



На правах рукописи

СЕРГУН ВАЛЕРИЙ ПЕТРОВИЧ

**НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕФТЕЙ
ЮРСКО-ПАЛЕОЗОЙСКОГО КОМПЛЕКСА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ**

02.00.13 - нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск 2008

Работа выполнена в лаборатории гетероорганических соединений нефти
Института химии нефти СО РАН

Научный руководитель - доктор химических наук,
старший научный сотрудник,
МИН РАИСА СЕРГЕЕВНА

Официальные оппоненты - доктор химических наук,
профессор,
ЛЯПИНА НАФИСА КАБИРОВНА

доктор химических наук,
профессор,
КАМБЯНОВ ВЯЧЕСЛАВ ФЕДОРОВИЧ

Ведущая организация - Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева РАН

Защита состоится "10" декабря 2008 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета Д 003.043.01 при Институте химии нефти СО РАН по адресу: 634021, г. Томск, пр. Академический, 3, конференц-зал.

Fax: (382-2) 49-14-57

E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии нефти СО РАН.

Автореферат разослан " " октября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сагаченко Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Сернистые соединения (СС) входят в состав практически всех нефтей и нефтепродуктов. Из-за присутствия соединений серы в нефтяном сырье значительно осложняется технология нефтепереработки, снижается качество нефтепродуктов, ускоряется коррозионный износ технологического оборудования, возникает неблагоприятное воздействие на окружающую среду из-за образования оксидов серы при сгорании топлив. Вышеназванные неблагоприятные факторы, определяются прежде всего наличием низкомолекулярных СС в нефтяном сырье. По этим причинам к углеводородному сырью, поступающему на перерабатывающие предприятия, предъявляются все более жесткие требования по содержанию серы. Информация о составе СС нефтей Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции (НГП) крайне ограничена. В основном все исследования по изучению состава и строения СС выполнены на дистиллятных фракциях сернистых и высокосернистых нефтей, полученных в достаточно жестких термических условиях. Практически отсутствуют работы по изучению СС, выделенных непосредственно из нефтей, особенно малосернистых.

Сведения, получаемые в процессе изучения состава, строения СС нефти, имеют важное научное и прикладное значение, т.к. позволяют перейти к выявлению закономерностей их распределения, взаимосвязей и роли в процессе химической эволюции нефти; приблизить решение задач связанных с разработкой более совершенных технологических приемов извлечения отдельных групп СС для их квалифицированного использования, что и определяет актуальность исследований представляемых в настоящей работе.

Цель работы. Выявление особенностей состава, строения и закономерностей распределения низкомолекулярных СС нефтей юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири, различающихся содержанием серы и условиями залегания.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- Изучить функциональный и групповой состав СС малосернистых и сернистых нефтей Западной Сибири, различающихся окислительно-восстановительными условиями осадконакопления исходного нефтематеринского вещества и возрастом вмещающих отложений;
- Установить закономерности выделения и разделения низкомолекулярных СС нефтей жидкостно-адсорбционной хроматографией (ЖАХ) с использованием тетраоксида олова и силикагеля, модифицированного хлоридом никеля;
- Изучить структурно-групповой и индивидуальный состав низкомолекулярных СС соединений нефтей;
- Выявить особенности состава низкомолекулярных СС малосернистых и сернистых нефтей Западной Сибири.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. Впервые получены сведения о распределении, содержании и составе СС нефтей, генерированных органическим веществом (ОВ), образование которого происходило в окислительных ($Pr/Ph > 2$) или восстановительных ($Pr/Ph < 2$) условиях осадконакопления.

2. Впервые установлены закономерности хроматографического выделения и разделения СС малосернистых и сернистых нефтей юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири с использованием тетраоксида олова и хлорида никеля.

3. Впервые показано, что в разновозрастных нефтях, отличающихся содержанием серы и величиной Pr/Ph , качественный состав низкомолекулярных СС одинаков. Установлены закономерности изменения структурно-группового состава СС нефтей от содержания в них серы и условий залегания.

4. Впервые выявлены особенности распределения бензо-, дибензо-, нафтобензотиофенов и их гомологов в нефтях юры и палеозоя Западной Сибири.

Практическая значимость работы.

Установленные закономерности распределения и особенности состава низкомолекулярных СС юрско-палеозойских нефтей Западной Сибири, различающихся геолого-геохимическими характеристиками, могут служить основой для прогнозирования качества углеводородного сырья новых месторождений.

Полученные данные могут быть использованы при выборе оптимальных технологических схем переработки нефтяного сырья, поступающего на перерабатывающие предприятия, при разработке более совершенных технологических приемов извлечения отдельных групп СС для их квалифицированного использования.

Защищаемые положения:

- Совокупность новых данных о распределении и составе низкомолекулярных СС малосернистых и сернистых нефтей юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири.
- Результаты изучения закономерностей хроматографического выделения и разделения СС малосернистых и сернистых нефтей с использованием тетраоксида олова и хлорида никеля.
- Закономерности изменения функционального, структурно-группового и индивидуального состава СС малосернистых и сернистых нефтей, различающихся по возрасту вмещающих отложений и окислительно-восстановительными условиями осадконакопления исходного ОВ.

Реализация работы. Работа выполнена в соответствии с научным направлением Института химии нефти СО РАН и является составной частью проектов фундаментальных исследований в 2003-2006 г.г. (темы: "Особенности состава углеводородных и гетероатомных

компонентов нефтей и органического вещества пород различных стратиграфических комплексов", ГР № 01.20.00 11871; "Разработка научных основ прогноза состава и свойств углеводородного сырья Сибири по данным о природе нефтей и родственных природных объектов, глубокой переработки тяжелого нефтяного сырья и нефтяных попутных газов с применением новых методов инициирования химических реакций", Пост. Президиума СО РАН № 409 от 20.11.2003, ГР № 0120.0 404459).

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 6-ой научно-технической конференции "Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России" (Россия, Москва, 2005), V и VI-ой Международных конференциях по химии нефти и газа (Россия, Томск, 2003, 2006), 21st International Meeting on Organic Geochemistry (Krakow, Poland, 2003 г.), Всероссийском семинаре «Актуальные проблемы органической геохимии» (Россия, Новосибирск, 2008).

Публикации. Основные положения и результаты исследований отражены в 13 научных работах, в том числе в 6 статьях в российских журналах, включенных в список ВАК, в 3 статьях в зарубежных сборниках, в материалах 4 докладов на международных и российских конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка использованных источников из 120 наименований. Полный объем диссертации составляет 118 страниц, включая 19 рисунков и 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

Глава 1. Современные представления о составе сернистых соединений нефти и методах их исследований

Представлен обзор имеющихся сведений о содержании, составе и химическом строении СС нефтей. Проанализированы достоинства и недостатки современных методов выделения и разделения нефтяных СС. Обобщение литературных данных позволяет получить современное представление о составе и особенностях строения СС и обосновать актуальность вопросов, решаемых в диссертации. Сформулированы задачи исследования.

Глава 2. Характеристика объектов и методы исследования

Исследования выполнены на 36 образцах нефтей юрского и палеозойского комплексов Западной Сибири (табл. 1). Нефтяные скопления мезозоя приурочены к терригенным коллекторам верхней (J₃, 22 образцов), средней (J₂, 6 образцов) и нижней (J₁, 3 образца) юры. Па-

леозойские нефти получены из карбонатной толщи соответствующего возраста (Pz, 5 образцов).

Таблица 1 - Характеристика исследованных образцов нефтей

№	Площадь, номер скважины	Интервал отбора, м	Pr/Ph	Содержание, %			
				мас.			отн.
				So	Sc	St	Sc
1	2	4	5	6	7	8	9
Верхняя юра (J ₃)							
1.	Лугинецкая, 188	2364-2368	1,3	0,41	0,060	0,350	14,6
2.	Никольская, Р-1	2380-2400	2,3	0,20	0,036	0,162	18,0
3.	Мыльджинское, 42	2415-2422	3,7	0,22	0,017	0,203	7,7
4.	Южно-Мыльджинское, 28	2428-2436	5,4	0,05	0,007	0,043	14,0
5.	Лонтыньяхская, 63	2476-2483	0,9	0,64	0,190	0,450	29,7
6.	Катыльгинская, 93	2482-2487	0,9	0,59	0,170	0,420	28,8
7.	Останинская, 418	2484-2488	1,6	0,28	0,120	0,160	42,9
8.	Линейная, 5	2517-2531	5,0	0,20	0,050	0,150	25,0
9.	Западно-Останинская, 447	2535-2575	1,6	0,42	0,140	0,280	33,3
10.	Первомайская, 289	2544-2560	0,9	0,94	0,330	0,610	35,1
11.	Нижнепервомайское, 1	2556-2559	0,9	2,16	1,120	1,040	51,9
12.	Чкаловская, 10	2560-2567	2,0	0,35	0,130	0,220	37,1
13.	Западно-Катыльгинская, 206	2565-2571	1,0	0,94	0,450	0,490	47,9
14.	Герасимовское, 14	2570-2578	1,2	0,40	0,070	0,330	17,5
15.	Столбовая, 91	2595-2596	1,3	0,53	0,130	0,400	24,5
16.	Тунгольская, Р-1	2603-2610	2,8	0,22	0,042	0,178	19,1
17.	Нижне-Табаганская, 8	2617-2625	1,7	0,57	0,140	0,430	24,6
18.	Моисеевская, 6	2641-2650	1,1	0,60	0,170	0,430	28,3
19.	Чворовая, 1	2765-2772	1,1	0,68	0,240	0,440	35,3
20.	Правдинское, 130	2770-2780	1,0	0,70	0,200	0,500	28,6
21.	Карайская, 3	2784-2790	0,9	1,14	0,400	0,740	35,1
22.	Налимья, 1	2875-2887	1,1	0,50	0,100	0,400	20,0
Средняя юра (J ₂)							
23.	Новоютымская, 41	2681-2695	1,0	1,56	0,410	1,150	26,0
24.	Нижне-Табаганская, 18	2712-2727	1,2	1,31	0,270	1,040	21,0
25.	Герасимовская, 10	2742-2750	1,2	0,88	0,200	0,680	23,0
26.	Кулгинская, 141	2744-2746	2,1	0,60	0,065	0,535	11,0
27.	Западно-Останинская, 444	2800-2814	1,2	0,41	0,090	0,320	22,0
28.	Пихтовая, 200	2906-2927	1,2	0,82	0,300	0,520	37,0
Нижняя юра (J ₁)							
29.	Западно-Останинское, 444	2856-2862	1,1	0,81	0,210	0,600	26,0
30.	Широтная, 53	3033-3052	1,8	0,36	0,094	0,266	26,0
31.	Урманская, 4	3236-3240	1,2	0,34	0,066	0,274	19,8
Палеозой (Pz)							
32.	Чкаловское, 1	2937-2951	>15	0,03	0,003	0,027	10,0
33.	Северо-Калиновое, 25	3031-3044	1,3	0,87	0,084	0,786	9,7
34.	Широтное, 51	3065-3076	1,4	0,67	0,025	0,645	3,8
35.	Арчинское, 41	3108-3122	1,2	0,63	0,063	0,567	10,0
36.	Калиновое, 10	3120-3140	1,2	0,62	0,055	0,565	8,9

Изученные нефти (в основном Томской области) залегают в интервале глубин 2364 – 3240 м. Месторождения нефтей расположены на территории Васюганской и Каймысовской нефтегазоносных областей, в пределах Нижневартовского, Сургутского, Салымского и Каймысовского сводов, Среднеvasюганского и Пудинского мегавалов, Нюрольской и Усть-Тымской впадин. Образцы характеризуют основные нефтеносные горизонты Западной Сибири, что позволяет выявить главные закономерности в изменении состава СС по разрезу палеозойского и юрского комплексов.

Методы выделения СС нефтей

Выделение сернистых соединений нефти ЖАХ на силикагеле, модифицированном хлоридом никеля, проводили при комнатной температуре при соотношении образец:адсорбент равном 1:40 по массе. В качестве адсорбента использовали силикагель, модифицированный NiCl_2 . К 100 г силикагеля марки АСК (ГОСТ 3956-76), предварительно прокаленного в течение 2-х часов при 90-100 °С, добавляли рассчитанное количество хлорида никеля (5 %), растворенного в 100 см³ дистиллированной воды. Смесь тщательно перемешивали и сушили полученную массу 4 часа при 95 °С в сушильном шкафу. За 24 часа до использования адсорбент прокаливали при 200 °С в течение 6 часов. В качестве элюентов применяли: н-гексан, бензол и смесь растворителей (1:1 по объему) этиловый спирт : хлороформ. Скорость элюирования составляла 120 см³/ч. Контроль за процессом хроматографического разделения осуществляли по показателю преломления и по УФ–спектрам хроматографических фракций. Отгоняли растворители из элюатов на роторном испарителе и получали соответствующие фракции - ГФ, БФ и СХФ.

Выделение и фракционирование сернистых соединений нефти ЖАХ комплексов с SnCl_4 . К определенному количеству навески нефти при комнатной температуре, при перемешивании в течение 15 минут добавляли SnCl_4 (из расчета 2 г-моля на атом серы). Образовавшийся нерастворимый в нефти комплекс отделяли путем центрифугирования. Жидкую фазу после отделения гетерокомплекса заливали в хроматографическую колонку, заполненную силикагелем. Десорбцию комплексов осуществляли в последовательности: н-гексан, бензол, смесь этиловый спирт-хлороформ (1:1 по объему). Элюаты и хлороформный раствор гетерокомплекса обрабатывали 1 N водным раствором щелочи, промывали дистиллированной водой до установления рН = 7, сушили сульфатом магния, отгоняли растворители на роторном испарителе.

Методы исследования. Исходные нефтяные образцы и полученные хроматографические фракции анализировали на содержание общей серы (S_o) сожжением по методу Шенигера и рентгеноспектральным методом, сульфидов (S_c) - методом потенциометрического иодатометрического титрования.

Масс-спектрометрический анализ образцов осуществляли на масс-спектрометре МХ-1310 с использованием системы прямого ввода, температуры ионизационной камеры 150 °С, при энергии электронов 70 эВ.

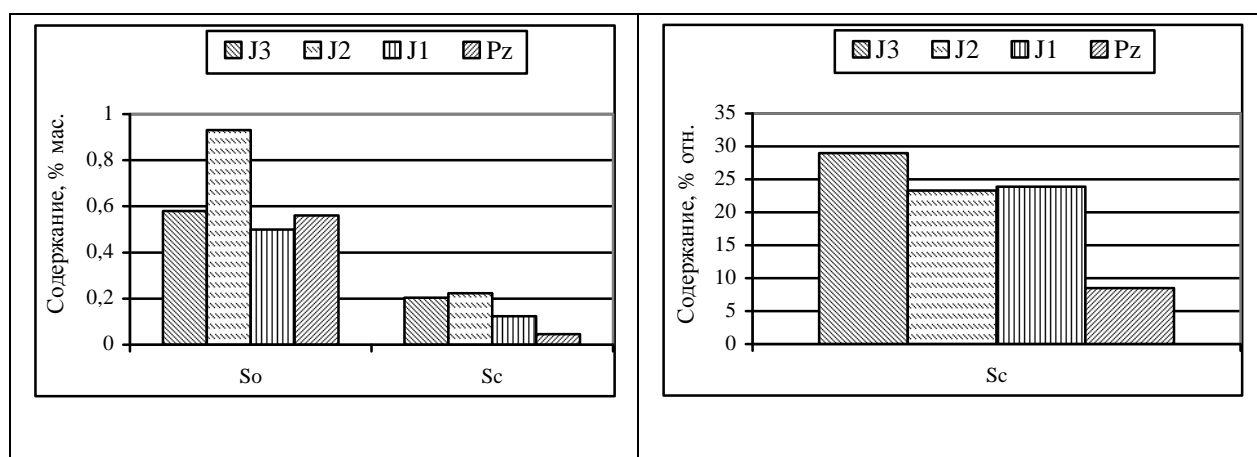
Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе «Hewlett Packard 6890/5973» с использованием кварцевой капиллярной колонки HP-1-MS с диметилполисилоксановой фазой. Сканирование масс-спектров осуществляли каждые 3 секунды в диапазоне масс до 600 а.е.м. Идентификацию СС осуществляли путем сравнения полученных масс-фрагментограмм с опубликованными данными и сопоставлением с масс-спектрами, имеющимися в библиотеке системы NIST 02.

Глава 3. Характеристика сернистых соединений нефтей Западной Сибири, различающихся по содержанию общей серы, возрасту вмещающих отложений и окислительно-восстановительными условиями осадконакопления исходного органического вещества

Получены и обобщены результаты определений S_o , S_c , тиофеновой ($S_t = S_o - S_c$) серы в 36 нефтях 29 месторождений Западной Сибири. Суммарное содержание СС в изученных образцах изменяется в достаточно широких пределах и составляет 0,03 – 2,16 % мас. По содержанию общей серы изученные нефти относятся к малосернистым (15 образцов), сернистым (20 образцов) и высокосернистым (1 образец).

Доля сульфидов в малосернистых и сернистых нефтях составляет в среднем 22,9 и 27,0 % отн., в высокосернистой нефти – 51,9 % отн.

Разновозрастные нефти различаются по содержанию СС. Из рис. 1 видно, что средние содержания S_o и S_c проходят через максимум в среднеюрских нефтях и затем снижаются с увеличением возраста вмещающих отложений.



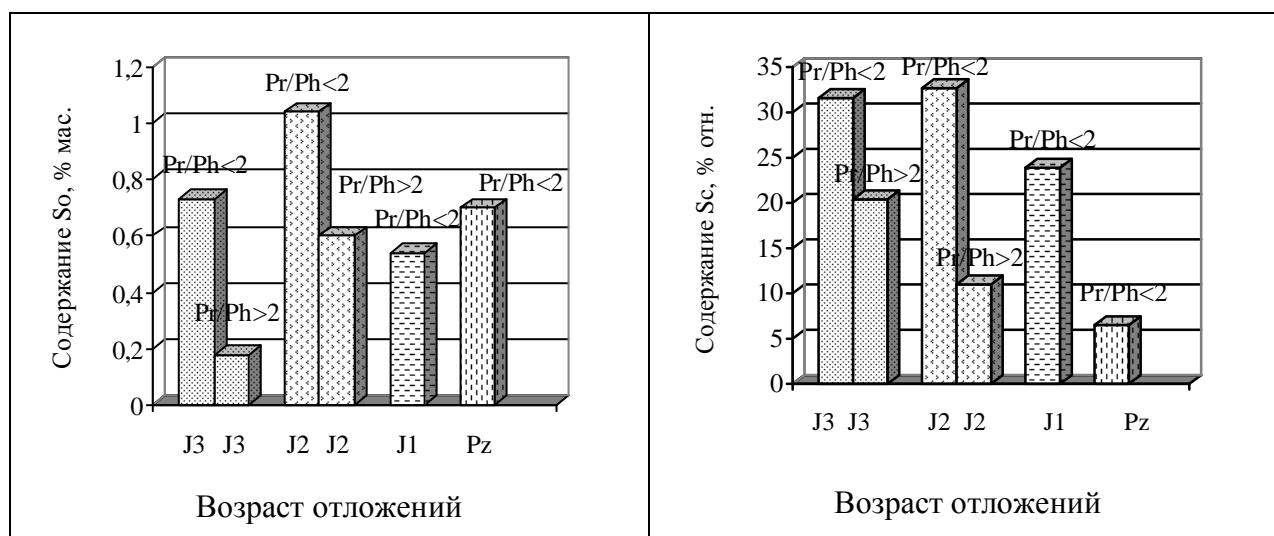
Нефти – J3 – верхней, J2 – средней, J1 – нижней юры и Pz – палеозоя

Рис. 1 – Изменение среднего содержания общей (S_o) и сульфидной (S_c) серы нефтей в зависимости от возраста вмещающих отложений.

Иная закономерность наблюдается по изменению относительного содержания сульфидов в нефтях юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири. Так, самые высокие средние значения Sc (29,0 % отн.) отмечены для нефтей, залегающих в коллекторах верхней юры, наименьшие – для палеозойских нефтей (8,5 % отн.) (рис. 1).

Анализ полученных данных (табл. 1) позволяет дифференцировать нефти по содержанию СС в зависимости от условий накопления исходного ОВ. Вклад окислительной или восстановительной обстановки в бассейне седиментации исходного нефтематеринского вещества, оценивают, главным образом, величиной отношения изопреноидных алканов - пристана к фитану (Pr/Ph).

В нефтях, генерированных в восстановительных фациях (Pr/Ph<2), как правило, больше органических соединений серы и выше доля сульфидов, чем в нефтях, характеризующихся окислительными условиями накопления ОВ (Pr/Ph>2) (рис 2).



Нефти – J3 – верхней, J2 – средней, J1 – нижней юры и Pz - палеозоя

Рис. 2 – Среднее содержание общей и сульфидной серы в разновозрастных нефтях в зависимости от величины Pr/Ph.

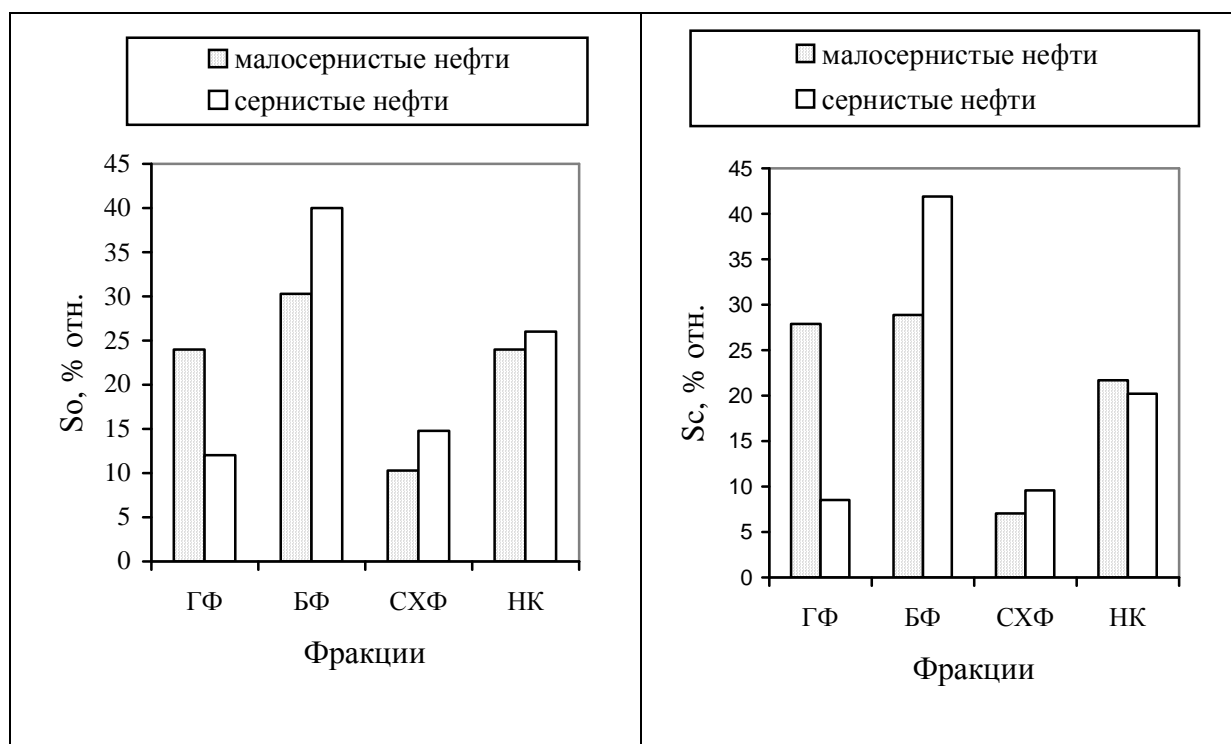
Таким образом, суммарное содержание СС и их различных типов в нефтях юрского и палеозойского комплексов Западной Сибири зависит от условий накопления исходного ОВ.

Глава 4. Выделение низкомолекулярных сернистых соединений ЖАХ с использованием SnCl₄ и силикагеля, модифицированного NiCl₂

Представлены результаты выделения и разделения СС нефтей юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири ЖАХ с использованием солей металлов – тетраоксида олова и хлорида никеля (методика приведена на стр. 7). Исследования, ранее проведенные в ИХН СО РАН на дистиллятных фракциях нефтей, показали, что использование данных методов выделения, позволяет количественно выделять низкомолекулярные СС в гексановую и бен-

зольную фракции и фракционировать их по степени алкилирования. СС неполярной гесановой фракции представлены структурами с более развитым алкильным и/или нафтеновым замещением, чем СС бензольной фракции.

Выделение и фракционирование СС нефтей верхней юры ЖАХ с использованием SnCl₄.
Из результатов хроматографического выделения СС из нефтей с использованием SnCl₄ установлено, что хроматографические фракции, выделенные из малосернистых и сернистых нефтей, различаются по среднему содержанию суммы СС и сульфидов (рис. 3).



ГФ, БФ, СХФ и НК – гексановая, бензольная, спирт-хлороформная хроматографические фракции и нерастворимый в нефти комплекс.

Рис. 3 - Содержание суммы сернистых соединений (So) и сульфидов (Sc) в продуктах ЖАХ с SnCl₄, выделенных из малосернистых и сернистых нефтей.

Степень извлечения суммы СС в гексановый элюат выше из малосернистых (24,3 % отн.), чем из сернистых (12,0 % отн.) нефтей. Доля сульфидов с развитым алкильным замещением в малосернистых нефтях выше, чем в сернистых и составляет в среднем 27,9 и 8,5 % отн. соответственно. Доля СС, элюируемых в бензольную фракцию из сернистых нефтей, выше, чем из малосернистых нефтей и составляет в среднем 40,0 и 30,3 % отн. по общей сере, 42,0 и 28,9 % отн. по сульфидной сере соответственно. В спирт-хлороформную фракцию выделяется в среднем 10,3 % отн. СС из малосернистых нефтей и 14,8 % отн. из сернистых нефтей. Степень выделения сульфидов в СХ фракции составляет 6,8 и 9,6 % отн. соответственно.

В нерастворимый комплекс (НК) выделяется в среднем 25 % отн. СС независимо от сернистости нефти. Следует отметить, что в составе СС хроматографических фракций пре-

обладают тиофеновые соединения. Большая часть СС выделяется в бензольную фракцию независимо от сернистости нефти как по S_o , так и по S_c (рис. 3).

Выделение и фракционирование СС нефтей верхней юры ЖАХ с использованием $NiCl_2$.

Разделение СС малосернистых, сернистых и высокосернистой нефтей отложений верхней юры Западной Сибири с использованием ЖАХ на силикагеле, модифицированном 5 % хлорида никеля, проводили по методике, приведенной на стр. 7.

Усредненные данные, представленные на рис. 4, показывают, что хроматографические фракции, выделенные из малосернистых и сернистых нефтей различаются по среднему содержанию общей и сульфидной серы.

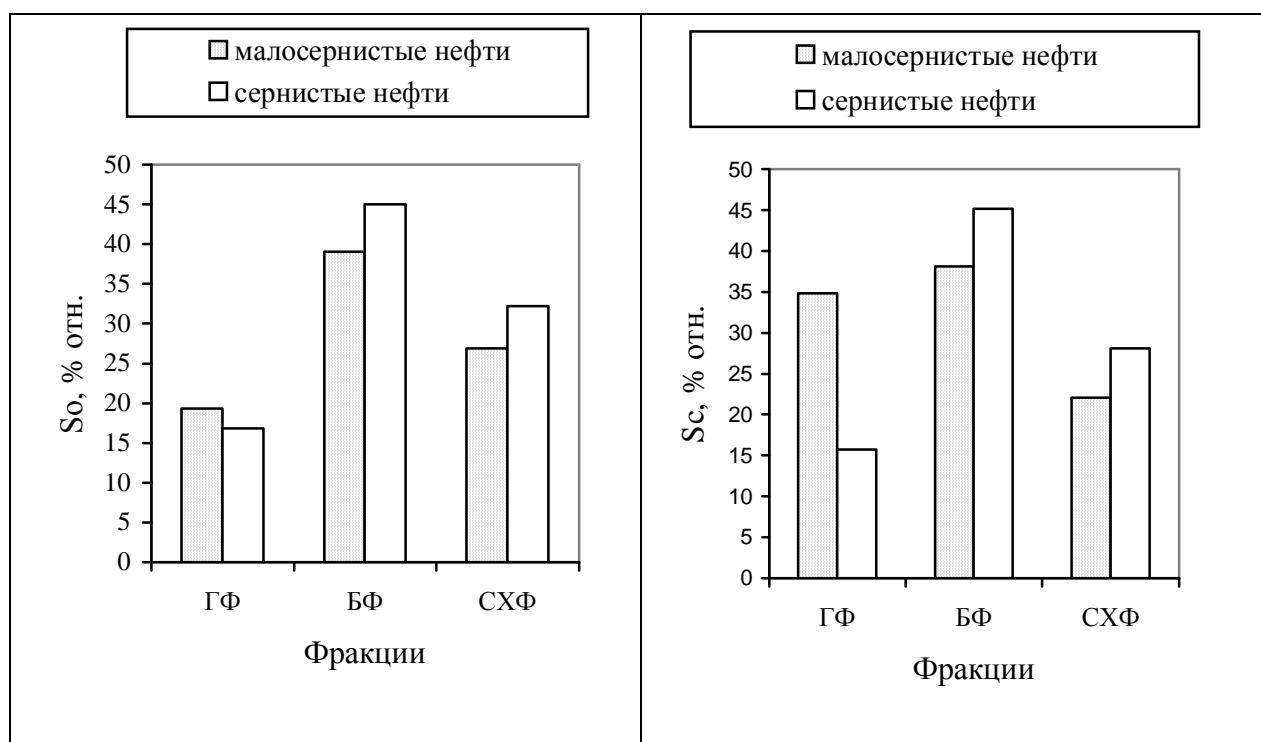


Рис. 4 - Содержание суммы сернистых соединений (S_o) и сульфидов S_c в хроматографических фракциях, выделенных из малосернистых и сернистых нефтей верхней юры на модифицированном силикагеле

Степень извлечения суммы СС в гексановый элюат выше для малосернистых (19,3 % отн.), чем для сернистых (16,8 % отн.) нефтей. Доля сульфидов с развитым алкильным замещением в малосернистых нефтях выше, чем в сернистых и составляет в среднем 34,8 и 15,7 % отн. соответственно.

Степень выделения СС в бензольную фракцию из сернистых нефтей выше, чем из малосернистых нефтей – 45,0 и 39,1 % отн. по S_o , 45,2 и 38,1 % отн. по S_c соответственно. В спирт-хлороформную фракцию выделяется в среднем 26,9 % отн. СС из малосернистых нефтей и 32,2 % отн. - из сернистых нефтей. Степень выделения сульфидов в СХ фракции составляет 22,1 и 28,1 % отн. соответственно.

Большая часть низкомолекулярных СС выделяется в бензольную фракцию независимо от сернистости нефти и условий накопления исходного ОВ. Исключение составляют малосернистые нефти Мыльджинского ($S_o=0,22$ % мас., $Pr/Ph= 3,7$) и Южно-Мыльджинского месторождений ($S_o=0,05$ % мас., $Pr/Ph= 5,4$). Основная часть сернистых соединений этих нефтей выделяется в неполярную гексановую фракцию как по S_o , так и по S_c .

Сопоставительный анализ методик выделения СС из малосернистых и сернистых нефтей верхней юры позволил установить следующее:

Общая степень выделения суммы низкомолекулярных СС (в ГФ и БФ) из малосернистых нефтей составляет 54,3 и 56,8 % отн. при использовании $SnCl_4$, и 58,4 и 72,9 % отн. - на силикагеле с $NiCl_2$ по общей и сульфидной сере соответственно.

Из сернистых нефтей выделяется соответственно 52,0 % отн. S_o и 50,4 % отн. S_c (с $SnCl_4$) и 61,8 S_o и 60,9 % отн. S_c (с $NiCl_2$).

Выделение и фракционирование СС из средне-, нижнеюрских и палеозойских нефтей ЖАХ с использованием $NiCl_2$

Выделение СС из нефтей средней, нижней юры и палеозоя было проведено также с использованием ЖАХ на модифицированном силикагеле.

Результаты, полученные по хроматографическому выделению СС из малосернистых и сернистых нефтей средней и нижней юры и сернистых нефтей палеозоя (табл. 1) практически одинаковы. Наблюдаются такие же закономерности по выделению низкомолекулярных СС, как при ЖАХ нефтей верхней юры (рис. 4).

Результаты по выделению СС из малосернистой нефти Чкаловского месторождения с высокой величиной Pr/Ph ($>15,0$) совпадают с данными, полученными при ЖАХ малосернистых верхнеюрских нефтей с величиной $Pr/Ph > 2$.

Таким образом, из полученных результатов по выделению СС из малосернистых и сернистых нефтей ЖАХ с $SnCl_4$ и на силикагеле, модифицированном $NiCl_2$, можно сделать следующие выводы:

ЖАХ на силикагеле, модифицированном хлоридом никеля, является эффективной для выделения СС как из сернистых, так и малосернистых нефтей, а хроматография с тетрахлоридом олова – для выделения СС из сернистых нефтей. Низкомолекулярные СС выделяются в большей степени в бензольную фракцию из нефтей с различным содержанием серы и величиной $Pr/Ph < 2$ и в гексановую фракцию из малосернистых нефтей с величиной $Pr/Ph > 2$.

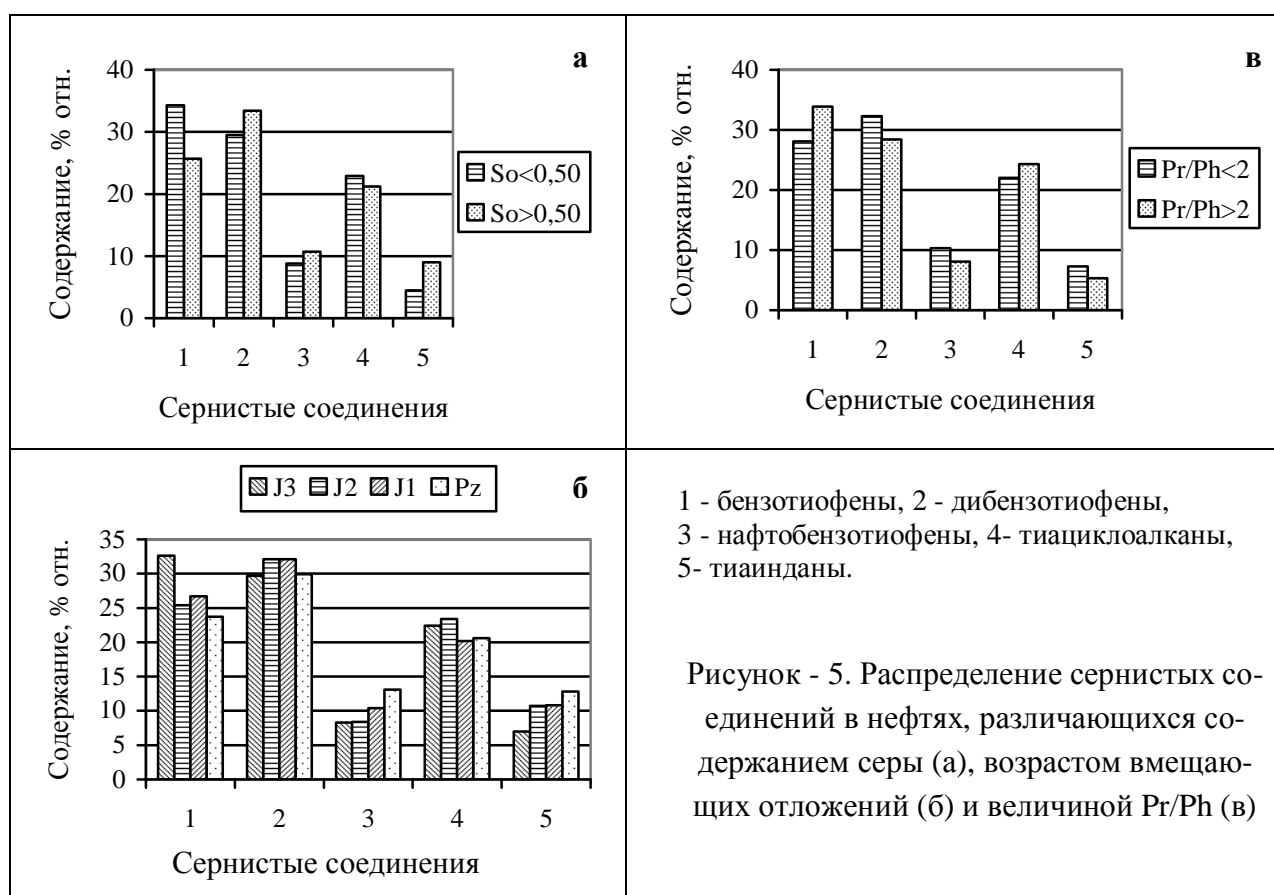
Глава 5. Структурно-групповой и индивидуальный состав низкомолекулярных СС нефтей Западной Сибири.

Представлены результаты исследования изменений группового состава и структурных характеристик низкомолекулярных СС нефтей юрско-палеозойского комплекса Западной

Сибири в зависимости от условий их залегания и содержания серы.

Методом масс-спектрометрии были изучены наиболее обогащенные серой бензольные хроматографические фракции, выделенные из нефтей ЖАХ на модифицированном хлоридом никеля силикагеле (табл. 2). Показано, что качественный состав низкомолекулярных СС бензольных фракций как малосернистых, так и сернистых нефтей одинаков и не зависит от окислительно-восстановительных условий осадконакопления исходного ОВ и возраста вмещающих отложений. В составе СС исследованных нефтей обнаружены бензо- (БТ), дибензо- (ДБТ), нафтобензотиофены (НБТ), тиациклоалканы и тиаинданы. Бициклические ароматические СС представлены БТ и его алкил, моно- и динафтензамещенными соединениями, три- и тетрациклические ароматические СС - ДБТ, алкил-, моно- и динафтензамещенными ДБТ и нафтобензотиофенами. Сульфиды представлены тиabi-, тиатрициклоалканами, бензо- и нафто-тиацикланами.

В малосернистых нефтях среди тиофеновых соединений преобладают БТ, в сернистых – ДБТ, в составе сульфидов – тиациклоалканы в обоих случаях (рис. 5а).



С увеличением сернистости нефти (рис. 5а) и увеличением возраста вмещающих отложений (рис. 5б) в составе СС повышается относительное содержание дибензо-, нафтобензотиофенов и тиаинданов, уменьшается доля БТ и тиациклоалканов.

Распределение СС зависит и от условий накопления исходного органического вещества (ОВ). Нефти, образованные из восстановленного ОВ (Pr/Ph < 2), характеризуются

Таблица 2 – Структурно-групповой состав низкомолекулярных сероорганических соединений нефтей юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири

Соединения	*	Содержание в бензольной фракции, % отн.													
		Площадь (Pr/Ph; So, % мас.):**													
		Верхняя юра							Средняя юра			Нижняя юра		Палеозой	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<i>Бензотиофены</i>															
Бензотиофены	10	7,8	5,8	7,4	8,1	9,8	9,1	10,4	12,2	10,4	6,0	5,6	9,9	6,3	5,7
Нафтенобензотиофены	12	20,1	23,2	14,8	16,8	21,2	13,6	13,0	7,4	9,3	7,1	15,2	9,3	11,5	10,7
Динафтенобензотиофены	14	8,7	8,4	6,6	5,3	10,6	3,6	4,1	8,8	9,0	5,9	5,6	7,7	6,2	7,0
Сумма бензотиофенов		36,6	37,4	28,9	30,2	41,6	26,3	27,5	28,4	28,8	19,0	26,5	26,9	24,0	23,4
<i>Дибензотиофены</i>															
Дибензотиофены	16	8,2	8,4	9,3	9,2	8,0	11,1	9,4	6,5	8,4	7,5	11,4	7,8	13,2	11,2
Нафтенодибензотиофены	18	9,9	9,1	12,4	12,8	9,0	14,1	14,7	17,0	15,2	19,5	11,5	16,4	10,3	10,2
Динафтенонафтотиофены	20	7,9	6,7	9,3	10,2	7,6	10,8	9,8	6,0	6,5	9,7	8,3	8,7	7,0	7,9
Сумма дибензотиофенов		26,0	24,2	30,9	32,2	24,5	36,0	33,9	29,5	30,1	36,7	31,2	32,9	30,4	29,3
<i>Нафтобензотиофены</i>															
Нафтобензотиофены	22	6,8	6,1	9,2	10,4	7,0	8,8	10,0	8,1	8,3	8,7	10,8	9,9	12,1	14,1
<i>Сульфиды</i>															
Тиабициклоалканы	2	15,9	12,7	15,9	12,0	12,2	13,9	14,5	14,7	15,9	12,8	11,8	11,5	11,1	10,9
Тиатрициклоалканы	4	7,8	9,1	8,3	9,2	6,1	9,8	9,4	9,4	8,8	8,7	9,1	7,9	9,7	9,4
Сумма тиациклоалканов		23,7	21,8	24,2	21,2	18,3	23,7	23,8	24,1	24,7	21,5	20,9	19,4	20,8	20,3
Бензотиациклоалканы	8	4,3	7,8	4,2	3,3	5,5	3,4	2,8	3,5	3,2	6,1	3,3	3,3	2,6	2,9
Нафтотиациклоалканы	14	2,5	2,8	2,6	2,7	3,0	1,7	2,0	6,3	5,0	8,0	7,3	7,7	10,0	10,0
Сумма тиаинданов		6,8	10,5	6,9	6,0	8,5	5,1	4,7	9,8	8,2	14,1	10,6	11,0	12,6	13,0
* z – степень водородной ненасыщенности в формуле C _n H _{2n-z} S; **1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14 – Линейная (5,0; 0,20), Тунгольская (2,9; 0,22), Никольская (2,3; 0,20), Лугинецкая (1,3; 0,41), Налимья (1,1; 0,50), Моисеевская (1,1; 0,60), Лонтынъяхская (0,9; 0,64), Западно-Останинская (1,2; 0,41); Кулгинская (2,1; 0,57); Нижнетабаганская (1,2; 1,31); Широтная (1,8; 0,36); Западно-Останинская (1,1; 0,84); Калиновая (1,2; 0,62); Северо-Калиновая (1,3; 0,87) соответственно															

более высоким относительным содержанием ДБТ, НБТ и тиаинданов, меньшей долей БТ и тиацicloалканов, чем нефти, исходное ОВ которых отлагалось, в окислительных фациях ($Pr/Ph > 2$).

Таким образом, выявлены направления изменений структурных характеристик низкомолекулярных СС нефтей юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири в зависимости от условий их залегания и содержания серы:

Впервые показано, что окислительная обстановка на стадии раннего диагенеза способствует уменьшению общей цикличности тиофеновых структур и доли тиаинданов в составе сульфидов;

увеличение возраста вмещающих отложений и сернистости нефтей приводит к повышению в составе СС доли три-, тетрациклических ароматических структур, снижению концентрации тиацicloанов и возрастанию относительного содержания бензотиациклоанов в составе сульфидов.

Методом хромато-масс-спектрометрии изучены тиофеновые соединения, которые преобладают в составе СС малосернистых и сернистых нефтей юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири независимо от условий их залегания. Согласно полученным данным, идентифицированные ароматические СС всех исследованных образцов представлены бензо-, дибензо- нафтобензотиофенами и соответствующими алкилзамещенными соединениями.

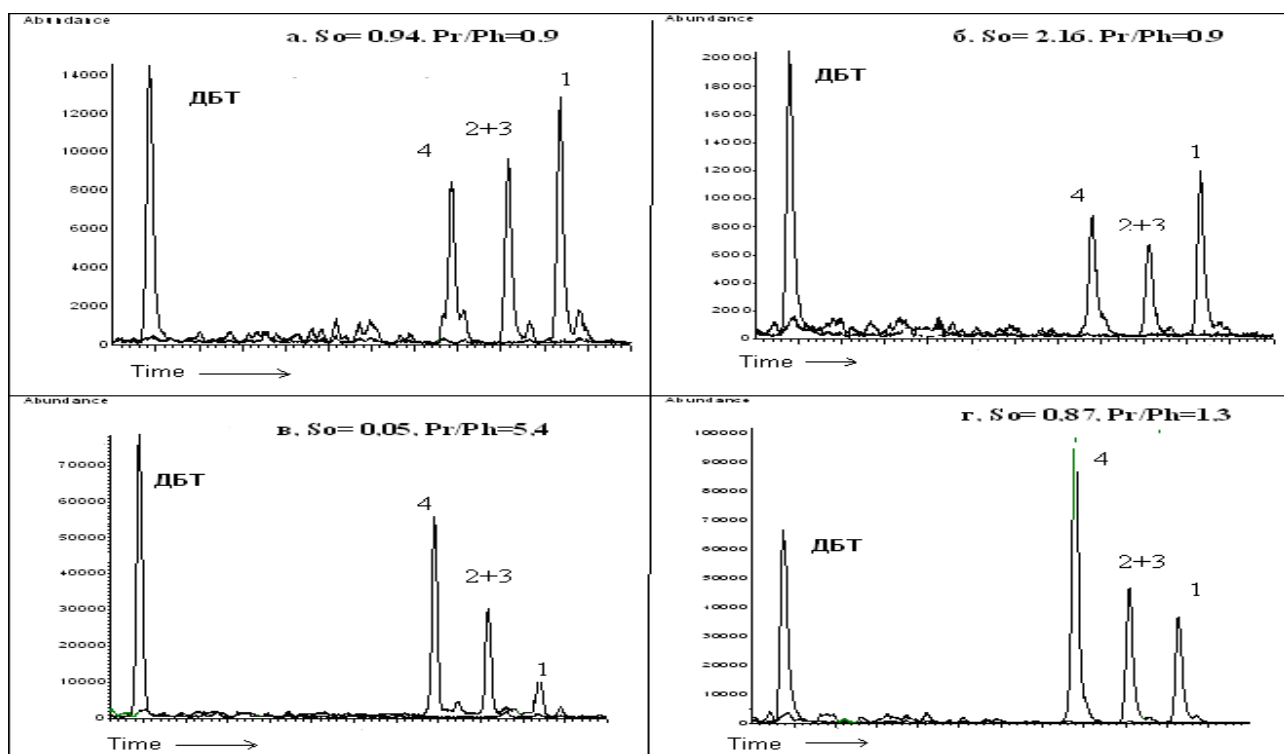
Бензотиофеновые (БТ) соединения представлены C_3 - ($C_{11}H_{12}S$, m/z 176) и C_4 -гомологами ($C_{12}H_{14}S$, m/z 190), среди которых определены метилэтил-, диметил, этил- и тетраметилзамещенные структуры.

К сожалению, нам не удалось провести детальную расшифровку масс-спектров C_3 - и C_4 -изомеров бензотиофена. Прежде всего, это связано с большим количеством возможных изомеров (для C_3 БТ – 62, для C_4 БТ – 174) и схожестью характера их фрагментации.

Более детально нами изучены *дибензо- и нафтобензотиофеновые соединения*.

Дибензотиофеновые (ДБТ) соединения представлены голоядерным ДБТ ($C_{12}H_8S$, m/z 184), его (C_1 - C_4 -)гомологами и более алкилированными структурами.

C_1 -ДБТ ($C_{13}H_{10}S$, m/z 198) представлены 1-, 2-, 3- и 4-метилзамещенными соединениями (МДБТ). На рис. 6 приведены масс-хроматограммы бензольных фракций, выделенных из верхнеюрских (месторождения Первомайское, Нижнепервомайское, Южно-Мыльджинское) и палеозойской (месторождение Северо-Калиновое) нефтей Западной Сибири, различающихся содержанием СС и величиной Pr/Ph , по ионам m/z 184 (ДБТ) и 198 (МДБТ).



* - Цифры соответствуют положению метильного заместителя в молекуле ДБТ

Рисунок 6 - Масс-хроматограммы бензольных фракций нефтей верхней юры (а – первомайская, б – нижнепервомайская, в - южно-мыльджинская) и палеозоя (г - северо-калиновая) по ионам m/z 184 (дибензотиофен) и 198 (метилдибензотиофены)

Из рис. 6 видно, что масс-хроматограммы бензольных фракций, выделенных из разновозрастных нефтей, различающихся величиной Pr/Ph и содержанием CC , существенно разнятся. Так для сернистой (а) и высокосернистой (б) нефтей верхней юры с $Pr/Ph=0,9$ наблюдается преобладание 1-МДБТ над 4-МДБТ. Для малосернистой верхнеюрской нефти (в), характеризующейся высокой величиной $Pr/Ph = 5,4$ 4-МДБТ преобладает над 1-МДБТ. Такое же соотношение ($4\text{-МДБТ} > 1\text{-МДБТ}$) отмечено и для сернистой палеозойской нефти с $Pr/Ph=1,3$.

На основе данных масс-спектров бензольных фракций по ионам m/z 184 (ДБТ) и m/z 198 (МДБТ) были рассчитаны дибензотиофеновые отношения. Из табл. 3 следует, что как в малосернистых, так и в сернистых нефтях с ростом катагенеза происходит перераспределение МДБТ – повышается относительное содержание 4- и (2+3)-МДБТ, и соответственно уменьшается концентрация 1-МДБТ.

Так в малосернистых нефтях MDR_4 , $MDR_{2,3}$ и MDR увеличиваются от 0,51 до 2,04, от 0,27 до 0,64 и от 1,22 до 14,37 соответственно. Такая же картина наблюдается и для сернистых нефтей - MDR_4 , $MDR_{2,3}$ и MDR увеличиваются от 0,47 до 2,09, от 0,33 до 1,57 и 0,61 до 3,05 соответственно.

Таблица 3 - Дибензотиофеновые показатели нефтей юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири

Нефти, возраст	So	Pr/Ph	Дибензотиофеновые отношения				
			MDR ₄	MDR _{2,3}	MDR ₁	MDR	MDR'
Чкаловская, Pz	0,03	>15	2,04	0,64	0,14	14,37	0,93
Ю.-Мыльджинская, J ₃	0,05	5,4	0,62	0,36	0,15	4,10	0,80
Мыльджинская, J ₃	0,22	3,7	0,53	0,27	0,13	3,96	0,80
Лугинецкая, J ₃	0,41	1,3	0,51	0,38	0,42	1,22	0,55
Столбовая, J ₃	0,53	1,3	0,79	0,48	0,49	1,80	0,62
Моисеевская, J ₃	0,60	1,1	0,80	0,42	0,53	1,52	0,60
Калиновая, Pz	0,62	1,2	2,09	1,57	0,86	2,42	0,71
Широтная, Pz	0,67	1,4	1,15	0,80	0,40	2,90	0,74
Правдинская, J ₃	0,70	1,0	0,47	0,39	0,20	2,37	0,70
Северо-Калиновая, Pz	0,87	1,3	1,42	0,69	0,46	3,05	0,75
Первомайская, J ₃	0,94	0,9	0,48	0,64	0,80	0,61	0,38
Карайская, J ₃	1,14	0,9	0,53	0,37	0,53	1,00	0,50
Нижнепервомайская, J ₃	2,16	0,9	0,51	0,33	0,51	0,99	0,50

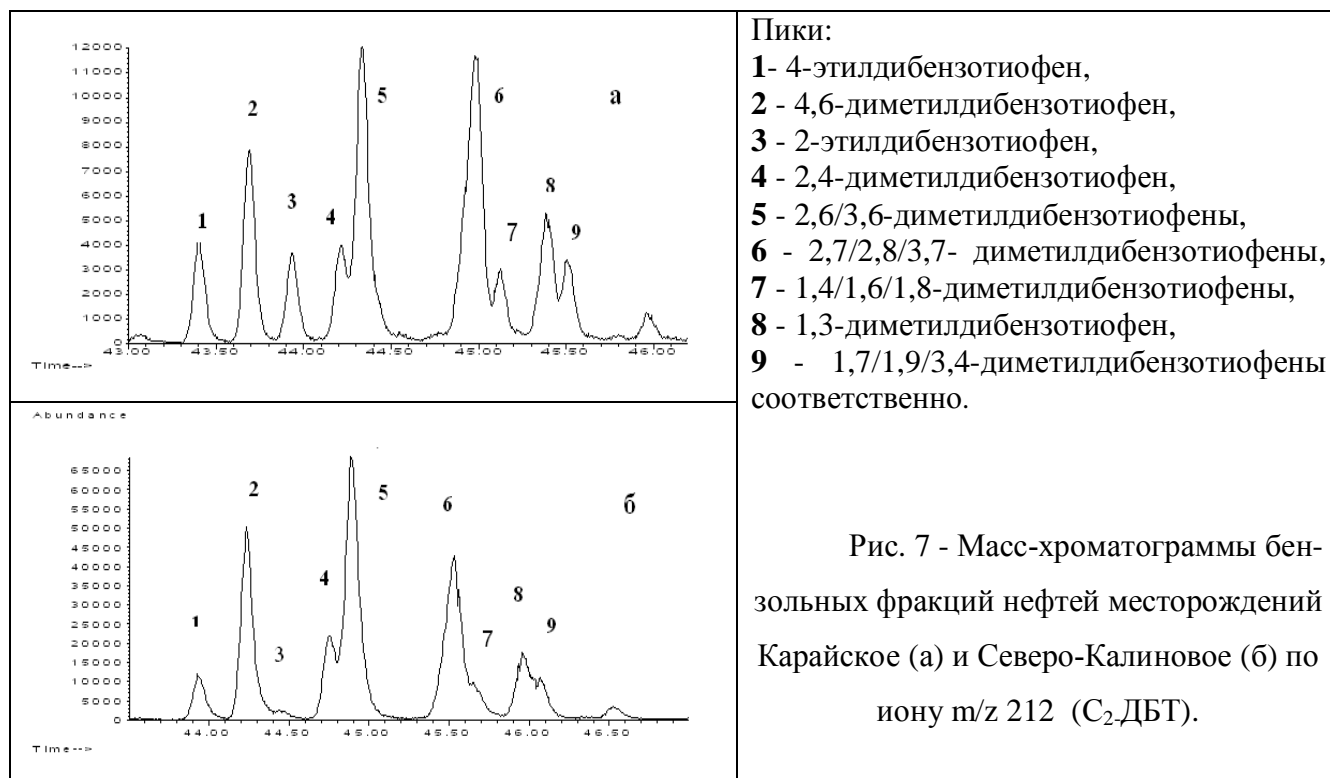
MDR₁(1-МДБТ/ДБТ), MDR_{2,3}(2-+3-)МДБТ/ДБТ), MDR₄(4-МДБТ/ДБТ), MDR(4-МДБТ/1-МДБТ), MDR'(4-МДБТ/(1-МДБТ+4-МДБТ)), где ДБТ и МДБТ – дибензотиофен и метилдибензотиофен.

В одновозрастных нефтях на величину дибензотиофеновых соотношений оказывает влияние условия осадконакопления (табл. 3). Так для нефтей юры, генерированных из окисленного ОВ (Pr/Ph>2), отмечены более высокие величины MDR чем для нефтей, ОВ которых формировалось в восстановительных условиях (Pr/Ph<2).

C₂-ДБТ (C₁₄H₁₂S, m/z 212). В составе *C₂-ДБТ* в нефтях юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири нами были идентифицированы 4- и 2-этил, 4,6-, 2,4-, 1,3-, (2,6-/3,6-), (2,7-/2,8-/3,7-), (1,4-/1,6-/1,8-), (1,7-/1,9-/3,4-)-диметилдибензотиофены. На рис. 7 представлены типичные масс-хроматограммы БФ изученных нефтей Западной Сибири (месторождения Карайское и Северо-Калиновое) по иону m/z 212.

Следует отметить, что с ростом катагенной преобразованности нефтей наблюдается существенное уменьшение относительной концентрации 2-EtDBT по сравнению с 4-EtDBT (пики 1 и 3 на рис. 7).

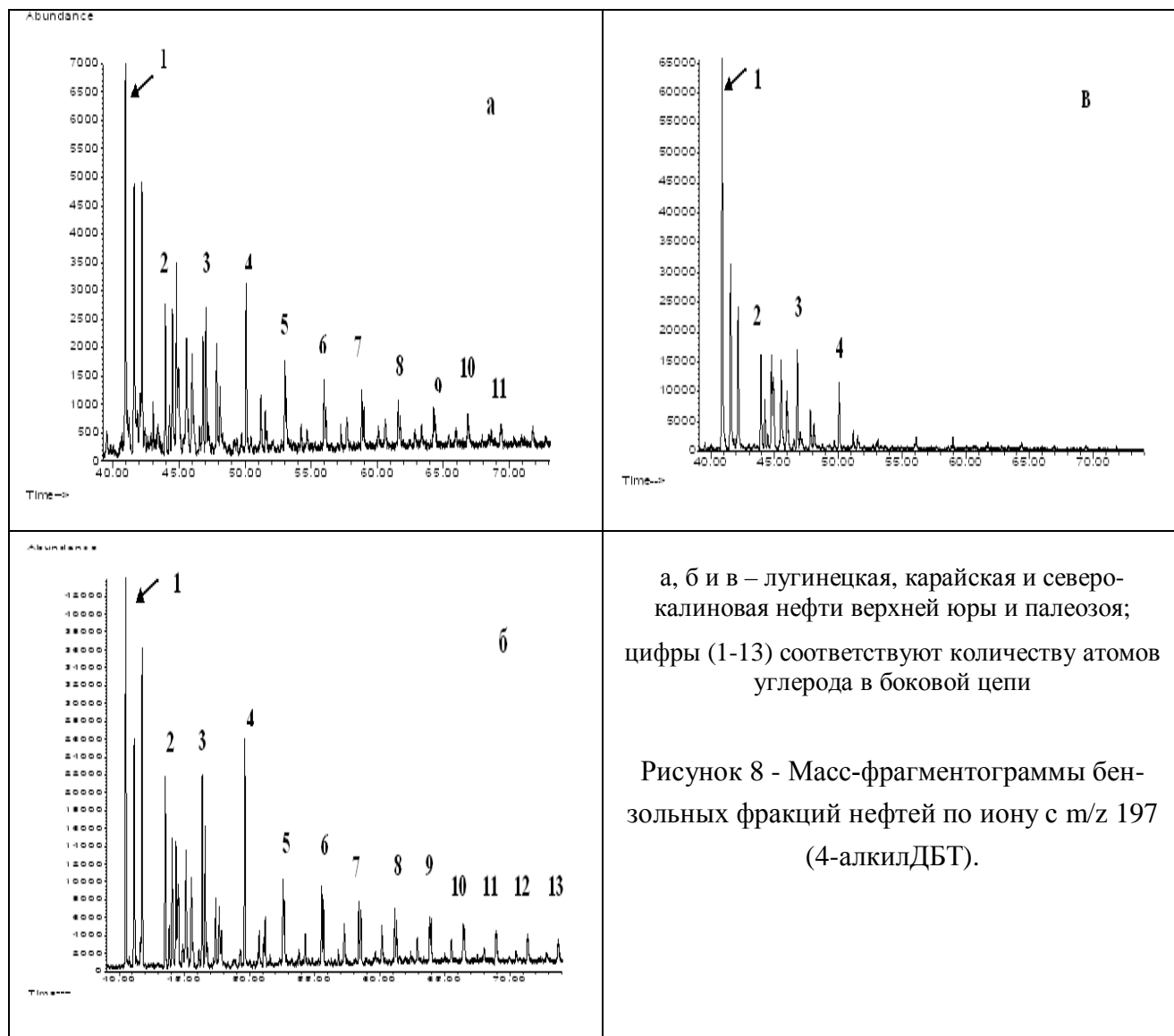
C₃- (C₁₅H₁₄S, m/z 226) и C₄-ДБТ (C₁₆H₁₆S, m/z 240). Среди (*C₃-C₄*)-ДБТ идентифицированы триметил-, этилметил-, 4-пропил-, этилдиметил-, диэтил-, пропилметил-, бутилдибензотиофены.



В составе алкилдобензотиофенов наряду с (C_1 - C_4)-ДБТ в юрских нефтях Западной Сибири, образованных из ОВ, накапливающегося в восстановительных условиях ($Pg/Ph < 2$), нами впервые были идентифицированы высокоалкилированные соединения ДБТ (рис. 8). Соединения представлены гомологическим рядом 4-н-алкилДБТ, содержащих в боковой цепи от 1 до 15 атомов углерода, родоначальником ряда является 4-метилдобензотиофен. Содержание алкилгомологов ДБТ в целом постепенно снижается с ростом числа атомов углерода в боковой цепи. Однако наблюдается небольшой максимум распределения на 4-бутилдобензотиофене. В нефтях палеозоя, а также в нефтях юры с $Pg/Ph > 2$ высокоалкилированные соединения данной гомологической серии не установлены, гомологический ряд заканчивается 4-н-бутилдобензотиофеном (рис. 8 в).

Нафтобензотиофеновые соединения. Впервые в нефтях юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири нами были идентифицированы на индивидуальном уровне голаядерные структуры - нафто[2,1-b]-, нафто[1,2-b]- и нафто[2,3-d]-БТ и алкил-НБТ (рис. 9, 10).

Из приведенных масс-фрагментограмм (рис. 9, 10) идентифицированных НБТ сернистых нефтей месторождений Моисеевское (верхняя юра, $Pg/Ph=1,1$) и Северо-Калиновое (палеозой, $Pg/Ph=1,3$) видно, что в палеозойской нефти по сравнению с юрской уменьшается содержание нафто[1,2-b]- и нафто[2,3-d]- по отношению к нафто[2,1-b]-БТ. Помимо голаядерных структур, в исследуемых образцах нефтей присутствуют C_1 - и C_2 -НБТ. Во всех изученных образцах содержание алкилзамещенных НБТ выше, чем голаядерных структур.



Сравнительный анализ данных по составу низкомолекулярных ароматических СС малосернистых и сернистых нефтей юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири, позволил выявить некоторые особенности в распределении и индивидуальном составе СС изученных образцов (табл. 3). Показано, что в составе идентифицированных СС исследованных малосернистых нефтей с величиной $Pr/Ph > 2$ отсутствуют бензо- и нафтобензотиофеновые соединения и ароматические СС представлены дибензотиофенами.

В малосернистых и сернистых нефтях с величиной $Pr/Ph < 2$ присутствуют все типы идентифицированных ароматических СС. Причем, с увеличением сернистости нефти в составе бензо-, дибензо- и нафтобензотиофеновых соединений наблюдается тенденция повышения относительного содержания C_3 БТ, C_2 ДБТ и C_1 НБТ соответственно. Установлено, что среди (C_0-C_4) ДБТ и (C_0-C_2) НБТ доля алкилзамещенных структур выше, чем голаядерных.

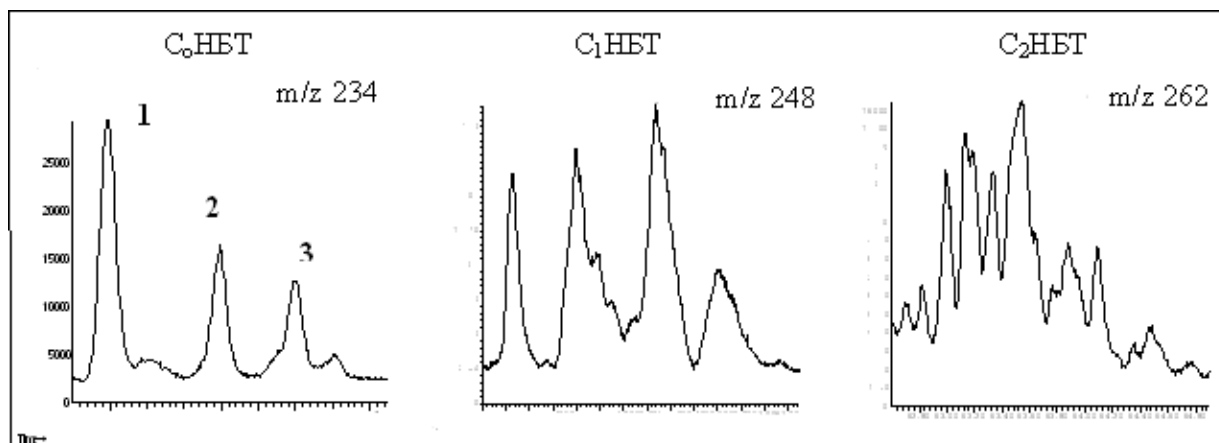
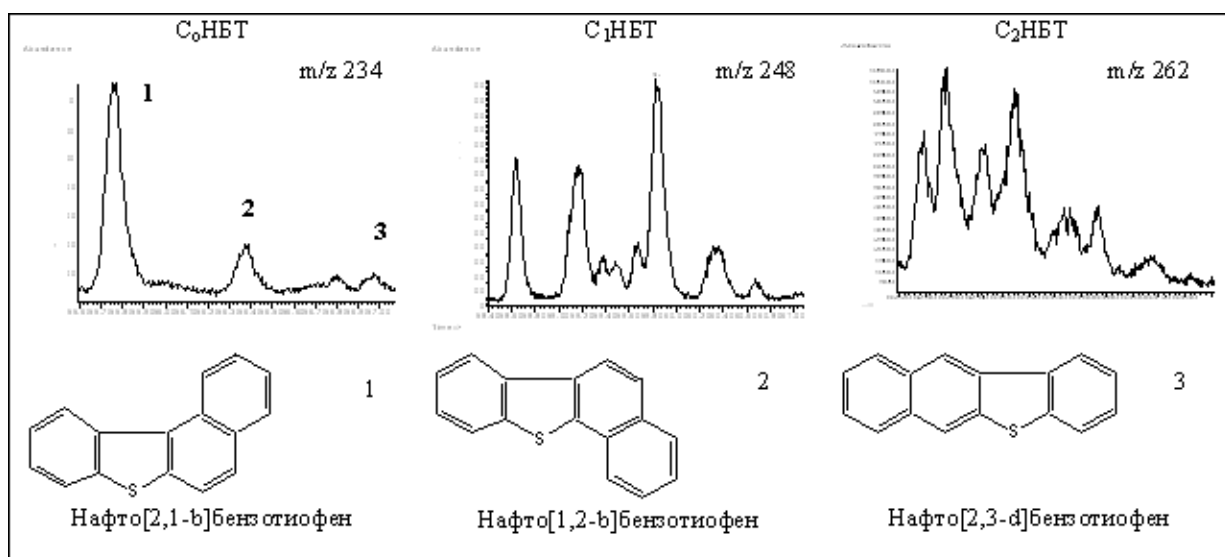


Рисунок 9 – Масс-хроматограммы нафтобензотиофенов нефти месторождения Моисеевское



C_0 НБТ, C_1 НБТ и C_2 НБТ – нафтобензотиофены, метил- и диметил-(этил)замещенные нафтобензотиофены

Рисунок 10 - Масс-хроматотограммы нафтобензотиофенов нефти месторождения Северо-Калиновое

Таблица 3 – Относительное содержание гомологов бензо-, дибензо- и нафтобензотиофенов в нефтях юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири.

Нефти, возраст	So	Pr/Ph	Содержание*, %									
			Бензотиофены**		Дибензотиофены**					Нафтобензотиофены**		
			C ₃	C ₄	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₀	C ₁	C ₂
Чкаловская, Pz	0,03	>15	0,0	0,0	4,4	12,6	37,1	44,9	1,0	0,0	0,0	0,0
Ю.-Мыльджинская, J ₃	0,05	5,4	0,0	0,0	26,6	30,0	25,1	17,3	1,0	0,0	0,0	0,0
Мыльджинская, J ₃	0,22	3,7	0,0	0,0	24,2	22,7	24,8	23,6	4,7	0,0	0,0	0,0
Лугинецкая, J ₃	0,41	1,3	32,2	67,8	15,9	20,8	31,6	25,3	6,5	19,5	60,2	20,3
Столбовая, J ₃	0,53	1,3	36,1	63,9	18,3	32,3	37,8	20,0	1,6	27,3	56,7	16,0
Моисеевская, J ₃	0,60	1,1	62,9	37,1	17,2	30,2	24,5	18,7	9,3	17,0	42,0	41,0
Калиновая, Pz	0,62	1,2	61,9	38,1	4,4	19,7	31,6	35,0	9,5	15,0	36,3	48,7
Широтная, Pz	0,67	1,4	78,5	21,5	11,8	27,6	35,8	21,8	3,0	30,2	69,8	0,0
Правдинская, J ₃	0,70	1,0	45,6	54,4	13,7	14,6	30,5	30,1	11,2	28,8	42,7	28,5
Северо-Калиновая, Pz	0,87	1,3	65,3	34,7	11,1	28,5	36,5	21,5	2,0	13,7	41,2	45,1
Первомайская, J ₃	0,94	0,9	45,2	54,8	15,7	30,1	25,4	26,5	2,4	33,6	51,2	15,2
Карайская, J ₃	1,14	0,9	71,6	28,4	18,9	27,3	28,1	20,1	5,6	28,1	56,4	15,5
Нижнепервомайская, J ₃	2,16	0,9	62,8	37,2	24,0	32,2	20,0	16,1	7,7	51,2	48,8	0,0

*Распределение относительных концентраций гомологов в бензо-, дибензо- и нафтобензотиофенах соответственно;

** C₀ – голоядерные структуры, C₁-C₄ – гомологи с соответствующим суммарным числом атомов углерода в алкильных заместителях.

ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что нефти, генерированные окисленным органическим веществом, характеризуются более низким содержанием общей и сульфидной серы, и доли сульфидов в составе СС, чем нефти, исходное органическое вещество которых накапливалось в восстановительных условиях.

2. Установлены закономерности хроматографического выделения и разделения низкомолекулярных СС малосернистых и сернистых нефтей с использованием тетраоксида олова и силикагеля, модифицированного хлоридом никеля. Показано, что по степени выделения СС жидкостная адсорбционная хроматография со SnCl_4 является более эффективной для выделения СС из сернистых нефтей, а хроматография на силикагеле, модифицированном NiCl_2 - как для сернистых, так и малосернистых нефтей. Низкомолекулярные СС выделяются преимущественно в бензольную фракцию из нефтей с различным содержанием серы и величиной $\text{Pr}/\text{Ph} < 2$ и в гексановую фракцию из малосернистых нефтей с величиной $\text{Pr}/\text{Ph} > 2$.

3. Установлено, что качественный состав низкомолекулярных нефтяных органических соединений серы не зависит от геолого-геохимических условий формирования залежей. В составе сернистых соединений присутствуют алкил-, нафтен- и динафтенпроизводные бензо- и дибензотиофены; алкилнафтобензотиофены; тиоби- и тиатрициклоалканы и тиинданы.

4. Выявлены направления изменений структурных характеристик низкомолекулярных СС нефтей в зависимости от геолого-геохимических условий их залегания и содержания серы. Показано, что окислительная обстановка на стадии раннего диагенеза способствует уменьшению общей цикличности тиофеновых структур и доли тиинданов в составе сульфидов. Увеличение возраста вмещающих отложений и сернистости нефтей приводит к повышению в составе СС доли три-, тетрациклических ароматических структур, снижению концентрации тиацикланов и возрастанию относительного содержания бензотиацикланов в составе сульфидов.

5. Установлено, что ароматические СС изученных нефтей представлены сложной смесью серусодержащих компонентов, в составе которых идентифицированы $(\text{C}_3\text{-C}_4)$ -гомологи бензотиофена, дибензотиофен, его $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ - и более алкилированные гомологи, нафтобензотиофены и его $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ -гомологи.

6. Выявлены особенности распределения индивидуальных бензо-, дибензо-, нафтобензотиофенов и их гомологов в нефтях юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири. Установлено, что увеличение возраста вмещающих отложений, а также окислительная обстановка осадконакопления приводят к заметному сокращению концентрации 1-

метилдибензотиофена, как в малосернистых, так и в сернистых нефтях и накоплению более термодинамически стабильного 4-метилдибензотиофена.

7. Впервые в составе СС малосернистых и сернистых нефтей Западной Сибири на индивидуальном уровне идентифицированы:

гомологи 4-н-алкилдибензотиофенов, содержащие в боковой цепи от 1 до 15 атомов углерода;

тетрациклические ароматические СС - нафто[2,1-b]-, нафто[1,2-b]- и нафто[2,3-d]-бензотиофены.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Сергун В.П. Хроматографическое выделение сернистых соединений из нефтей с использованием тетрахлорида олова / В.П. Сергун, И. Ю. Прокопович, Р.С. Мин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. - № 3. – С. 417-422.
2. Сергун В.П. Распределение гетероатомных компонентов в нефтях, различающихся содержанием серы / Е.Ю. Коваленко, Н.Н Герасимова, В.П. Сергун, Т.А. Сагаченко, Р.С Мин // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2005. -№ 12. - С. 3-6.
3. Сергун В.П. Распределение и состав гетероорганических соединений в нефтях из верхнеюрских отложений Западной Сибири / Н.Н Герасимова, Е.Ю. Коваленко, В.П Сергун, Т.А. Сагаченко, Р.С Мин // Нефтехимия. - 2005. - Т. 45. – № 4. – С. 243-251.
4. Сергун В.П. Гетероорганические соединения нефтей Нюрольской впадины / Е.Ю. Коваленко, Н.Н Герасимова, В.П. Сергун, Т.А. Сагаченко, Р.С Мин // Геология нефти и газа. – 2006. - № 4. - С. 39 - 43.
5. Сергун В.П. Гетероорганические соединения в нефтях средней и нижней юры Западной Сибири / Т.А. Сагаченко, Н.Н. Герасимова, Е.Ю. Коваленко, В.П. Сергун, Р.С.Мин // Нефтехимия. – 2006. – Т. 46. - № 3. – С. 163-170.
6. Sergun V. Regulation of Sulfur Compounds Isolation on Modified Silica Gel / V. Sergun, R. Min // Progress in Oilfield Chemistry. – V. 5. – Managing Matured Fields and Wells. Ed. by Istvan Lakatos. – 2003. - P. 383-392.
7. Sergun V.P. Nitrogen and Sulfur Compounds in Oil Occurring in Lower Jurassic and Paleozoic Deposits of West Siberia / N. N. Gerasimova, E. Yu. Kovalenko, V. P. Sergun, T. A. Sagachenko, R. S. Min // Progress in Oilfield Chemistry. – V. 7. – Managing Matured Fields and Wells. Ed. by Istvan Lakatos. – 2007. – P.279-291.
8. Сергун В.П. Сернистые соединения нефтей Томской области / В.П. Сергун, Р.С. Мин, И.В. Гончаров. // VI междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, 5-9 сентября 2006. – Томск, 2006. – С. 64-67.

В заключение диссертант и его научный руководитель благодарят за ценные советы при постановке данного исследования и при обсуждении его результатов д-ра. геол.-мин.наук, профессора И.В. Гончарова, а также выражают глубокую признательность за поддержку всему коллективу лаборатории гетероорганических соединений нефти ИХН СО РАН.