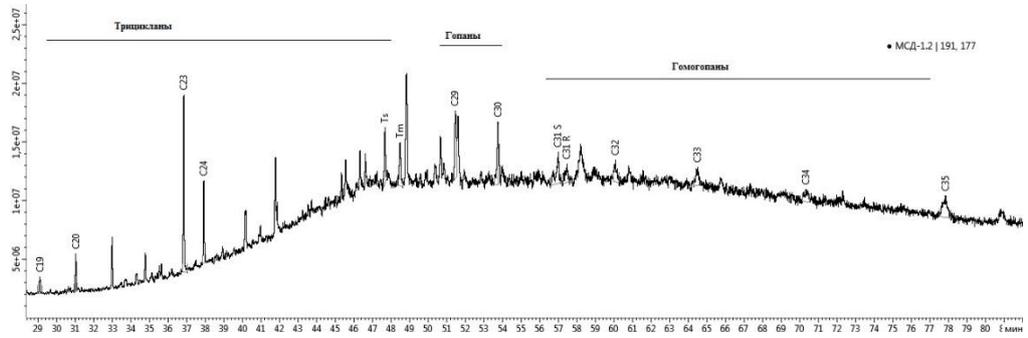
Рис.27. Масс-фрагментограммы терпановых УВ ( $m/z = 191$ ) насыщенной фракции, выделенной из битумоидов образцов 3 (а), 4 (б), 6 (в), 7 (г).



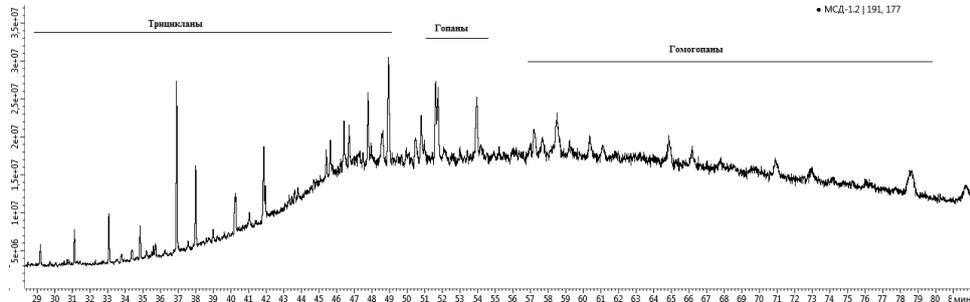
а



б

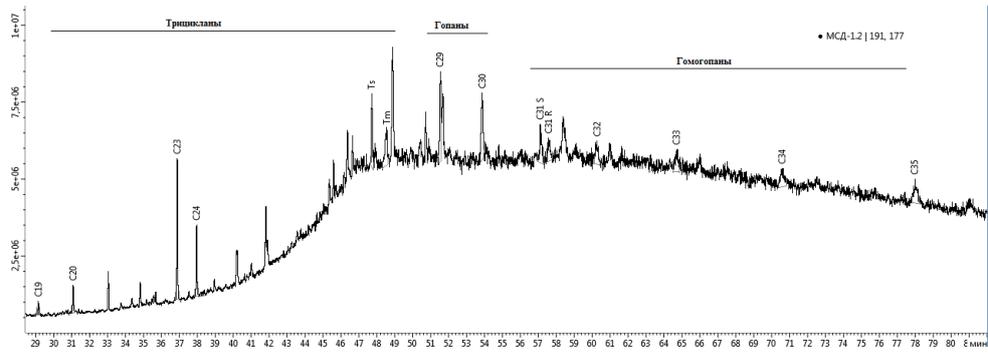


в

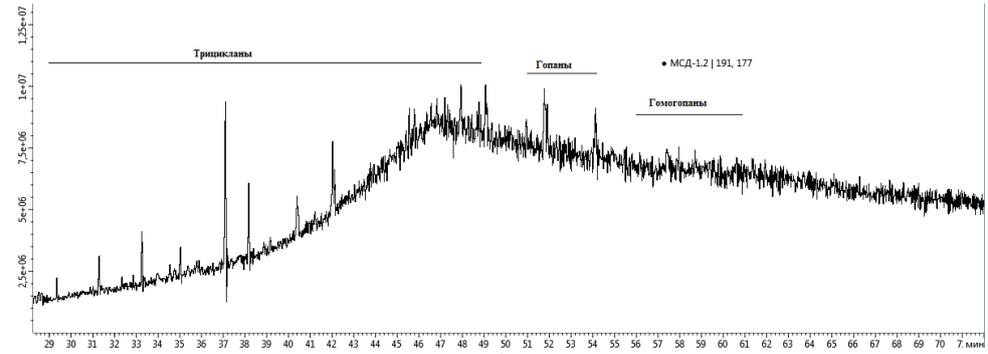


г

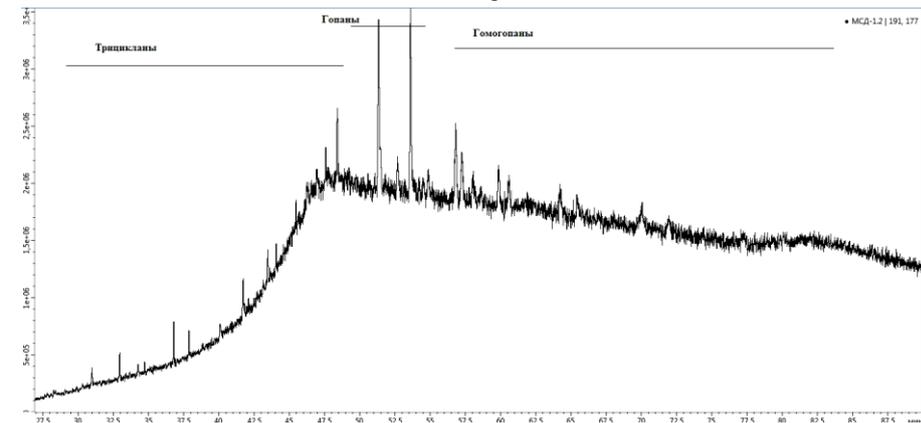
Рис.28. Масс-фрагментогаммы терпановых УВ ( $m/z = 191$ ) насыщенной фракции, выделенной из битумоидов образцов 9 (а), 10 (б), 11 (в), 12 (г).



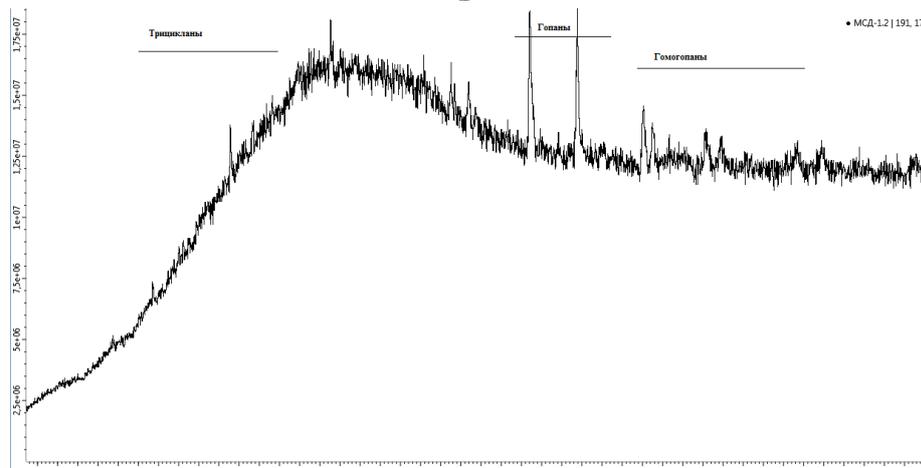
а



б



в



г

Рис.29. Масс-фрагментогаммы терпановых УВ ( $m/z = 191$ ) насыщенной фракции, выделенной из битумоидов образцов 13(а), 16(б), 23(в), 24(г).

RT: 0.00 - 86.51

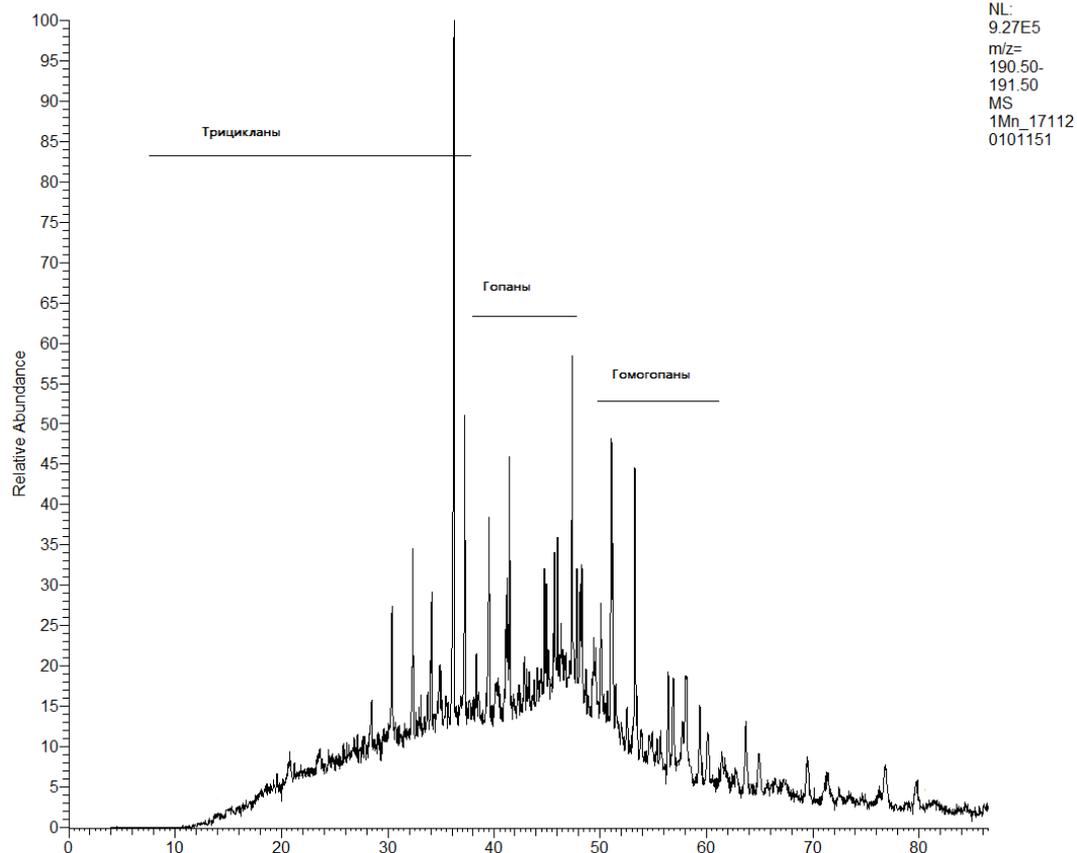


Рис.30. Масс-фрагментограмма терпановых УВ ( $m/z = 191$ ) насыщенной фракции, выделенной из битумоида образца 19.

Распределение гопанов в насыщенной фракции битумоидов, экстрагированных из образцов скважины

Номер образца	Глубина отбора, м	В % на сумму гопанов и гомогопанов									Ts/Tm	C <sub>35</sub> /C <sub>34</sub>
		C <sub>27</sub>	C <sub>28</sub>	C <sub>29</sub>	C <sub>30</sub>	C <sub>31</sub>	C <sub>32</sub>	C <sub>33</sub>	C <sub>34</sub>	C <sub>35</sub>		
1	1846-1890	12,37	1,47	20,34	20,67	20,95	9,89	5,25	5,39	3,67	0,50	0,68
2	2010-2030	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания гопанов и гомогопанов										
3	2140-2175	14,58	4,54	14,11	25,85	20,32	20,61	0,00	0,00	0,00	0,91	0,00
4	2220-2265	14,62	1,01	22,89	21,34	16,13	10,12	6,92	6,97	0,00	0,63	0,00
5	2325,1-2325,5	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания гопанов и гомогопанов										
6	2333,8	8,52	2,31	19,14	32,70	22,12	15,20	0,00	0,00	0,00	1,34	0,00
7	2340	10,12	1,68	18,37	23,56	17,86	13,91	7,69	6,80	0,00	0,62	0,00
8	2341,9	16,17	5,70	9,34	20,76	33,07	14,96	0,00	0,00	0,00	1,34	0,00
9	2343,2	19,32	6,68	19,08	12,45	13,78	12,08	10,83	5,77	0,00	1,09	0,00
10	2344,6	10,98	3,78	17,00	29,24	19,75	19,24	0,00	0,00	0,00	1,15	0,00
11	2345,4	11,19	3,90	15,77	26,06	13,98	6,33	5,89	6,01	10,87	0,98	1,81
12	2346,9-2347	12,36	5,12	10,41	17,82	8,96	8,26	11,22	9,17	16,68	1,08	1,82
13	2348-2349,3	13,33	0,80	18,78	21,13	12,27	7,54	7,69	7,44	11,02	1,07	1,48
14	2349,6-2350	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания гопанов и гомогопанов										
15	2351	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания гопанов и гомогопанов										

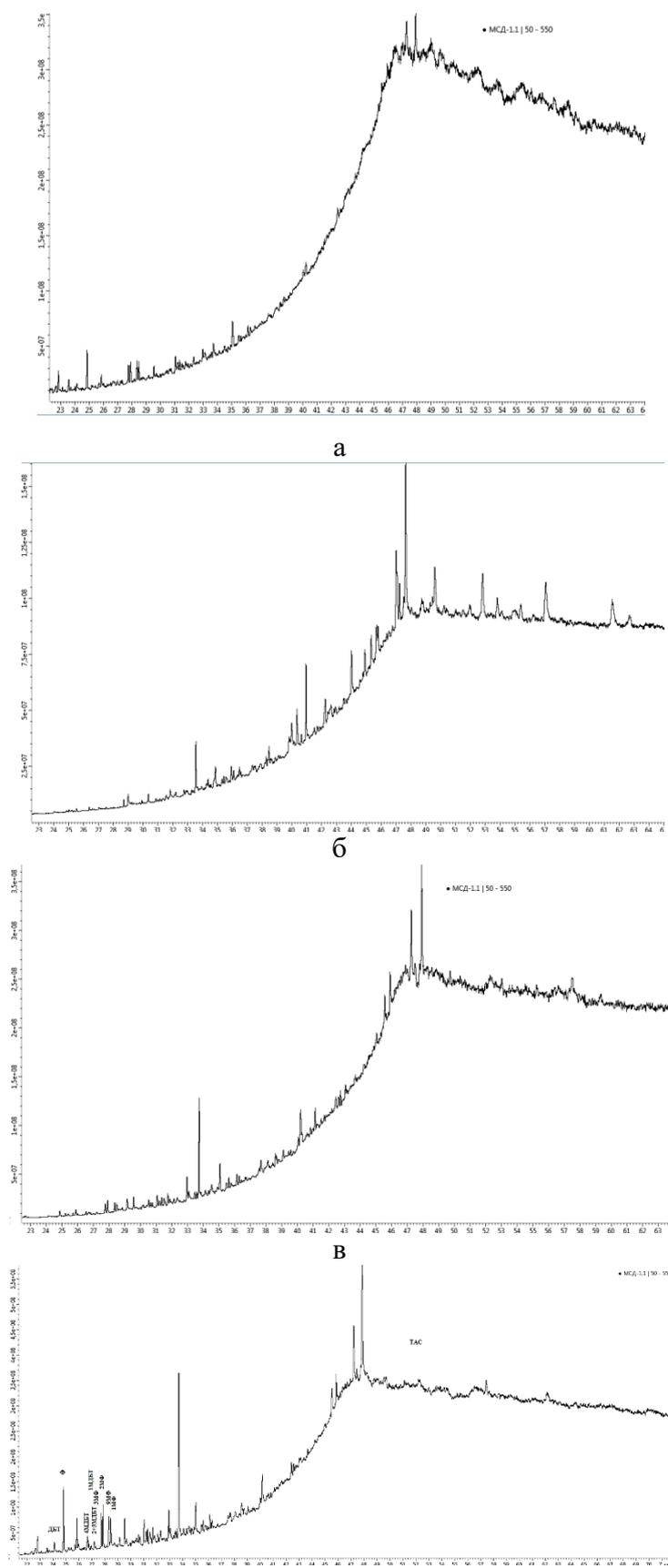
16	2353-2353,7	19,35	4,05	20,21	28,78	18,37	9,25	0,00	0,00	0,00	0,87	0,00
17	2355,9	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания гопанов и гомогопанов										
18	2362,4	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания гопанов и гомогопанов										
19	2433,3	13,24	0,89	9,81	19,55	15,72	10,36	11,82	8,78	9,83	0,05	1,12
20	2439,9	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания гопанов и гомогопанов										
21	2445,1	15,31	1,77	15,45	20,95	23,71	12,18	6,10	4,53	0,00	0,75	0,00
22	2450,6	9,96	0,99	17,56	22,98	25,19	11,09	6,84	5,39	0,00	0,36	0,00
23	2492-2516	7,51	1,12	17,78	24,97	21,00	8,90	8,68	10,03	0,00	0,29	0,00
24	2650	14,20	0,88	18,91	20,78	22,53	14,76	7,26	0,00	0,00	0,71	0,00
25	2756-2766	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания гопанов и гомогопанов										
26	2779,4	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания гопанов и гомогопанов										
27	2791,2	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания гопанов и гомогопанов										

Состав ароматической фракции битумоидов, экстрагированных из образцов скважины

№ обр.	Глубина, м	В % на сумму ароматических углеводородов				ТАС/МАС	Ф/ДБТ	ДБТИ=2+3МДВТ/ДВТ	ФИ=2МР/Р	ТАСИ=(ТАС20+ТАС21)/ТАС	1МР/Р	3МР/Р	9МР/Р	4МДБТ/ДБТ	2МФ/1МФ	(2МФ+3МФ)/(1МФ+9МФ)
		Ф	ДБТ	МАС	ТАС											
1	1846-1890	82,40	12,36	0,00	5,24	0,00	6,67	1,07	0,36	0,32	0,30	0,27	0,37	1,31	1,17	0,93
2	2010-2030	12,47	0,89	0,00	86,64	0,00	14,01	0,00	0,84	0,17	1,17	0,65	1,23	0,00	0,72	0,62
3	2140-2175	76,81	11,91	0,00	11,28	0,00	6,45	3,66	1,65	0,24	1,14	1,09	1,29	3,72	1,45	1,13
4	2220-2265	82,30	15,66	0,00	2,04	0,00	5,26	0,84	0,47	0,52	0,32	0,35	0,35	1,18	1,47	1,24
5	2325,1-2325,5	74,53	25,10	0,00	0,37	0,00	2,97	0,41	0,38	1,00	0,12	0,27	0,16	0,52	3,11	2,33
6	2333,8	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания														
7	2340	85,29	8,00	2,71	4,00	1,48	10,66	0,97	0,55	0,29	0,43	0,43	0,27	1,24	1,27	1,40
8	2341,9	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания														
9	2343,2	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания														
11	2345,4	53,61	28,06	0,00	18,33	0,00	1,91	2,03	0,75	0,46	0,60	0,57	0,89	2,52	1,26	0,89
12	2346,9-2347	55,73	28,17	0,00	16,09	0,00	1,98	1,66	0,66	0,42	0,54	0,54	0,76	2,20	1,23	0,93

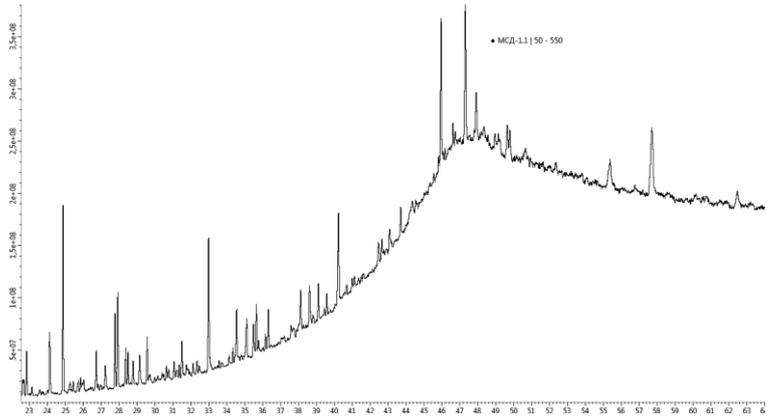
## Продолжение таблицы 9

13	2348-2349,3	62,78	22,25	0,00	14,97	0,00	2,82	1,37	0,55	0,36	0,42	0,43	0,57	1,87	1,29	0,98
14	2349,6-2350	84,07	11,47	0,00	4,46	0,00	7,33	2,28	1,02	0,45	0,88	0,74	0,95	2,11	1,16	0,96
15	2351	92,85	6,47	0,00	0,68	0,00	14,36	2,27	0,65	1,00	0,50	0,48	0,57	1,74	1,30	1,05
16	2353-2353,7	88,54	6,85	0,00	4,61	0,00	12,93	10,61	1,57	0,68	1,32	1,12	1,60	6,38	1,19	0,92
17	2355,9	80,90	11,98	6,08	1,04	0,17	6,75	2,08	0,74	0,60	0,79	0,54	0,70	1,71	0,94	0,86
18	2362,4	78,54	12,32	7,67	1,47	0,19	6,37	1,22	0,47	0,59	0,47	0,37	0,45	1,16	1,00	0,92
19	2433,3	56,26	27,23	2,55	13,95	5,47	2,07	1,98	0,16	0,73	0,47	0,16	0,35	3,13	0,34	0,39
20	2439,9	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания														
21	2445,1	92,42	4,50	1,95	1,13	0,58	20,55	0,33	0,16	0,66	0,68	0,26	0,20	0,84	0,23	0,47
22	2450,6	90,43	5,28	2,33	1,96	0,84	17,13	0,29	0,19	0,69	0,73	0,17	0,28	0,55	0,26	0,36
23	2492-2516	8,88	0,66	0,00	90,46	0,00	13,51	3,17	2,96	0,05	5,47	1,67	4,94	2,13	0,54	0,45
24	2650	71,26	15,45	3,99	9,30	2,33	4,61	1,10	0,61	0,13	0,41	0,48	0,42	1,47	1,47	1,30
25	2756-2766	87,09	12,01	0,00	0,90	0,00	7,25	0,97	0,70	0,78	0,27	0,51	0,31	1,59	2,57	2,07
26	2779,4	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания														
27	2791,2	Спектр не идентифицируется из-за низкого содержания														

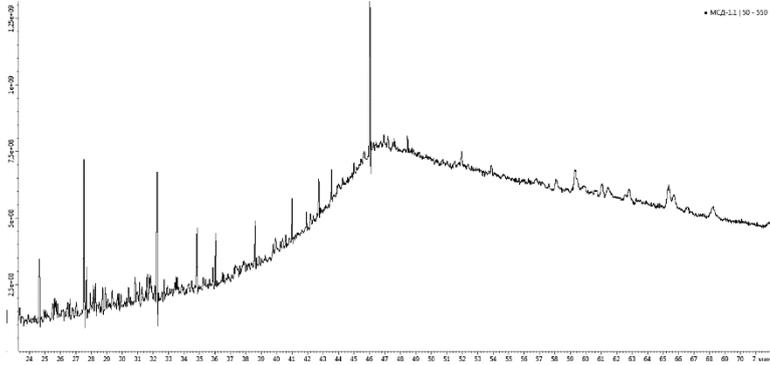


Г

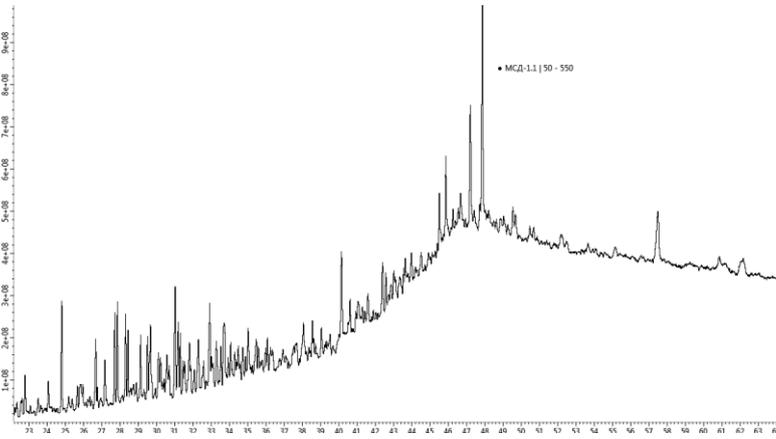
Рис.31. Хроматограммы по общему току ТИС ( $m/z = 184, 198, 178, 253, 231$ ) ароматической фракции битумоидов образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г).



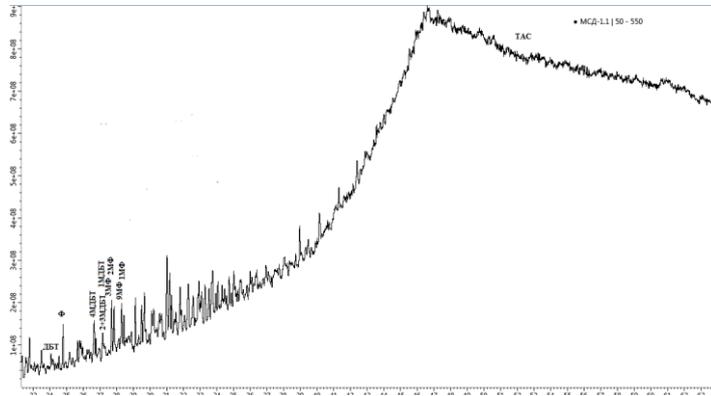
а



б



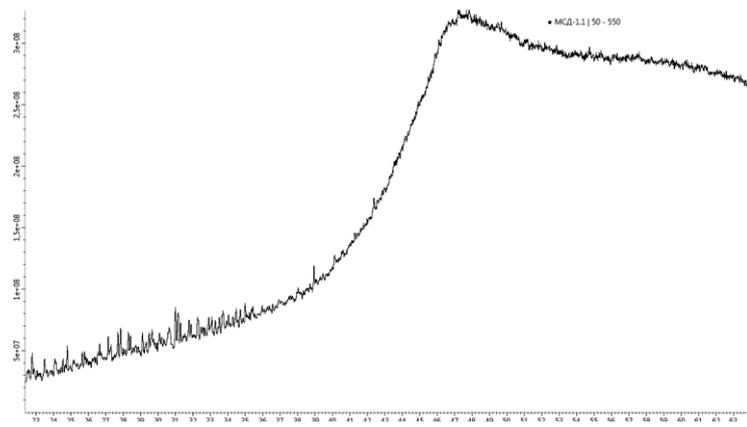
в



г

Рис.32. Хроматограммы по общему току ТИС ( $m/z = 184, 198, 178, 253, 231$ ) ароматической фракции битумоидов образцов 5 (а), 7 (б), 10 (в), 11 (г).

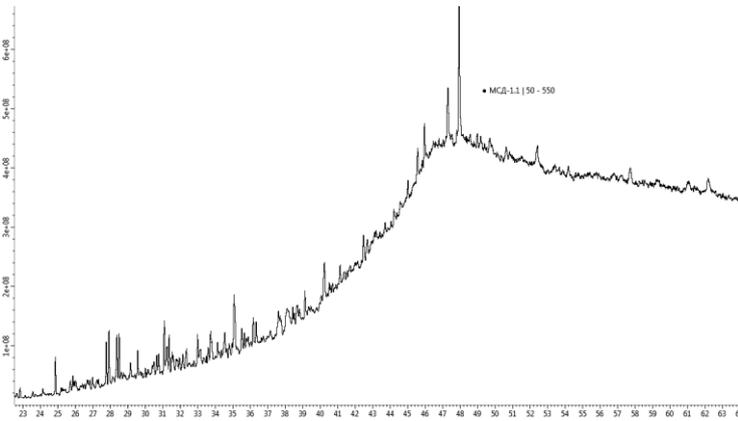
95



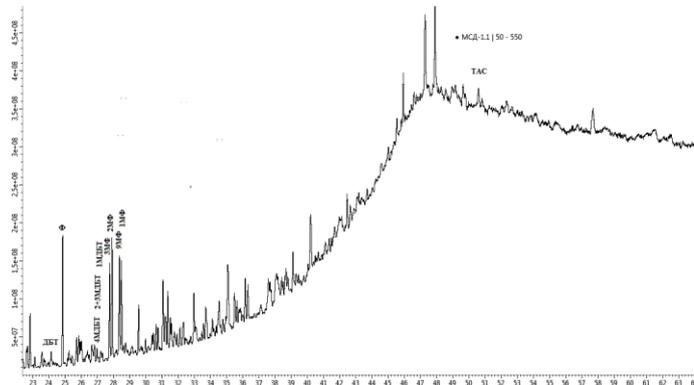
а



б



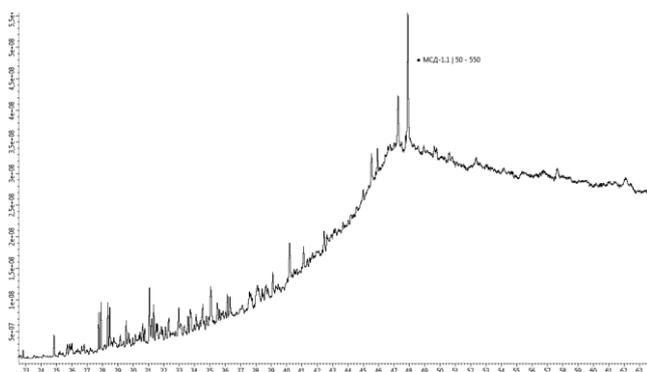
в



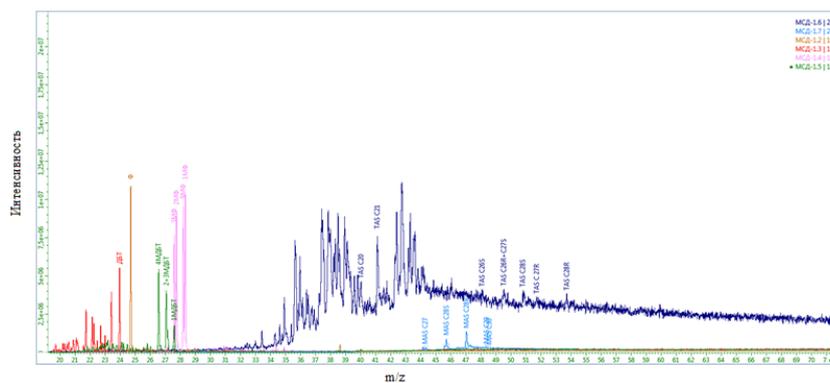
г

Рис.33. Хроматограммы по общему току ТИС ( $m/z = 184, 198, 178, 253, 231$ ) ароматической фракции битумоидов образцов 12 (а), 13 (б), 14 (в), 15 (г).

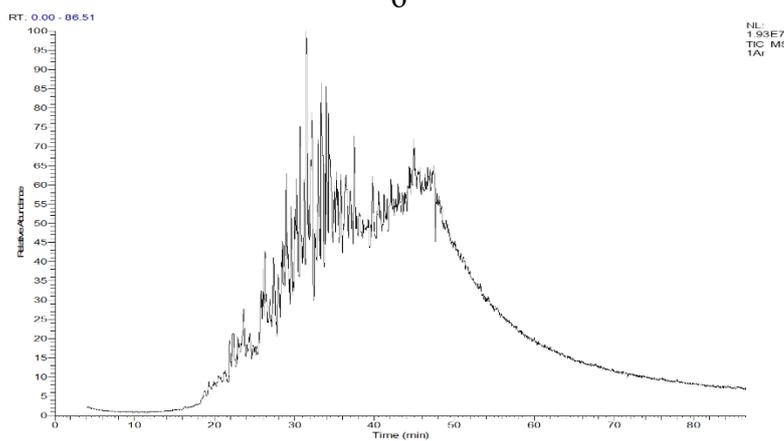
96



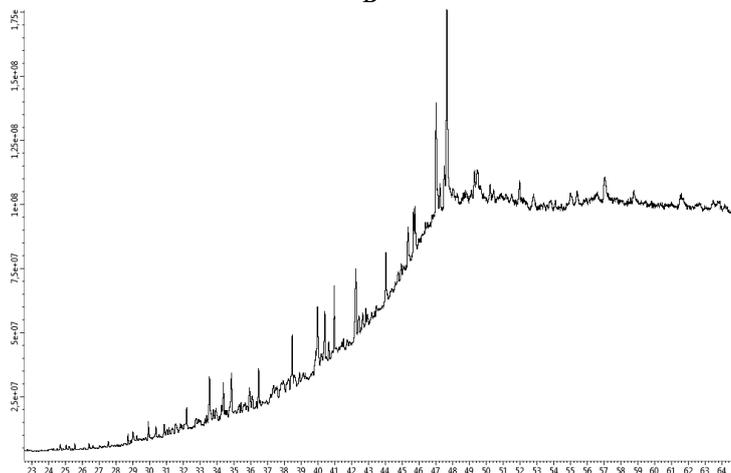
а



б

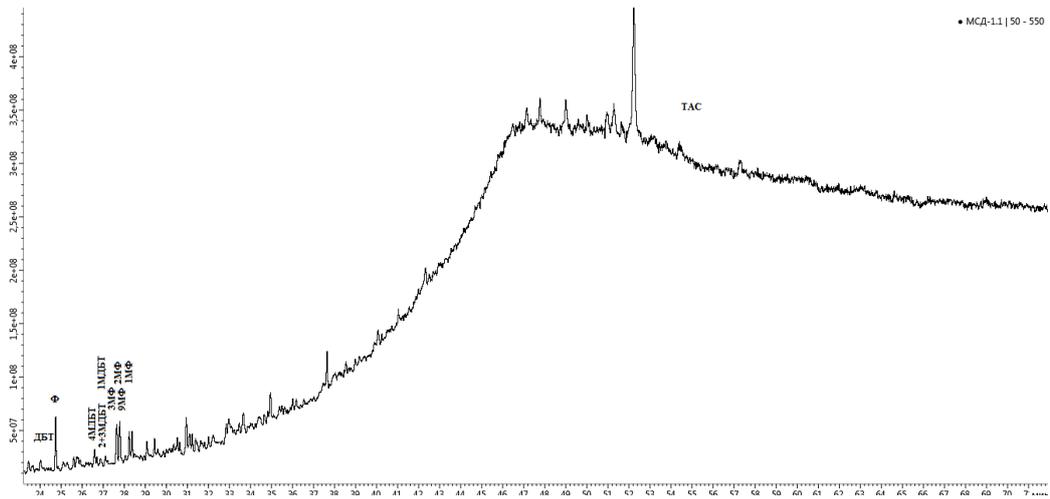


в

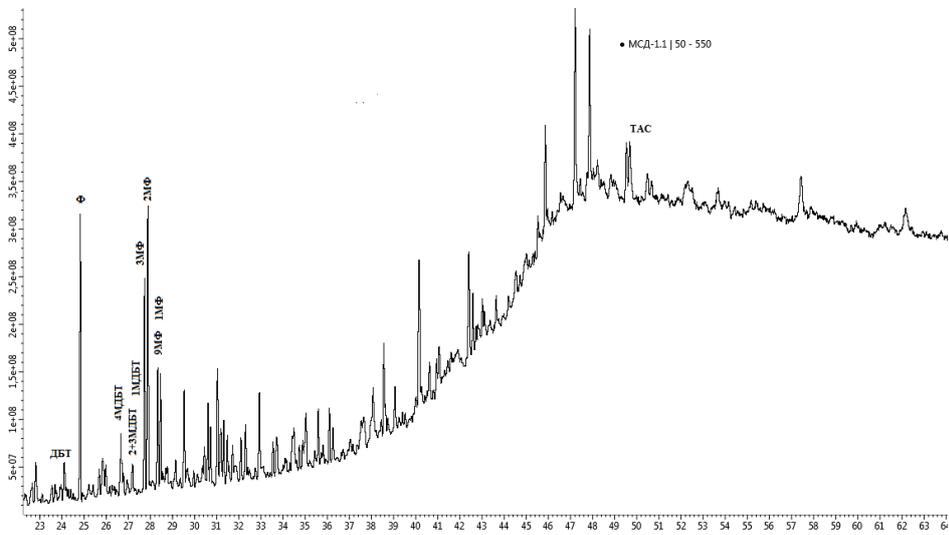


г

Рис.34. Хроматограммы по общему току ТИС ( $m/z = 184, 198, 178, 253, 231$ ) ароматической фракции битумоидов образцов 16 (а), 18(б), 19 (в), 23 (г).



а



б

Рис.35. Хроматограммы по общему току ТИС ( $m/z = 184, 198, 178, 253, 231$ ) ароматической фракции битумоидов образца 24 (а), 25 (б).