На правах рукописи

Чиркова Диана Юрьевна

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ПРИРОДА НЕФТЕЙ НЮРОЛЬСКОЙ ВПАДИНЫ (ЮГО-ВОСТОК ЗАПАДНОЙ СИБИРИ)

02.00.13 – нефтехимия

25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН).

Научные руководители	доктор химических наук, профессор Серебренникова Ольга Викторовна
	кандидат геолого-минералогических наук Красноярова Наталья Алексеевна
Официальные оппоненты:	Борисова Любовь Сергеевна, кандидат геолого-минералогических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А.Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, ст. науч. сотр. лаборатории геохимии нефти и газа
	Каюкова Галина Петровна, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, вед. науч. сотр. лаборатории химии и геохимии нефти
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина», г. Москва

Защита состоится 22 марта 2016 г. в 15.00 на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 при ИХН СО РАН по адресу: 634055 г. Томск, пр. Академический, 4, конференц-зал.
fax: (382-2)49-14-57, e-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИХН СО РАН (www.ipc.tsc.ru)

Автореферат разослан «__» января 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Коваленко Елена Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Наличие нефти и ее запасы во многом определяют экономический потенциал России, что постоянно подталкивает исследователей к поиску новых месторождений нефти, эффективность которого, а также пополнение запасов уже разведанных площадей часто связано с проблемой определения природы нефти.

Нюрольская впадина, располагающаяся в юго-восточной части Западно-Сибирской плиты на участке Обь-Иртышского междуречья, является высоко перспективным и уникальным объектом, представляющим особый интерес. На ее территории залежи углеводородов (УВ) обнаружены практически по всему юрскому разрезу, а также в отложениях палеозоя и коры выветривания, что позволяет проследить изменение состава нефтей и охарактеризовать его особенности по всему разрезу.

В отличие от других районов Западной Сибири породы палеозоя в Нюрольской впадине не подвергались начальному региональному метаморфизму, отсутствуют глубинные разломы и проявления вулканизма. Органическое вещество (ОВ) доюрских отложений преобразовано только до стадии мезокатагенеза. Поэтому источником нефтей на территории Нюрольской впадины, помимо юрских, могли служить палеозойские отложения.

Химический состав и распределение отдельных групп углеводородов и гетероциклических органических соединений в рассеянном органическом веществе (РОВ) пород и нефтях может дать ответ на вопрос об источнике нефтей Нюрольской впадины, который до сих пор остается дискуссионным. В связи с этим исследование особенностей состава РОВ пород и нефтей, залегающих на территории Нюрольской впадины, является актуальным.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИХН СО РАН по теме: «Фундаментальные основы химии. Физико-химические основы рационального природопользования и охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии». Химия и физикохимия нефти и нефтьсодержащих систем в процессах увеличения нефтеотдачи и транспорта нефти» (№ ГР 01201372473). Работа поддержана грантом РФФИ 12-05-00870 «Геохимическая эволюция органических соединений в болотных и озерных обстановках в связи с формированием нефтематеринского потенциала континентальных толщ (на примере юга Западной Сибири)».

Объектом исследования являются нефти и РОВ юрских и палеозойских пород Нюрольской впадины (юго-восток Западной Сибири).

Цель работы. Установить особенности состава и происхождения нефтей на территории Нюрольской впадины.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Изучить состав и закономерности распределения ароматических и насыщенных УВ, металлопорфиринов, дибензофуранов и дибензотиофенов в нефтях и РОВ пород палеозоя и юры на территории Нюрольской впадины;

- Определить характеристические признаки состава РОВ пород палеозоя и отдельных горизонтов юры Нюрольской впадины, провести его сопоставление с исследованными нефтями данной территории;
- Исследовать состав нефтей из палеозоя Волго-Уральской и Тимано-Печерской НГП. Определить сходные с ними черты и отличительные особенности в составе нефтей из палеозоя Нюрольской впадины.
- Выявить наиболее информативные параметры состава алифатических и ароматических УВ нефтей и РОВ пород, отражающие особенности условий накопления исходного нефтематеринского вещества в Нюрольской впадине, и степень его термического преобразования.
- По комплексу параметров состава нефтей и РОВ пород определить наиболее вероятный источник нефтей Нюрольской впадины.

Положения, выносимые на защиту:

- Исследованные нефти разреза Нюрольской впадины характеризуются специфическими особенностями в составе изопреноидных алканов, алкилциклогексанов, стеранов, терпанов, моно-, би-, триароматических углеводородов и гетероатомных соединений по сравнению с нефтями сопредельных территорий, что явилось результатом различия в условиях накопления их исходного нефтематеринского вещества.
- Присутствие и специфическое молекулярно-массовое распределение арилизопреноидов в нефтях и РОВ пород разреза Нюрольской впадины обеспечивает свидетельство того, что их исходное ОВ отлагалось в пределах существовавшей в бассейне седиментации на этой территории нестабильной фотической бескислородной зоны.
- Выявленные особенности УВ состава нефтей и РОВ пород палеозоя и юры Нюрольской впадины указывают на их единый или схожий источник, сформированный в девонском или более древнем бассейне.

Фактический материал и методы исследования. В работе выполнены хроматомасс-спектрометрические (ХМС) исследования 32-х проб нефтей юго-востока Западной Сибири и Волго-Уральской и Тимано-Печерской НГП. Выполнены детальные ХМС исследования хлороформенных экстрактов 19 образцов РОВ пород. Достоверность данных аналитических исследований обеспечивалась применением гостированных, метрологически аттестованных или стандартизированных методик, поверенных средств измерений.

Научная новизна. Впервые получен и обобщен большой аналитический материал по распределению насыщенных и ароматических УВ, дибензотиофенов, дибензофуранов и металлопорфиринов в нефтях и РОВ пород разреза юра – палеозой Нюрольской впадины Западной Сибири.

Впервые в нефтях Западной Сибири идентифицированы арилизопреноиды, присутствующие в нефтях и РОВ палеозойских и юрских пород Нюрольской впадины.

Определены особенности состава нефтей Нюрольской впадины по сравнению с палеозойскими нефтями Волго-Уральской и Тимано-Печерской НГП и юрскими нефтями пограничного с Нюрольской впадиной Колтогорского прогиба.

Впервые показано наличие в нефтях Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (НГП) двух гомологических серий арилизопреноидов.

Впервые выявлены общие закономерности в составе нефтей всего исследованного стратиграфического разреза Нюрольской впадины. Показано, что большинство нефтей этой территории имеют единый, преимущественно девонский или более древний нефтематеринский источник, отсутствует генетическая связь между исследованными нефтями и РОВ пород перми, нижней и средней юры.

Практическая значимость. Проведенное комплексное исследование является составной частью изучения состава нефтей и РОВ юго-востока Западной Сибири. Полученные данные могут быть использованы для создания карт нефтегазогеологического, фациального и палеогеографического районирования, позволяющих решать практические задачи при проведении нефтепоисковых работ.

Апробация. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на VIII международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2012), всероссийской молодежной научной конференции «Трофимуковские чтения» (Новосибирск, 2013), на международном конгрессе по органической геохимии «IMOG-2013» (г. Тенерифе, Испания), XVIII, XIX международном научном симпозиуме имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2014, 2015), на научно-практической конференции «Теоретические и прикладные вопросы науки и образования» (Тамбов, 2015), на XVI международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2015).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 15 работ, 3 из которых в научных журналах, рекомендованных ВАК, 1 работа в научном журнале, 11 в трудах всероссийских и международных научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, и заключения. Полный объем диссертации составляет 118 страниц, включая 62 рисунка и 26 таблиц. Список литературы содержит 130 наименований.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность канд. геолог.-минерал. наук Т.А. Гайдуковой (Томский политехнический университет), канд. геолог.-минерал. наук Л.В. Смирнову (Сибирский научный исследовательский институт геологии геофизики и минерального сырья); д-ру хим. наук В.Р. Антипенко (ИХН СО РАН), а также всему коллективу лаборатории природных превращений нефти ИХН СО РАН за ценные советы и консультации при обсуждении данной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** на основании анализа работ В.С. Вышемирского, Н.П. Запивалова, А.Э. Конторовича, А.К. Головко, И.В. Гончарова, Е.А. Костыревой и др. приведены представления о нефтегазоносности палеозойских отложений на территории Нюрольской впадины, изученность вопроса о происхождении и составе доюрских нефтей исследуемой территории. Описаны основные группы УВ биомаркеров, характеризующие фациальные условия накопления исходного

нефтематеринского вещества и характер его дальнейшего преобразования. Показано, что ароматические и гетероатомные соединения наравне с алифатическими УВ могут использоваться в качестве биомаркеров. Обоснованы задачи исследования.

Во **второй главе** представлены общие сведения о стратиграфическом и тектоническом строении юго-востока Западной Сибири. Показано геологическое строение типовых месторождений изучаемой территории. Обоснован выбор объектов, описаны схема и методы их исследования.

В **третьей главе** приводятся результаты исследования состава нефтей из палеозоя, коры выветривания (к.в.), нижней, средней и верхней юры Нюрольской впадины и, для сравнения, полученные данные о составе палеозойских нефтей Волго-Уральской и Тимано-Печерской НГП.

В составе нефтей идентифицированы алканы (нормальные и изопреноидные), алкилциклогексаны (АЦ), стераны (регулярные и перегруппированные), терпаны (би-, три-, тетра-, пентациклические), ароматические УВ (АУВ) и гетероциклические (ГЦ) соединения (Таблица 1).

Таблица 1 – Групповой состав неполярной фракции нефтей Нюрольской впадины

Горизонт	Площадь	Скв. №	Интервал испытания, м.	Содержание, % отн.					
				Алканы	АЦ	Стераны	Терпаны	АУВ	ГЦ
J_3 (vs)	Западно-Останинская	447	2488–2524	88.08	5.40	0.09	0.30	5.90	0.21
	Арчинская	50	2628–2642	92.41	4.75	0.01	0.63	2.12	0.08
J_2 (ml)	Нижне-Табаганская	18	2712–2727	93.52	3.17	0.06	1.10	2.08	0.07
	Кулгинская	140	2821–2834	90.80	5.66	0.01	1.02	2.46	0.06
J_2 (vm)	Восточно-Герасимовская	1	2778–2785	73.32	9.06	0.15	2.03	14.48	0.97
	Широтная	53	2908–2920	79.12	11.18	0.12	2.45	7.06	0.07
J_1 (nd)	Еллей-Игайская	5	2964–2978	91.92	4.73	0.02	1.50	1.82	0.00
	Герасимовская	18	2878–2892	72.80	5.27	1.52	5.56	14.10	0.75
	Широтная	51	3019–3026	73.98	9.02	0.14	2.05	13.91	0.90
J_1+Pz	Урманская	11	3025–3046	73.16	11.96	0.04	1.07	13.27	0.49
к.в.	Урманская	10	3075–3081	77.86	8.81	0.09	2.02	10.57	0.65
	Северо-Калиновая	21	2970–2983	76.12	4.79	0.24	1.90	15.10	1.85
Pz	Малоичская	6	2842–2889	84.06	3.79	0.18	0.91	9.50	1.57
	Северо-Останинская	3	2818	85.62	6.51	0.14	0.94	6.33	0.46
	Арчинская	56	3168–3171	66.80	9.40	0.21	2.39	18.97	2.22
	Арчинская	45	3106–3120	46.97	7.55	0.14	5.30	37.74	2.30
	Арчинская	50	3168–3171	61.25	13.44	0.21	2.49	21.52	1.09
	Нижне-Табаганская	4	3080–3090	66.13	12.44	0.03	0.93	19.25	1.22
	Калиновая	10	3120–3140	70.66	9.46	0.12	3.36	16.08	0.33
	Еллей-Игайская	2	3950–3850	84.53	6.86	0.05	0.83	7.36	0.37

Среди **алифатических УВ** исследованных нефтей преобладают н-алканы, в составе которых практически во всех нефтях наибольший вклад имеют низкомолекулярные гомологи C_{12} – C_{17}.

Стераны представлены регулярными и перегруппированными формами с преобладанием стеранов регулярного строения. В составе изостеранов большинства нефтей преобладают ситостаны (C_{29}), а нижне-табаганская (скв. 4), малоичская и урманская (скв. 11) нефти характеризуются равными долями холестанов (C_{27}) и ситостанов (C_{29}). В составе терпанов всех исследованных нефтей палеозоя и юры преобладают бициклические структуры (сесквитерпаны), только в малоичской нефти преобладают гопаны.

Сесквитерпаны в исследованных нефтях представлены тремя группами изомеров (C_{14} – нордриманы, C_{15} – дриманы и C_{16} – гомодриманы), содержащих в качестве боковых заместителей метильные, а в гомодриманах также одну этильную группы. Большинство исследованных нефтей характеризуется преобладанием среди сесквитерпанов дриманов, а среди них – четвертого изомера, имеющего симметричное строение ($Д_4$).

Трициклические терпаны отсутствуют в нефтях васюганского горизонта, в остальных они преимущественно представлены T_{23} – T_{26} гомологами. В северо-калиновой нефти из отложений коры выветривания обнаружен, кроме того, трициклический терпан T_{27}, а в нефтях из надояхского и вымского горизонтов Широтной площади, в нефтях из коры выветривания и в калиновой нефти из палеозоя – T_{30}. Низкомолекулярные гомологи T_{19} – T_{22} присутствуют в нефтях из коры выветривания и малышевского горизонта, а также в двух нефтях из палеозоя (северо-останинская и калиновая).

Тетрациклический терпан Tet_{24} зафиксирован во всех образцах юрских и палеозойских нефтей, за исключением нефтей васюганского горизонта. Наряду с ним, в нефтях из коры выветривания и малышевского горизонта, а также в нефти скв. 11 Урманской площади зафиксирован тетрациклический терпан Tet_{30}.

В составе пентациклических терпанов идентифицированы изомеры гопанов (H) C_{27}, C_{29}, C_{30} – C_{35} и гаммацеран (G). Гопаны представлены трисноргопанами 17αH (Ts) и 18αH (Tm), норгопаном, гопаном и гомогопанами 17αH,21βH, моретанами (M) 17βH,21αH и диагопаном (DH_{30}) 17αH, среди которых во всех нефтях преобладает гопан с 30 атомами углерода в молекуле (H_{30}). Гомогопаны C_{31} – C_{35} включают изомеры 22S и 22R. Tm преобладает над Ts в нефтях из верхних горизонтов (васюганского и малышевского), а также в восточно-герасимовской нефти. В нефтях из надояхского горизонта, коры выветривания и палеозоя они содержатся в близких концентрациях, либо Ts преобладает над Tm.

АУВ представлены моно- (бензолы), би- (нафталины и бифенилы), три- (фенантрены и флуорены) и тетрациклическими (флуорантены, пирены, хризены и бензантрацены) соединениями с преобладанием во всех нефтях биаренов. Пентациклические АУВ в нефтях отсутствуют.

В составе тетрациклических АУВ, обнаруженных во всех нефтях, кроме калиновой, чаще преобладают диметилзамещенные гомологи флуорантена, пирена, бензантрацена и хризена; только в некоторых нефтях малышевского и васюганского горизонтов доминируют метилзамещенные гомологи. Незамещенные флуорантен и пирен в исследованных нефтях отсутствуют.

В составе трициклических АУВ нефтей из палеозоя и юры преобладают фенантрены (77 – 97 % отн.), а среди них – ди- и триметилзамещенные структуры. Флуорены присутствуют в невысоких концентрациях. Ретен зафиксирован во всех образцах нефтей васюганского и малышевского горизонтов, а также в составе еллей-игайской нефти из надояхского горизонта, северо-останинской, арчинской (скв. 45) и нижне-табаганской нефтях из палеозоя.

Во всех нефтях в смеси бициклических УВ доминируют нафталин (C_0) и его C_1-, C_2-, C_3-, C_4- метилзамещенные гомологи, содержание бифенилов (C_0, C_1-, C_2-) существенно ниже. Их доля в составе бициклических ароматических УВ не превышает 25 % отн.

Моноароматические УВ в исследованных нефтях представлены алкилбензолами (АБ), среди которых были идентифицированы соединения с одним неразветвленным алкильным заместителем в молекуле (н-АБ), с дополнительной метильной группой в мета-, орто- и пара- положении (МАБ), а также триметилалкилбензолы с алкильным заместителем изопреноидного строения (ТМАБ).

Относительное содержание н-АБ в составе алкилбензолов изменяется от 0.01 до 41.04 %, максимум их молекулярно-массового распределения приходится на область C_{12} – C_{17}. Среди изомеров МАБ для всех образцов отмечено преобладание орто-форм.

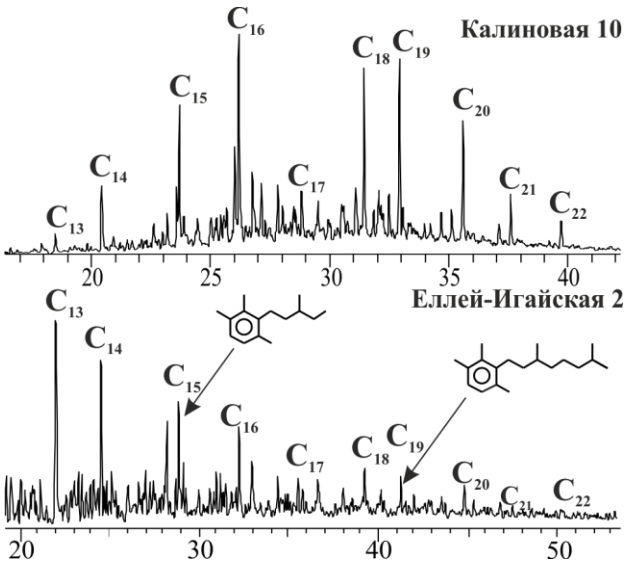

Рисунок 1 – Фрагмент масс-хроматограмм по m/z 133 калиновой (скв. 10) и еллей-игайской (скв. 2) нефтей, где C_{13} – C_{22} – количество атомов углерода в молекуле ТМАБ

Триметилалкилбензолы C_{13} – C_{22} с алкильным заместителем изопреноидного строения (арилизопреноиды) (Рисунок 1) с длиной изопреноидной цепи от C_4 до C_{13} зафиксированы во всех исследованных нефтях палеозоя, коры выветривания, нижней юры и вымского горизонта за исключением трех нефтей из палеозоя и одной – из надояхского горизонта, отличающихся наличием в них ретена и пониженным содержанием C_3- и C_4- нафталинов. Все исследованные нефти из малышевского и васюганского горизонтов содержат ретен, тем не менее, в нефтях из этих отложений на Нижне-Табаганской и Арчинской площадях арилизопреноиды в невысокой концентрации все же присутствуют.

Биологическими предшественниками арилизопреноидов принято считать ароматические каротиноиды изорениератен и β-изорениератен. Эти соединения присутствуют в фотосинтетических зеленых серных бактериях (Chlorobiaceae), которые существуют в строго анаэробной среде и для их метаболизма требуется свет и H_2S, что ограничивает круг потенциально нефтематеринских пород.

В составе арилизопреноидов практически всех нефтей отмечено максимальное содержание C_{13} – C_{15} гомологов. Исключением является нефть Калиновой площади, в которой максимум распределения арилизопреноидов смещен в область C_{15} – C_{19} (Рисунок 1).

По территории Нюрольской впадины в нефтях меняется относительное содержание арилизопреноидов в составе алкилбензолов (Рисунок 2). Максимальное относительное содержание ТМАБ зафиксировано в нефтях палеозоя центральной части Нюрольской впадины от Еллей-Игайской площади до зоны сочленения Нюрольской впадины с Пудинским мегавалом, а также на юге исследованной территории (Малоичское месторождение).

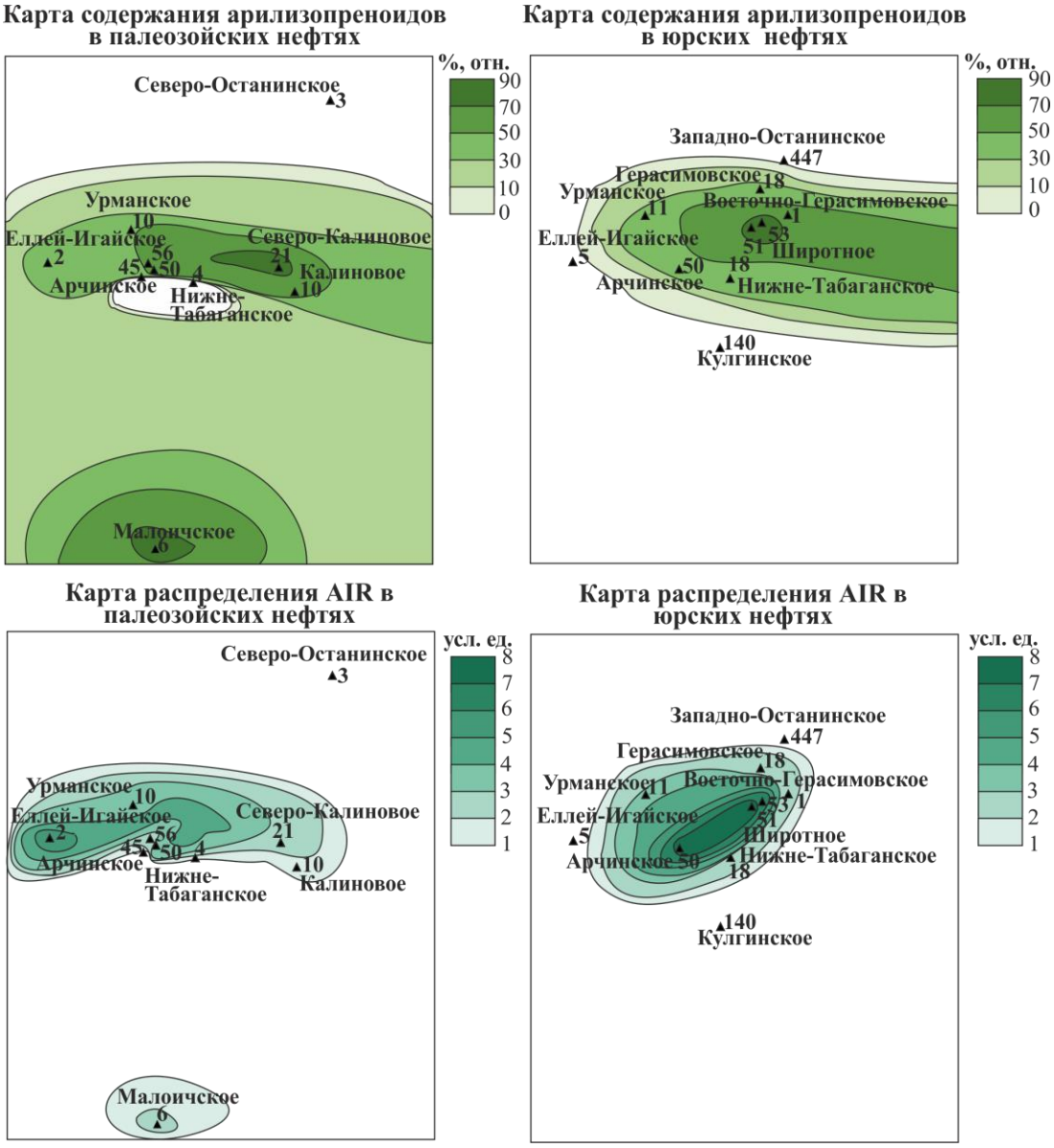

Рисунок 2 – Карты распределений относительного содержания арилизопреноидов и отношения AIR в нефтях палеозоя и юры по площади исследованной территории

Распределение по площади величины индекса AIR, который представляет собой отношение суммы арилизопреноидов $C_{13–17}$ к $C_{18–22}$, достаточно схоже с распределением их относительного содержания, а отличается, тем что нефть с максимальным значением AIR (5.2) находится в западной части исследованной территории.

Относительное содержание арилизопреноидов в юрских нефтях снижается в западном направлении, а их максимальным содержанием характеризуются нефти центральной части, в районе Широтной площади. Повышенными значениями индекса AIR характеризуются нефти Широтной и Арчинской площадей. Далее его величина снижается во всех направлениях.

Все нефти, кроме калиновой и еллей–игайской (скв. 5), содержат ГЦ – дибензотиофены (ДБТ) и дибензофураны (ДБФ). Среди них доминируют ДБТ с преобладанием в составе шести изомеров диметилзамещенных структур. В составе монометилзамещенных ДБТ (МДБТ) преобладает изомер, замещенный в положении 4 макроцикла (4-МДБТ).

В составе ДБФ, присутствующих во всех нефтях кроме северо-останинской, калиновой, еллей-игайской (скв. 5) и герасимовской, в большинстве доминирует незамещенный ДБФ. Среди исследованной группы нефтей по составу ДБФ выделяется малоичская и широтная (скв. 51) нефти, в которых незамещенный ДБФ отсутствует.

Ванадиловые комплексы порфиринов, которые являются специфическими маркерами морской обстановки в период накопления исходного ОВ, присутствуют в нефтях в невысокой концентрации (до 0.05 мкг/г нефти) и не найдены только в нефтях из васюганского горизонта, калиновой и нижне-табаганской нефтях из палеозоя, а также в нефтях Еллей-Игайской площади. Никелевые комплексы порфиринов, наличие которых указывает на отсутствие сероводородного заражения в бассейне седиментации исходного ОВ, обнаружены в трех образцах нефти из средней юры Кулгинской, Восточно-Герасимовской и Широтной площадей.

Анализ полученных результатов показал, что основным отличительным признаком нефтей Нюрольской впадины является наличие в них арилизопреноидов, не обнаруженных ранее в других нефтях Западной Сибири. В то же время сообщалось об их наличии в нефтях из палеозоя Волго-Уральской и Тимано-Печерской НГП. Поэтому для определения основных черт сходства и различий между нефтями из палеозоя Нюрольской впадины и восточных районов европейской части России были исследованы палеозойские нефти Усинского месторождения (Тимано-Печерская НГП) и ряда площадей Волго-Уральской НГП.

Особенности состава нефтей палеозоя Нюрольской впадины и восточных районов европейской части России

Нефти из палеозоя Волго-Уральской (Западно-Лениногорская, Абдрахмановская и Киязлинская площади) и Тимано-Печерской (Усинская площадь) НГП, источником которых считают доманиковый горизонт франского яруса верхнего девона, содержат те же группы соединений, что и залегающие в отложениях палеозоя Нюрольской впадины. Исключением являются алкилциклогексаны, не обнаруженные в исследованных нефтях Усинского месторождения (Таблица 2). В этих же нефтях отсутствуют ДБТ и ДБФ.

Таблица 2 – Групповой состав неполярной фракции нефтей Волго-Уральской и Тимано-Печерской НГП

Гор.	Площадь	Скв №	Инт. испыт., м.	Содержание, % отн.					
				Алка-ны	АЦ	Тер-паны	Сте-раны	АУВ	ГЦ
C_2 (b)	Киязлинское	1684	1010.7	75.85	8.03	2.43	0.93	11.92	0.84
			1018.2	71.77	7.46	2.63	0.97	15.44	1.72
	Западно-Лениногорская	1055	1889.3	72.64	10.22	2.62	0.95	12.33	1.24
			1878	73.31	7.74	3.08	1.04	13.69	1.14
	Абдрахмановс-кая	24251	1712.15	74.20	7.68	3.24	1.20	12.56	1.11
			1717	71.94	8.87	2.74	0.99	14.35	1.12
			1718	75.83	5.73	2.57	0.78	13.15	1.94
			1719	75.51	5.79	2.73	0.83	13.12	2.02
P-C	Усинское	2517	1390 – 1422	48.67	–	12.77	0.46	38.09	–
		2983	1395 – 1396	46.16	–	14.00	0.50	39.33	–
		3097	1352 – 1356	45.21	–	14.52	0.54	39.73	–
		6111	1281 – 1299	55.73	–	10.73	0.49	33.05	–

Несмотря на близость качественного группового состава палеозойских нефтей восточных районов европейской части России и нефтей Нюрольской впадины Западной Сибири, они различаются по относительному содержанию отдельных соединений (Таблица 3).

Таблица 3 – Особенности состава палеозойских нефтей Нюрольской впадины, Волго-Уральской и Тимано-Печерской НГП

Показатель	Нюрольская впадина	Волго-Уральская НГП	Тимано-Печорская НГП
Pr/Ph	1.01 – 1.89	0.20 – 0.26	0.7 – 0.8
Максимум ММР АЦ	C_{12} – C_{16}	C_{20} – C_{21}	отс.
Максимум ММР ТМАБ	C_{13} – C_{15}	C_{20}	C_{18} – C_{19}
AIR	2.53 – 5.22	0.36 – 0.77	2.36 – 2.84
$TA_{(I)}/TA_{(I+II)}$	0.34 – 0.63	0.16 – 0.28	0.09 – 0.10
Сесквитерпаны $Д_1/Д_4$	0.36 – 1.01	отс.	0.17 – 0.25
Гопаны Ts/Tm	0.82 – 1.82	0.23 – 0.55	0.49 – 0.59
Содержание, % отн.:			
– Стеранов в составе УВ	0.0002 – 0.24	0.71 – 1.16	0.41 – 0.50
– Бифенилов в составе БАр	3.54 – 25.42	отс.	отс.
– C_1–фенантренов в составе ТАр	28.82 – 56.87	22.67 – 28.30	21.28 – 26.46
– C_0– дибензотиофена в составе ГЦ	2.90 – 10.76	0.42 – 1.51	отс.
– Дибензофуранов в составе ГЦ	1.63 – 8.98	0.02 – 0.03	отс.

Нефти Нюрольской впадины характеризуются близким содержанием или преобладанием пристана (Pr) над фитаном (Ph), в других изученных нефтях наоборот, доминирует фитан.

Алкилциклогексаны во всех нефтях Нюрольской впадины характеризуются преобладанием низкомолекулярных гомологов (C_{12} – C_{16}), в нефтях Волго-Уральской НГП максимум смещен в более высокомолекулярную область (C_{20} – C_{21}), а в нефтях Тимано-Печерской НГП они отсутствуют

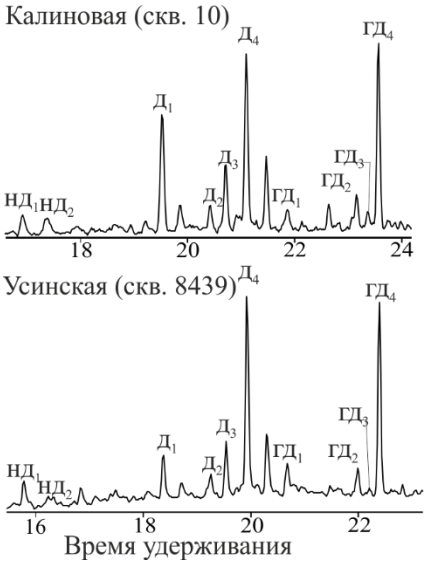

Рисунок 3 – Фрагмент масс-хроматограмм сесквитерпанов по m/z 123

Сесквитерпаны, представленные в нефтях Нюрольской впадины и Тимано-Печерской НГП набором изомеров нордриманов (НД), дриманов (Д) и гомодриманов (ГД) (Рисунок 3), отсутствуют в нефтях Волго-Уральской НГП.

От нефтей Тимано-Печерской НГП палеозойские нефти Нюрольской впадины отличаются повышенным содержанием изомера $Д_1$ в составе дриманов и соответственно более высоким значением отношения $Д_1/Д_4$.

Выделяются нефти Нюрольской впадины и очень низким содержанием стеранов, а также повышенным содержанием низкомолекулярных гомологов в составе триароматических стеранов (ТА). Величина отношения гомологов C_{20} и C_{21} – $ТА_{(I)}$ к сумме всех гомологов – $ТА_{(I+II)}$ для нефтей Нюрольской впадины существенно выше, чем для нефтей Волго-Уральской и Тимано-Печерской НГП, в которых преобладают гомологи C_{26}, C_{27}, C_{28}. Это может быть связано с большей степенью термического преобразования палеозойских нефтей Нюрольской впадины по сравнению с указанными нефтями.

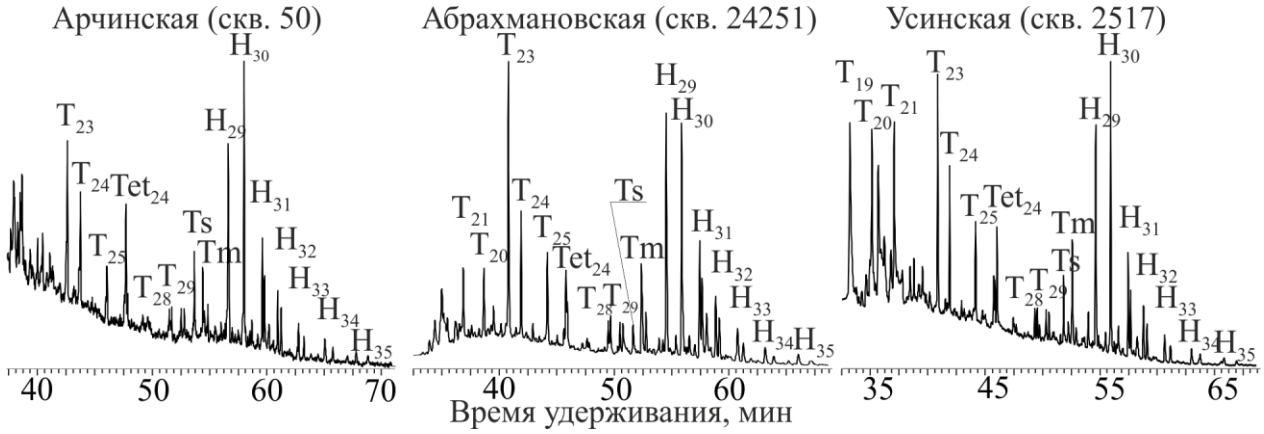

Рисунок 4 – Фрагменты масс-хроматограмм по m/z 191, типичные для три- и пентациклических терпанов нефтей палеозоя Нюрольской впадины, Волго-Уральской и Тимано-Печорской НГП

О большей степени термического преобразования нюрольских нефтей свидетельствует также повышенное содержание в них Ts изомера трисноргопана, тогда как для нефтей Волго-Уральской и Тимано-Печерской НГП величина отношения Ts/Tm существенно ниже. В целом состав три- и пентациклических терпанов (Рисунок 4 Б) демонстрирует более низкое относительное содержание трициклических терпанов в нефтях Нюрольской впадины, отсутствие в большинстве из них низкомолекулярных C_{19} – C_{22}

соединений, повышенное содержание тетрациклического терпана (Tet_{24}) и C_{30} гопана (H_{30}) в составе пентациклических терпанов.

В составе биароматических УВ (БАр) палеозойских нефтей востока европейской части России отсутствуют бифенилы, тогда как в палеозойских нефтях Нюрольской впадины их содержание доходит до 25% от общего содержания БАр.

Нефти отличаются также относительным содержанием C_2-фенантренов в составе триароматических УВ (ТАр) и незамещенного ДБТ в составе ГЦ. Содержание этих соединений в нефтях Волго-Уральской и Тимано-Печерской НГО ниже, чем в палеозойских Нюрольской впадины. При этом в усинских нефтях ДБТ вообще отсутствуют. Отсутствуют в этих нефтях и ДБФ. В нефтях Волго-Уральской НГП ДБФ содержатся в следовых концентрациях, в то время как в палеозойских нефтях Нюрольской впадины они представлены в значимых количествах.

В составе арилизопреноидов большинства нефтей Нюрольской впадины значительно преобладают низкомолекулярные гомологи C_{13}, C_{14} и C_{15}, в составе нефтей Тимано-Печерской и Волго-Уральской НГП максимум их молекулярно-массового распределения смещен в область C_{18} – C_{20} (Рисунок 5). Соответственно, индекс AIR, в палеозойских нефтях Нюрольской впадины имеет высокие значения, тогда как в нефтях Волго-Уральской и Тимано-Печерской НГП он существенно ниже, что может быть обусловлено большей стабильностью фотической бескислородной зоны в бассейне аккумуляции исходного нефтематеринского вещества на этой территории.

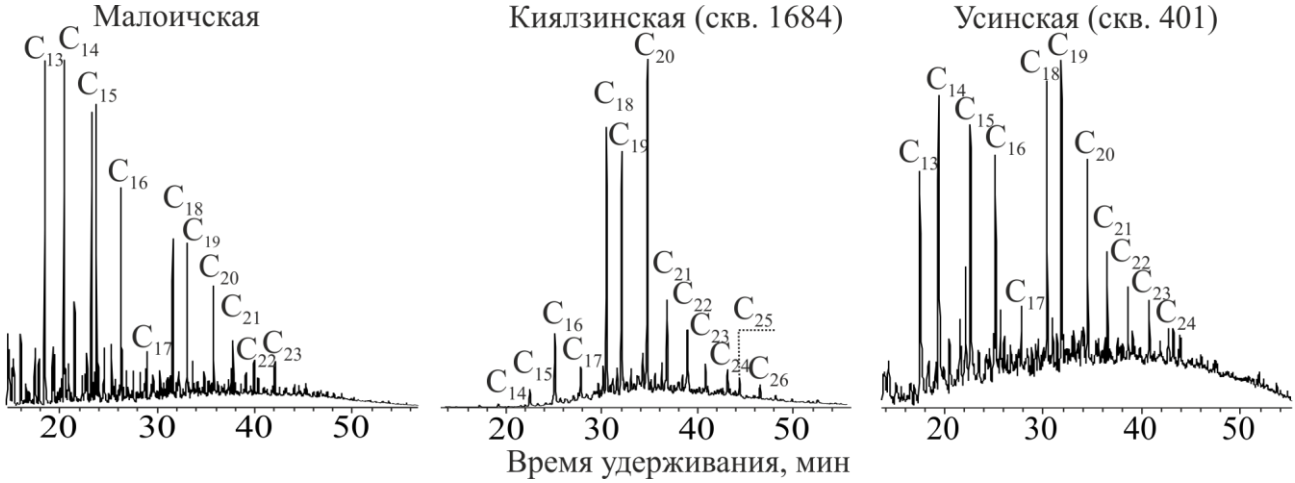

Рисунок 5 – Фрагменты типичных масс-хроматограмм по m/z 133

Наряду с гомологическим рядом 1-алкил-2,3,6-триметилбензолов, присутствующем в нюрольских нефтях, в составе ТМАБ нефтей Волго-Уральской НГП зафиксирован гомологический ряд 1-алкил-3,4,5-триметилбензолов (Рисунок 6). В то же время зафиксирован насыщенный аналог изорениератена (I), присутствует структура с 3,4,5-триметилзамещением в одном из ароматических колец (II), а также диарилизопреноид с более короткой алкильной цепью (III). Все перечисленные структуры отсутствуют в нефтях Нюрольской впадины.

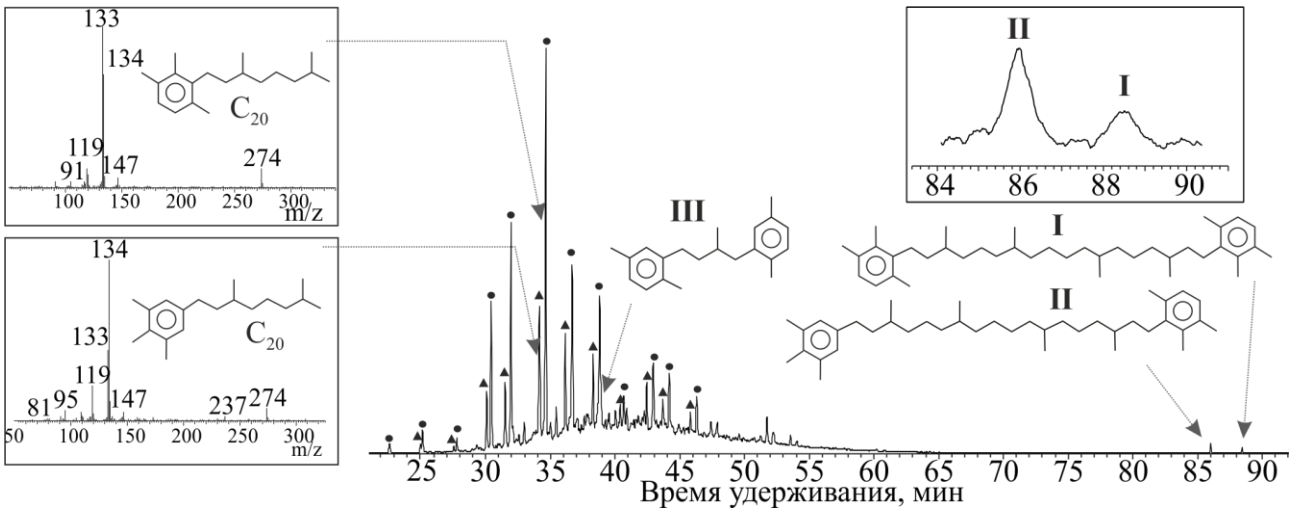

Рисунок 6 – Масс-хроматограмма по m/z 134 Западно-Лениногорской нефти

Таким образом, сопоставление состава УВ, ДБТ и ДБФ нефтей из палеозоя Нюрольской впадины и восточных районов европейской части России показало их существенные отличия. Особенности состава палеозойских нефтей Нюрольской впадины могут быть связаны с меньшей стабильностью фотической бескислородной зоны в бассейне седиментации исходного нефтематеринского вещества и большей степенью его термического преобразования.

Особенности состава юрских нефтей Нюрольской впадины

Залежи нефти в отложениях юры широко распространены в Западной Сибири. Ближайшей к Нюрольской впадине отрицательной структурой, примыкающей к ней на севере, является Колтогорский прогиб, юрские нефти которого были детально охарактеризованы ранее в работе Е.А. Белицкой. Сопоставление с этими данными результатов исследования нефтей Нюрольской впадины, позволило выявить ряд особенностей, различающих нефти этих двух синклинальных зон.

Во всех юрских нефтях Нюрольской впадины отмечено преобладание ДБТ над ДБФ, в то время как в юрских нефтях Колтогорского прогиба наоборот, по всему стратиграфическому разрезу, за исключением нефтей из верхней юры, преобладают ДБФ.

По всему разрезу юры на северо-востоке Нюрольской впадины в нефтях зафиксировано наличие арилизопреноидов, не обнаруженных в нефтях Колтогорского прогиба и других районов Западной Сибири.

Присутствие этих соединений, как и преобладание ДБТ над ДБФ в юрских нефтях Нюролской впадины наиболее вероятно связаны с наличием в Нюрольском бассейне седиментации, на определенных этапах его существования, богатой сероводородом фотической бескислородной зоны, в которой происходило накопление исходного нефтематеринского вещества, и отсутствие таких зон на большей части территории Западной Сибири.

Определение местоположения этой зоны в разрезе отложений Нюрольской впадины и источника нефтей потребовало изучения состава присутствующего в породах РОВ.

В **четвертой главе** описан состав РОВ пород сводного разреза D_1 – J_2 в зоне высокого содержания в нефтях арилизопреноидов (Арчинская, Нижне-Табаганская и Широтная площади). В составе РОВ пород исследовались аналогичные группы соединений, что и в нефтях (Таблица 4).

Таблица 4 – Групповой состав неполярной фракции РОВ пород разреза Нюрольской впадины

Возраст	Площадь	Скв. №	Глуб.отб. керна, м.	Содержание, % отн.					
				Алканы	АЦ	Терпаны	Стераны	АУВ	ГЦ
J_2 (ml)	Нижне-Табаганская	16	2790.5	59.75	7.57	15.17	0.05	16.31	1.16
J_1 (nd)	Широтная	51	3007.5	50.78	7.19	13.74	0.03	25.78	2.48
			3006.8	36.95	4.39	13.60	0.00	41.52	3.53
J_1 (kt)	Арчинская	54	3118	17.34	13.24	11.33	0.07	53.10	4.90
			3128	76.20	5.67	12.48	0.09	5.36	0.19
			3131	55.48	3.31	13.87	0.05	26.04	1.25
к.в.	Арчинская	54	3141	44.53	2.61	5.65	0.00	42.51	4.71
	Широтная	51	3057	37.02	6.04	9.06	0.00	42.20	5.68
P	Нижне-Табаганская	16	2982.8	49.46	5.63	9.00	0.27	31.45	4.20
			2984.8	50.20	7.26	12.39	0.22	27.27	2.66
			2987.6	40.63	5.45	13.00	0.19	37.36	3.37
			2990.9	67.72	7.25	12.57	0.50	11.21	0.76
			3018.1	24.33	2.36	12.51	0.16	54.95	5.70
D_2	Арчинская	54	3153	36.12	8.78	10.97	0.16	38.73	5.24
			3155	47.85	6.45	9.49	0.08	31.70	4.43
			3189	39.69	9.83	12.50	0.11	35.26	2.60
			3197	49.70	11.45	11.79	0.09	25.28	1.69
			3248	54.11	12.53	9.80	0.09	22.07	1.41
D_1	Широтная	51	3173.1	72.35	10.63	1.75	0.46	12.37	2.45

Арилизопреноиды обнаружены во всех исследованных экстрактах РОВ пород. Среди них, как и в нефтях, отмечено максимальное количество гомологов C_{13} – C_{14}, только в кровле пермских и китербютских отложений преобладает C_{15} гомолог. В составе образца РОВ Арчинской площади с глубины 3128 м зафиксирован насыщенный аналог изорениератена. Этот образец отличается от остальных повышенным содержанием н-алканов и низким – ароматических УВ (Таблица 4).

Относительное содержание арилизопреноидов существенно изменяется по разрезу. Их максимальное содержание отмечено в девоне и китербютском горизонте нижней юры (Рисунок 7), т.е. именно в эти периоды существовали наиболее благоприятные условия для аккумуляции в осадке арилизопреноидов.

В то же время, распределение по разрезу рассчитанного по индивидуальному составу арилизопреноидов индекса AIR, характеризующее стабильность существования закисной фотической зоны, отличается от

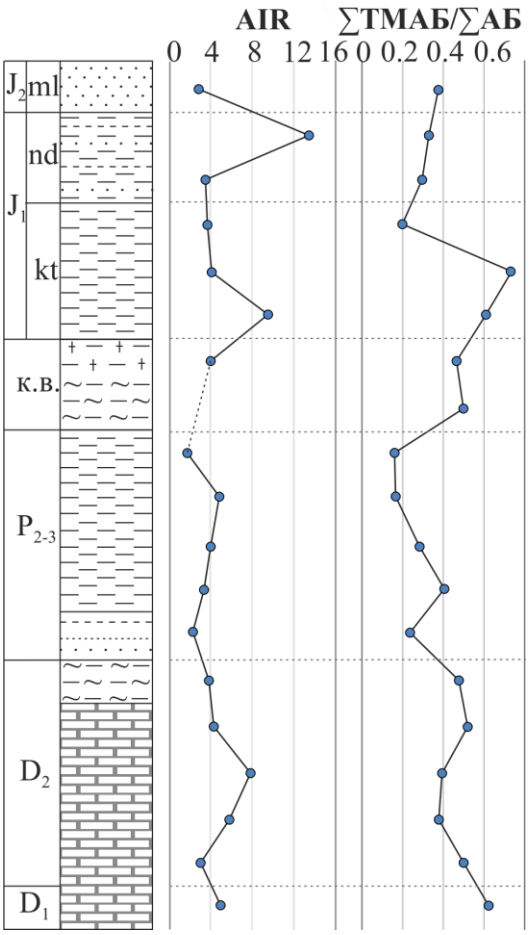

Рисунок 7 – Распределение параметров состава арилизопреноидов по сводному стратиграфическому разрезу

распределения их общего относительного содержания (Рисунок 7). Максимальные значения AIR зафиксированы в кровле надояхского и подошве китербютского горизонтов. Это указывает на нестабильность фотической зоны при осадконакоплении в эти отрезки времени, а наиболее стабильные условия (минимальные значения AIR) существовали при отложении нижних горизонтов среднего девона, подошвы и кровли перми и малышевского горизонта.

В РОВ коры выветривания на Арчинской площади в составе арилизопреноидов отсутствуют гомологи > C_{17}, одновременно в нем не обнаружены трициклические терпаны. Аналогичный AIR характер распределения по разрезу отмечен для отношения Tet_{24}/T_{23}. Возможно, повышенное содержание в породах тетрациклического терпана C_{24} может также указывать на нестабильность условий в бассейне седиментации ОВ. Параметры состава гопанов $H_{31}R/H_{30}$ и St_{29}/H_{30}, распределение значений которых противоположно относительному содержанию арилизопреноидов могут служить дополнительным критерием отсутствия в бассейне закисной фотической зоны.

Отличительные признаки состава РОВ на отдельных участках разреза суммированы в таблице 5.

Таблица 5 – Особенности состава РОВ пород разреза нижний девон – средняя юра Нюрольской впадины

Характеристичные соотношения	Геологический возраст пород						
	J_2(ml)	J_1(nd)	J_1(kt)	к.в.	P	D_2	D_1
$C_{27}+C_{29}+C_{31}/C_{15}+C_{17}+C_{19}$	0.1	0.2 – 1.2	0.4 – 0.7	0.4 – 0.5	0.4 – 0.9	0.06 – 0.2	0.9
C_{17}/C_{27}	13.6	1.1 – 5.1	0.8 – 2.6	1.3 – 1.6	1.1 – 2.4	3.7 – 10.4	1.1
Стераны/ Гопаны	0.6	0 – 0.2	0.2 – 0.8	0	1.5 – 1.9	0.6 – 0.9	0.5
Ts/Tm	0.16	0.08 – 0.09	0.35 – 0.51	0.33 – 0.48	0.10 – 0.31	1.29 – 2.21	0.75
H_{29}/H_{30}	0.8	1.0 – 1.3	1.00 – 1.06	1.0 – 1.2	0.8 – 0.9	0.3 – 0.7	0.6
$H_{31}R/H_{30}$	0.35	0.39 – 0.43	0.30 – 0.32	0.23 – 0.30	0.39 – 0.52	0.25 – 0.38	0.24
M_{30}/H_{30}	0.47	0.34 – 0.39	0.22 – 0.30	0.19 – 0.38	0.25 – 0.29	0.13 – 0.18	0.09
C_1–(Бан+Хр)/∑ТеАр	0.12	0.11 – 0.12	0.10 – 0.14	0.12 – 0.19	0.05 – 0.09	0.07 – 0.10	0.09
4МДБТ/1МБДТ	–	1.2 – 1.7	1.2 – 1.7	3.3 – 4.1	1.1 – 1.5	2.6 – 3.4	3.2

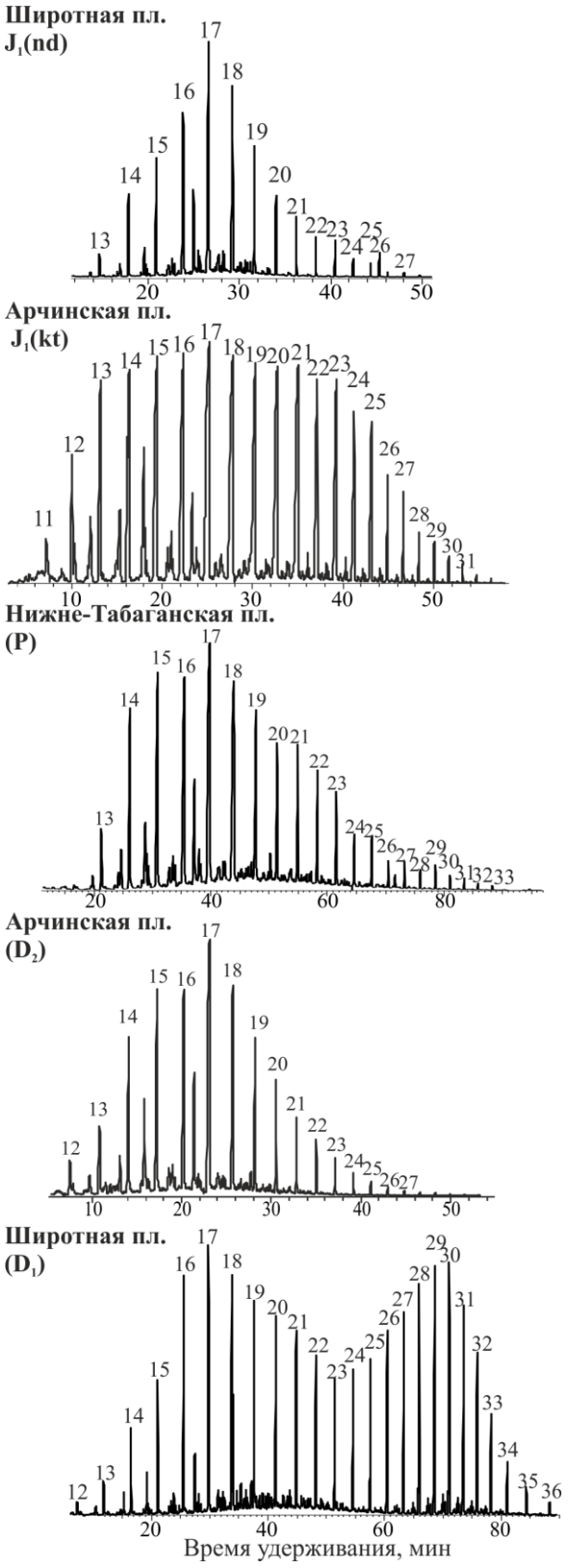

Рисунок 8 – Фрагменты масс–хроматограм по m/z 57 типичных распределений н-алканов в РОВ пород разреза: 11 – 36 – число атомов углерода в молекуле.

Распределение н-алканов специфично для каждого горизонта. В отложениях нижнего девона оно имеет бимодальный характер (Рисунок 8), указывая на смешанный источник исходного ОВ – наземные растения (C_{27} – C_{31}) и фитопланктон (C_{15} – C_{17}). В РОВ пород среднего девона вклад террагенной составляющей практически исчезает. При формировании состава ОВ в отложениях перми, коры выветривания и основания китербютского горизонта к фитопланктону примешивались прибрежные водоросли (C_{21} – C_{25}). В кровле китербютского и подошве надояхского горизонтов повысилась доля террагенного источника, а в кровле надояхского и в малышевском горизонтах вновь доминирует фитопланктон. Все это в определенной мере находит отражение в величинах коэффициента (C_{27}+C_{29}+C_{31})/(C_{15}+C_{17}+C_{19}) и C_{17}/C_{27} (Таблица 5).

Содержание стеранов по отношению к гопанам, во многом зависящее от вклада в формирование состава ОВ морских организмов, в РОВ палеозойских отложений выше, чем в РОВ юрских (в среднем 1.1 и 0.3, соответственно). Вверх по разрезу палеозоя доля стеранов возрастает, достигая максимума в перми. В породах коры выветривания стераны исчезают. По разрезу нижней юры от китербютского горизонта, в котором доля стеранов сопоставима с таковой в среднем девоне, она снижается в надояхском и вновь возрастает в малышевском горизонте средней юры. Это свидетельствует о большем вкладе в РОВ палеозоя морского ОВ, в то время как в отдельные отрезки юры преимущественный вклад вносило террагенное ОВ. Минимальное участие морского ОВ имело место, видимо, в период отложения надояхского горизонта и коры выветривания, а

максимальное – в перми, среднем девоне и китербютском горизонте нижней юры.

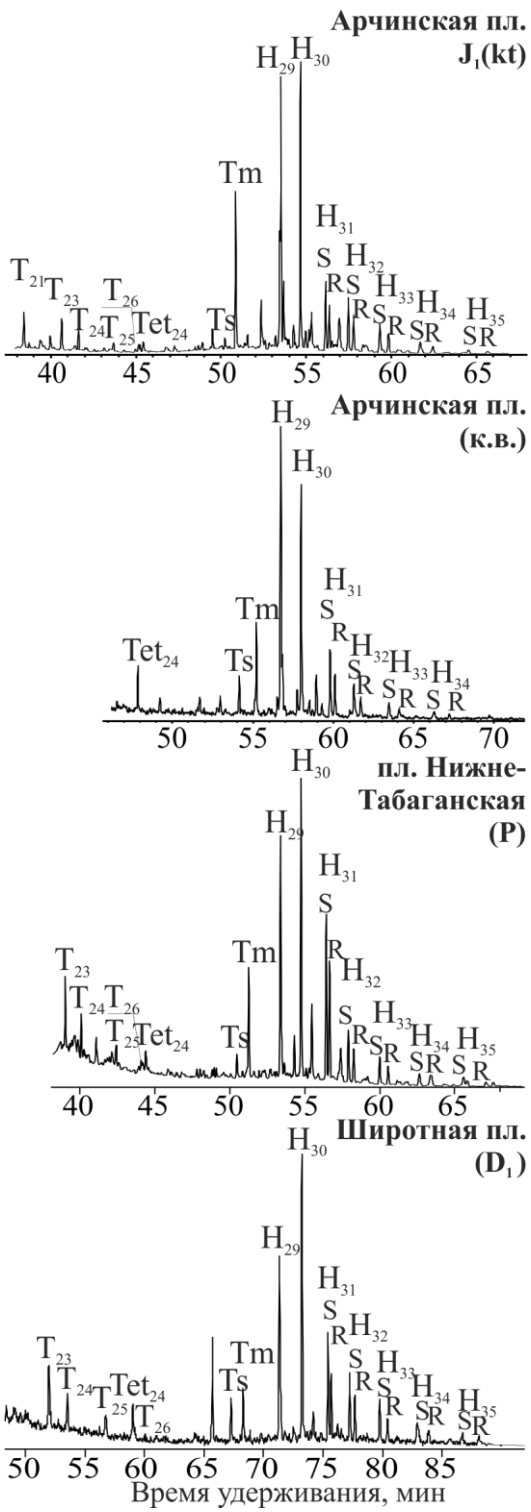

Рисунок 9 – Фрагменты масс-хроматограмм по m/z 191 типичных распределений терпанов на отдельных участках разреза

По составу трисноргопанов выделяется РОВ пород девона, так как в составе среднего девона трисноргопан Ts преобладает над Tm, а в нижнем девоне трисноргопаны содержатся в приблизительно равных долях, во всех остальных образцах РОВ наоборот отмечено преобладание Tm над Ts. Повышенная величина Ts/Tm может быть связана с большей термической преобразованностью РОВ девона.

Второй отличительной особенностью состава гопанов палеозоя является преобладание H_{30} гомолога, тогда как в юре гопаны H_{29} и H_{30} содержатся в близких концентрациях, либо H_{29} преобладает. Исключение составляет РОВ малышевского горизонта, в составе гопанов которого доминирует H_{30}. Эти различия отражает величина отношения H_{29}/H_{30}, часто используемого для корреляции нефтей и РОВ пород.

В составе РОВ пород перми и надояхского горизонта зафиксировано повышенное содержание $H_{31}R$ по сравнению с остальным РОВ пород разреза. Соответственно, величина отношения $H_{31}R/H_{30}$ выделяет данные РОВ пород из общей совокупности.

РОВ пород нижнего и среднего девона отличается от остальных пониженной долей моретанов по отношению к гопанам. Величина M_{30}/H_{30} снижается вниз по разрезу, достигает минимума в нижнем и среднем девоне и может свидетельствовать об увеличении с возрастом термической преобразованности РОВ. На повышенную степень термической преобразованности РОВ нижнего, среднего девона и коры выветривания указывает также величина отношения 4-МДБТ/1-МБДТ.

Анализ состава тетрациклических ароматических УВ (ТеАр) также продемонстрировал отличие юрского РОВ от палеозойского. РОВ палеозоя характеризуется пониженной долей метилзамещенных бензантраценов и хризенов (C_1-(Бан+Хр)/∑ТеАр) и по сравнению с РОВ юры в большей мере обогащено незамещенными тетрациклическими ароматическими структурами, часто образующимися при жестком термическом воздействии на ОВ.

Таким образом, РОВ каждого из исследованных участков разреза палеойско – среднеюрского разреза Нюрольской впадины характеризуется специфическими особенностями, которые выделяют ОВ из общей совокупности РОВ разреза. При сопоставлении с нефтями эти особенности позволяют выявить в разрезе наиболее вероятные нефтематеринские разности.

Сравнительная характеристика состава РОВ и нефтей Нюрольской впадины

По графику, демонстрирующему особенности состава алканов нефтей и РОВ (Рисунок 10 А), видно, что все нефти Нюрольской впадины образуют одну область с РОВ пород среднего девона и малышевского горизонта. Только северо-останинская нефть палеозоя и герасимовская нефть надояхского горизонта близки по составу с РОВ второй группы, к которой относятся РОВ остальных горизонтов юрско – палеозойского разреза.

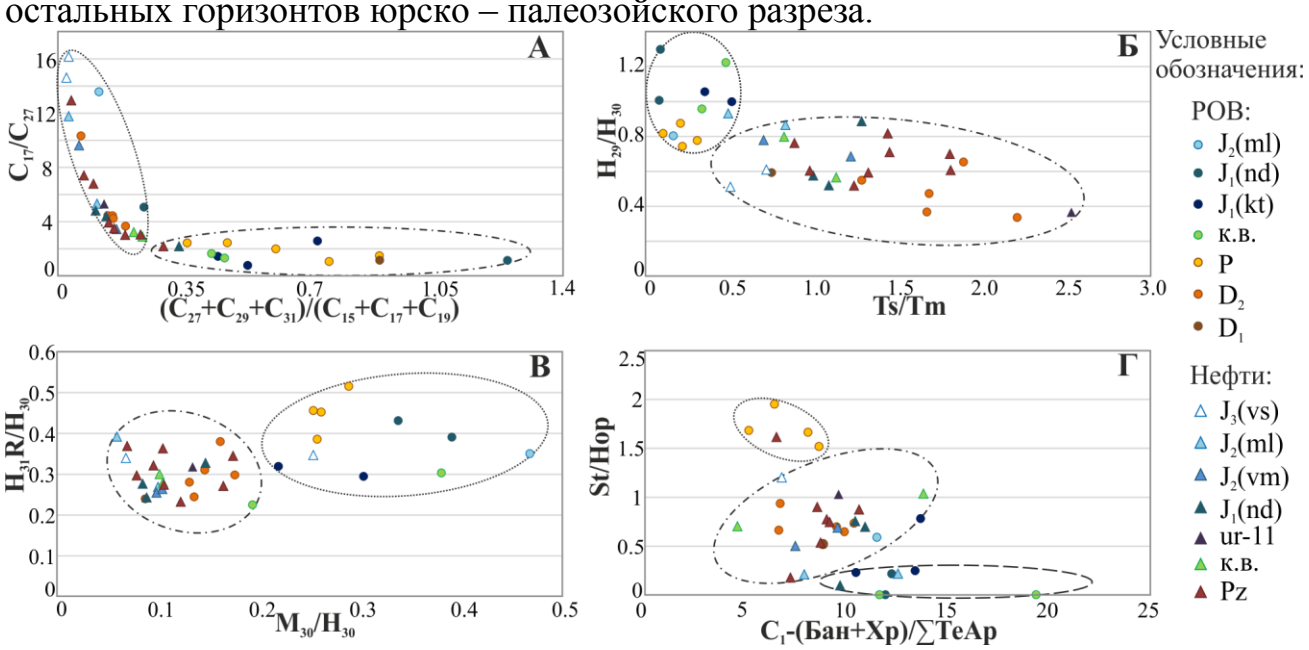

Рисунок 10 – Особенности состава РОВ и нефтей

В плоскости параметров состава гопанов (Рисунок 10 Б и В) только две нефти, залегающие в отложениях малышевского и васюганского горизонтов, не попадают в область РОВ нижнего и среднего девона, а группируются с РОВ остальных участков разреза.

График в координатах St/Hop и C_1-(Бан+Хр)/∑ТеАр (Рисунок 10 Г) разделяет нефти и РОВ на 3 группы. К первой группе относятся не содержащая арилизопреноидов нефть скв. 45 Арчинской площади, а также РОВ пермских пород. В площадь РОВ коры выветривания, надояхского горизонта и нижней части китербютского ложатся кулгинская нефть из малышевского горизонта и надояхская нефть Еллей-Игайской площади, в которых также отсутствуют

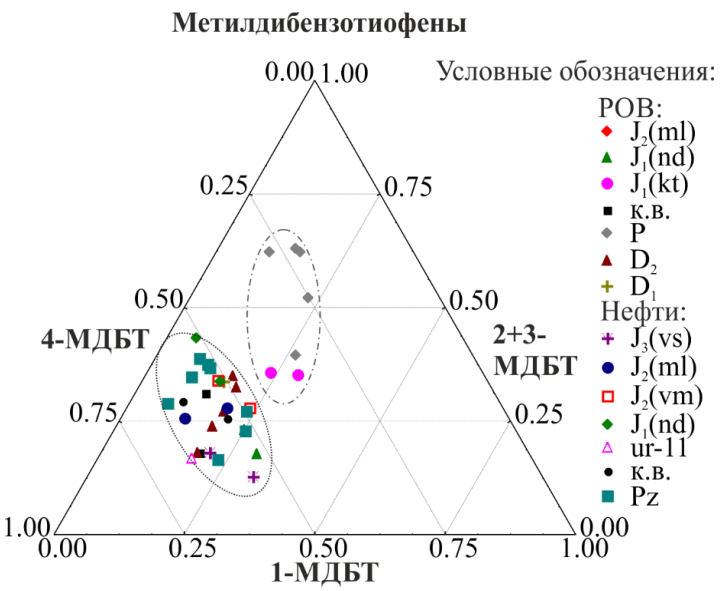

Рисунок 11 – Треугольная диаграмма состава дибензотиофенов

арилизопреноиды. К третьей самой многочисленной группе относятся оставшиеся нефти, а также РОВ нижнего и среднего девона, малышевского и кровли китербютского горизонтов.

На треугольной диаграмме состава ДБТ (Рисунок 11) из общей совокупности выделяются РОВ пермских пород и китербютского горизонта. Нефти и РОВ остальных пород попадают в одну область диаграммы и составляют вторую группу.

Таким образом, только единичные нефти по параметрам состава алканов, гопанов, стеранов, тетрааренов и дибензотиофенов вычленяются из общей с РОВ среднего и нижнего девона совокупности, что позволяет предположить в качестве основного источника большинства исследованных нефтей Нюрольской впадины РОВ пород девонского возраста.

ВЫВОДЫ

1. Основным отличительным признаком нефтей Нюрольской впадины Западно-Сибирской НГП является наличие в большинстве из них арилизопреноидов (триметилалкилбензолов с изопреноидным алкильным заместителем), не зафиксированных ранее в нефтях других нефтеносных районов Западной Сибири.

2. Нефти, содержащие арилизопреноиды присутствуют по всему нефтегазоносному стратиграфическому разрезу Нюрольской впадины от палеозоя до верхней юры. Максимальное содержание этих соединений, достигающее 87 % от суммы алкилбензолов, характеризует нефти из палеозоя и нижней юры, залегающие на востоке и юге Нюрольской впадины. Нефти из палеозоя, в которых отсутствуют арилизопреноиды, отличаются от остальных наличием ретена, пониженным содержанием среди нафталинов три- и тетраметизамещенных соединений.

3. По сравнению с палеозойскими нефтями Волго-Уральской и Тимано-Печерской НГП нефти из палеозоя Нюрольской впадины Западной Сибири отличаются наличием бифенилов, преобладанием C_{13} – C_{15} гомологов в составе арилизопреноидов, C_{12} – C_{16} – в составе АЦ, пристана над фитаном, пониженной долей стеранов, повышенным содержанием низкомолекулярных гомологов в составе триароматических стеранов, более высоким относительным содержанием первого изомера дриманов среди сесквитерпанов, 18αH изомера среди изомеров трисноргопанов, диметилзамещенных фенантренов в составе триароматических УВ. В нефтях из палеозоя

Нюрольской впадины повышены доля незамещенного дибензотиофена и содержание дибензофуранов, присутствующих в нефтях восточных районов европейской части России в следовых количествах, либо отсутствующих.

4. Отличием состава нефтей, присутствующих в юрском разрезе отложений Нюрольской впадины от нефтей разреза сопредельного с Нюрольской впадиной Колтогорского прогиба является, наряду с наличием арилизопреноидов, преобладание по всему разрезу дибензотиофенов над дибензофуранами, тогда как подобное зафиксировано в нефтях Колтогорского прогиба только в нефтях из верхней юры.

5. Рассеянное органическое вещество палеозоя и нижней юры на Арчинской, Нижне-Табаганской и Широтной площадях – в зоне высокого содержания в нефтях арилизопреноидов – показало повсеместное их присутствие в РОВ. Тем не менее, совокупность данных о составе алканов, стеранов, терпанов, ароматических УВ и дибензотиофенов нефтей и РОВ свидетельствует об отсутствии связи между РОВ нижней юры и нефтями, залегающими в разрезе мезозоя и палеозоя. Наличие арилизопреноидов в РОВ нижней юры может быть связано с вертикальной миграцией микронефти вверх по разрезу.

6. Совокупность данных о составе УВ нефтей из юры и палеозоя Нюрольской впадины указывает на специфический, видимо единый источник образования большинства залежей разреза. Органическое вещество, генерировавшее эти нефти, накапливалось на территории Нюрольской впадины в нестабильной фотической бескислородной зоне, существовавшей, по-видимому, в девоне или более ранних периодах. Нестабильность этой зоны определила отличие в составе арилизопреноидов в нефтях Нюрольской впадины Западной Сибири от присутствующих в нефтях Волго-Уральской и Тимано-Печерской НГП. В ходе исследования показана целесообразность использования для корреляции между нефтями и РОВ, вместе с общепринятыми показателями, отношения арилизопреноидов к сумме алкилбензолов и отношения изомеров дриманов $Д_1/Д_4$.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Красноярова Н.А. Условия осадконакопления, состав и геохимическая характеристика рассеянного органического вещества пород востока Томской области / Н.А. Красноярова, О.В. Серебренникова, Д.Ю. Чиркова // Горный журнал. Черные металлы. Цветные металлы. – 2012. – Специальный выпуск. – С. 77–81.

2. Красноярова Н.А. Состав и условия накопления рассеянного органического вещества в ископаемых осадках востока Томской области / Н.А. Красноярова, О.В. Серебренникова, Д.Ю. Чиркова // Химия нефти и газа: материалы VIII Международной конференции (24–28 сентября 2012 г.). – Томск: Томский государственный университет, 2012. – С. 120–123.

3. Чиркова Д.Ю. Особенности состава биомаркеров палеозойских нефтей юго-востока Западной Сибири / Д.Ю. Чиркова, Н.А. Красноярова, О.В.

Серебренникова, Ву Ван Хай // Трофимуковские чтения – 2013: Материалы всероссийской молодежной научной конференции с участием иностранных ученых. Новосибирск, 8–14 сентября 2013. – С. 496–498.

4. Krasnoyarova N. Biomarkers in Jurassic of the south West Siberia (Russia) / N.A. Krasnoyarova, O.V. Serebrennikova and D.J. Chirkova // Book of Abstracts of the Communications presented to the 26th International Meeting on Organic Geochemistry Costa Adeje, Tenerife – Spain. September 15–20, 2013. – P. 379–380.

5. Красноярова Н.А. Состав биомаркеров палеозойских нефтей юго–востока Западной Сибири / Н.А. Красноярова, Д.Ю. Чиркова, О.В. Серебренникова, П.Б. Кадычагов // Вестник Томского государственного университета. – 2014. – № 382. – С. 196–201.

6. Красноярова Н.А. Условия осадконакопления и особенности состава рассеянного органического вещества пород нижней юры–палеозоя Арчинской площади (юго–восток Западной Сибири) / Н.А. Красноярова, Д.Ю. Чиркова, О.В. Серебренникова // Вестник Томского государственного университета. – 2014. – № 388. – С. 235–245.

7. Чиркова Д.Ю. Особенности состава углеводородов палеозойских нефтей юго–востока Западной Сибири / Д.Ю. Чиркова, Н.А. Красноярова, О.В. Серебренникова, Ву Ван Хай // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 6. – С. 1–8.

8. Чиркова Д.Ю. Триметилалкилбензолы в составе рассеянного органического вещества пород разреза Арчинской площади / Д.Ю. Чиркова, Н.А. Красноярова, М.А. Гладких // Труды XVIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 115–летию со дня рождения академика Академии наук СССР, профессора К.И. Сатпаева, 120–летию со дня рождения члена–корреспондента Академии наук СССР, профессора Ф.Н. Шахова. – Томск: Изд–во Томского политехнического университета, 2014. – Т. 1 – С. 366–368

9. Чиркова Д.Ю. Исследование корреляционных связей нефть – нефтематеринская порода Арчинской площади на основе комплекса геохимических параметров / Д.Ю. Чиркова, Н.А. Красноярова // Труды XIX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: Изд–во Томского политехнического университета, 2015. – Т. 1. – С. 308–310.

10. Чиркова Д.Ю. Исследование свойств, состава и распределения углеводородных соединений в нефтях севера Западной Сибири / Д.Ю. Чиркова, Н.А. Красноярова, О.В. Серебренникова // Теоретические и прикладные вопросы науки и образования: сборник трудов по материалам Международной научно–практической конференции 31 января 2015 г.: в 16 частях. – Тамбов: ООО «Консалтинговая компания Юком», 2015. – Часть 16. – С. 158–162.

11. Чиркова Д.Ю. Проблемы рационального использования вязких и тяжелых нефтей российской Арктики / Д.Ю. Чиркова, Н.А. Красноярова, И.Г. Ященко // Материалы XVI Международной научно–практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», посвященной 115–летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва. Томск: Изд–во Томского политехнического университета, 2015. – С. 183–185.