

Яновская Светлана Сергеевна

**АЗОТИСТЫЕ ОСНОВАНИЯ В НЕФТЯХ И РАССЕЯННОМ
ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ ПОРОД ВЕРХНЕЙ ЮРЫ
ЗАПАДНОЙ СИБИРИ**

02.00.13 – нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена в лаборатории гетероорганических соединений нефти Учреждения Российской академии наук Института химии нефти Сибирского отделения РАН (ИХН СО РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Сагаченко Татьяна Анатольевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Головко Анатолий Кузьмич

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Каюкова Галина Петровна

Ведущая организация: Российский государственный университет
нефти и газа им. И.М. Губкина

Защита состоится 22 декабря 2010 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 при ИХН СО РАН по адресу: 634021, Томск, пр. Академический, 4, конференц-зал.

Fax: (3822) 491 457

E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИХН СО РАН.

Автореферат разослан « » ноября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сагаченко Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Детальная информация о составе нефтей и рассеянного органического вещества (РОВ) нефтематеринских пород является важнейшей частью комплексных исследований, направленных на решение таких вопросов как происхождение нефти, оценка нефтегазоносности отдельных участков территории и прогноз качества углеводородных флюидов на поисковых площадях.

К настоящему времени накоплен достаточно большой материал о составе и распределении углеводородов концентрированных и рассеянных форм нафтидов. Информация о гетероорганических соединениях, в частности об азотистых, очень ограничена. Между тем, данные о количественном содержании и составе азотистых соединений (АС) в нефтях и битумоидах могут быть использованы для решения фундаментальных и прикладных вопросов, связанных с происхождением и трансформацией азотсодержащих соединений в геосфере, характеристикой миграционных процессов, поиском новых месторождений углеводородного сырья и прогнозом его качества.

На сегодняшний день наиболее полно охарактеризованы азоторганические соединения нефтяных образцов. Исследования, связанные с изучением распределения и состава этих компонентов в органическом веществе (ОВ) пород, выполнены, преимущественно, за рубежом. При этом следует отметить, что основные публикации касаются нейтральных АС, главным образом, карбазольного ряда. Сведения о соединениях основного характера единичны, а о слабоосновных практически отсутствуют.

Полигоном, на примере которого могут совершенствоваться теория образования нефти и газа, методы прогноза нефтегазоносности и качества углеводородного сырья, являются отложения верхней юры Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна – одного из крупнейших в мире по ресурсам углеводородов и достигнутым уровням их добычи. С одной стороны, с верхнеюрскими горизонтами связана основная масса открытых месторождений нефти и газа, с другой – именно эти отложения обладают наивысшим остаточным потенциалом. Сравнительные исследования АС органического вещества пород и нефтей верхнеюрских отложений Западной Сибири до настоящего времени не проводились. Это связано с отсутствием информации о качественном составе и количестве АС в РОВ пород верхней юры.

Особого внимания заслуживает изучение низкомолекулярных АС. Являясь химически и термически стабильными, они, наряду с другими нефтяными компонентами, могут использоваться при изучении процессов формирования залежи. Кроме того, такие соединения азота отрицательно влияют на процессы каталитической переработки углеводородного сырья, качество горюче-смазочных материалов, а за счет образования токсичных продуктов сгорания низкокачественных топлив ухудшают экологическую обстановку.

Цель работы: изучение распределения и состава низкомолекулярных азотистых оснований в РОВ пород верхней юры Западной Сибири и сравнение полученных данных с характеристикой этих соединений в нефтях соответствующих площадей.

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

1. Исследовать влияние термической зрелости и фациальных условий накопления ОВ на распределение АС в РОВ пород верхней юры Западной Сибири.
2. Изучить структурно-групповой и индивидуальный состав низкомолекулярных азотистых оснований РОВ пород верхней юры Западной Сибири.
3. Провести сравнительный анализ распределения и состава низкомолекулярных азотистых оснований РОВ пород верхней юры Западной Сибири и нефтей соответствующих площадей.

Научная новизна.

В рамках диссертационной работы

- *впервые* показано, что суммарное содержание АС в РОВ пород верхней юры Западной Сибири колеблется в широких пределах и практически не зависит от условий накопления исходного ОВ. При этом в ОВ, накопление которого проходило в окислительной обстановке ($Pr/Ph > 2$), доля оснований выше, чем в ОВ, накопление которого проходило в восстановительной обстановке ($Pr/Ph < 2$). Суммарное содержание АС в РОВ возрастает при переходе от незрелых к умеренно зрелым образцам, а затем снижается при дальнейшем увеличении термической зрелости ОВ. С увеличением зрелости в составе АС растет доля основных компонентов. В образцах РОВ, залегающих в пределах положительных геологических структур, концентрация АС выше, чем в образцах, приуроченных к отрицательным геологическим структурам.

- *впервые* установлено, что содержание низкомолекулярных азотистых оснований в РОВ пород верхней юры Западной Сибири существенно выше, чем в нефтях соответствующих площадей. И в нефтях, и в РОВ они представлены одинаковым набором сильных и слабых оснований. В составе низкомолекулярных АС нефтей преобладают сильные основания, в составе низкомолекулярных АС РОВ – слабоосновные компоненты. Особенностью азотистых оснований РОВ является повышенное содержание малоэкранированных структур. Геолого-геохимические условия залегания исследованных образцов не влияют на распределение и качественный состав низкомолекулярных АС в РОВ.

- *впервые* в составе низкомолекулярных азотистых оснований *РОВ пород* верхней юры Западной Сибири идентифицированы алкилхинолины (2,4-диметил-8-изопропил-, 2,3,4-триметил-8-изопропилхинолины, 2-метилбензо(h)-, 2,4- и 2,3-диметилбензо(h)-, 2,4,6-триметилбензо(h)хинолины), гидроксихинолины (3-метил-2-гидрокси-, 3,4-диметил-2-

гидроксихинолины), 9(10H)-акридинон и/или 6-гидроксифенантридин, метилакридиноны, в которых метильная группа находится в положениях 1, 2, 4, 10.

- *впервые* в составе низкомолекулярных азотистых оснований *нефтей* верхней юры Западной Сибири установлены 9(10H)-акридинон и/или 6-гидроксифенантридин, метилакридиноны, в которых метильная группа находится в положениях 1, 2, 4, 10.

Практическая значимость полученных результатов.

Данные по сравнительному изучению распределения и состава АС в нефтях и РОВ пород вносят вклад в представления о путях формирования химического состава гетероорганических соединений нефтей, могут быть использованы при оценке влияния различных геолого-геохимических факторов на качество углеводородных флюидов в залежи.

Защищаемые положения:

- Совокупность новых данных о распределении и составе азотистых компонентов в РОВ пород верхней юры Западной Сибири.

- Результаты сравнительного исследования распределения, структурно-группового и индивидуального составов АС РОВ и нефтей верхнеюрских отложений Западной Сибири.

Реализация работы. Работа выполнена в соответствии с научным направлением ИХН СО РАН и является составной частью проектов фундаментальных исследований: «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» № ГР 01200404459 (2004–2006 гг.); «Разработка научных основ селективных превращений углеводородного сырья (природных газов, тяжелых и высокопарафинистых нефтей, природных битумов) в термokatалитических и сорбционных процессах по данным исследования особенностей химического состава и структуры его компонентов» № ГР 01200704214 (2007–2009 гг.).

Апробация работы. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на VII Международной конференции «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа» (Москва, 2004 г.), 22nd International Meeting on Organic Geochemistry (Seville, Spain, 2005 г.), Научно-практической конференции «Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России» (Москва, 2005 г.), VI и VII Международных конференциях «Химия нефти и газа» (Томск, 2006 и 2009 гг.), Научной конференции «Трофимуковские чтения» (Новосибирск, 2007 и 2008 гг.), Всероссийском семинаре «Актуальные проблемы органической геохимии» (Новосибирск, 2008 г.), Всероссийской научной конференции «Успехи органической геохимии» (Новосибирск, 2010 г.).

Публикации. По материалам работы опубликованы 5 статей, в том числе 3 статьи в журналах, определенных перечнем ВАК, материалы 5 докладов и тезисы 3 докладов в трудах международных и российских конференций, получен патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы из 195 наименований, приложения. Работа изложена на 126 страницах, содержит 53 рисунка и 31 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Азотистые соединения нефтей и рассеянного органического вещества пород (литературный обзор)

Представлен обзор литературных данных о составе АС нефтей и РОВ пород. Отмечено, что основной объем исследований, выполнен на нефтяных образцах. Информация об азотсодержащих компонентах РОВ пород ограничена. Она касается, главным образом, нейтральных АС карбазольного ряда. Показано, что результаты исследования состава и распределения этих компонентов применяются для определения степени зрелости нефтей и ОВ пород, характеристики условий их залегания и миграционных процессов. Отмечено, что в литературе практически отсутствуют сведения о содержании и качественном составе основных и слабоосновных АС в РОВ пород, о влиянии природных факторов на характер распределения в РОВ этих типов соединений.

Обобщение литературных данных позволило обосновать актуальность вопросов, решаемых в диссертации, сформулировать цели и задачи исследования.

Глава 2. Объекты и методы исследования

В работе изучены нефти и битумоиды, выделенные из пород верхней юры юго-востока Западной Сибири (табл. 1, 2, 3). Образцы пород отобраны на территории Томской области из баженовской и васюганской свит, образцы нефтей – из коллекторов васюганской свиты соответствующих площадей. Исследованные образцы различаются глубиной залегания, приурочены к различным тектоническим зонам – Нюрольская (образцы № 1–4, 19–22, 36–39) и Усть-Тымская (образцы № 5–10, 23–26, 40–42) впадины, Колтогорский мегапрогиб (образцы № 11–13, 27–29, 43, 44), Каймысовский (образцы № 14–16, 30–34, 45, 46) и Нижневартовский (образцы № 17, 35, 47) своды, Александровский мегавал (образец № 18).

Таблица 1 – Характеристика РОВ пород баженовской свиты верхней юры Западной Сибири

Номер образца*	Площадь, № скважины	Глубина отбора, м	Выход битумоида, % мас.	Pr/Ph	Pr/n-C ₁₇	Ph/n-C ₁₈	Мах	Содержание, нмоль/г	
								ВП	НП
1	Болтная, 1	2414,6	1,30	1,61	1,01	0,68	14	2662	3119
2	Болтная, 1	2419,6	0,67	2,38	1,00	0,58	13	297	683
3	Кулгинская, 142	2628,2	0,10	1,69	0,90	0,62	14	следы	255
4	Федюшкинская, 4	2833,5	1,15	0,92	0,92	1,00	12	57	195
5	Киев-Еганская, 355	2519,4	0,85	1,33	1,04	0,97	12	182	166
6	Тунгольская, 1	2594,7	0,21	1,14	1,22	1,15	15	212	0
7	Тунгольская, 1	2598,7	1,06	0,96	1,49	1,36	16	568	549
8	Тунгольская, 1	2602,7	0,26	2,00	0,50	0,20	21	643	318
9	Чкаловская, 3	2601,8	1,68	1,74	0,73	0,51	12	1727	285
10	Ясная, 20	2642,1	1,00	1,57	0,63	0,49	13	4517	330
11	Столбовая, 89	2601,1	1,30	0,69	1,00	1,55	15	2952	0
12	Ломовая, 204	2709,5	0,62	1,34	0,97	0,75	13	90	0
13	Ломовая, 204	2711,5	1,21	1,04	0,61	0,67	13	144	14
14	Первомайская, 2287	2548,0	1,10	1,35	1,06	1,04	15	5776	868
15	Крапивинская, 191	2637,4	1,35	2,46	0,49	0,53	14, 25	7519	494
16	Крапивинская, 211	2695,1	1,05	1,11	0,86	0,88	22	1848	372
17	Квартовая, 10	2613,7	1,54	1,54	0,56	0,48	15	3374	1650
18	Западно-Полуденная, 101	2439,2	1,71	1,38	0,62	0,59	12	21585	145

* Номер, присвоенный образцу, сохранен далее во всех таблицах и тексте
Pr – пристан; *Ph* – фитан; *ВП* – ванадилпорфирины; *НП* – никельпорфирины;
Мах – количество атомов углерода в максимуме распределения *n*-алканов

Таблица 2 – Характеристика РОВ пород васюганской свиты верхней юры Западной Сибири

Номер образца	Площадь, № скважины	Глубина отбора, м	Выход битумоида, % мас.	Pr/Ph	Pr/n-C ₁₇	Ph/n-C ₁₈	Мах	Содержание, нмоль/г	
								ВП	НП
19	Болтная, 1	2465,7	0,05	1,68	0,59	0,40	23	0	0
20	Нижне-Табаганская, 17	2667,3	0,12	1,42	0,46	0,67	15	следы	0
21	Кулгинская, 142	2676,7	0,08	1,73	0,70	0,58	16	следы	0
22	Федюшкинская, 4	2852,2	0,15	0,80	1,06	1,13	20	68	97
23	Киев-Еганская, 355	2550,5	0,09	2,64	0,79	0,39	14	0	0
24	Киев-Еганская, 355	2560,7	0,19	4,00	0,90	0,26	16	следы	следы
25	Тунгольская, 2	2636,9	0,15	1,92	0,74	0,39	14	0	0
26	Ясная, 20	2694,3	0,16	2,47	1,08	0,47	16, 23	0	189
27	Столбовая, 89	2609,2	0,14	0,94	1,48	1,22	19	0	0
28	Ломовая, 204	2734,4	0,12	4,33	1,30	0,27	22	0	0
29	Ломовая, 204	2791,6	0,10	2,59	0,78	0,35	12, 22	0	0
30	Первомайская, 2287	2618,0	0,08	2,00	0,68	0,36	26	0	0
31	Первомайская, 2287	2624,5	0,19	6,36	1,37	0,25	26	0	0
32	Крапивинская, 191	2655,8	1,20	2,30	1,15	0,71	16	0	0
33	Крапивинская, 191	2669,0	0,34	2,56	1,88	0,89	25	0	0
34	Крапивинская, 211	2710,2	0,38	1,72	0,91	0,49	26	0	0
35	Квартовая, 10	2637,6	0,21	4,55	2,50	0,42	14	следы	следы

Таблица 3 – Характеристика нефтей верхней юры Западной Сибири

Номер образца	Площадь, № скважины	Интервал отбора, м	Pr/Ph	Содержание, нмоль/г	
				ВП	НП
36	Болтная, 1	2452–2460	2,50	0	0
37	Нижне-Табаганская, 23	2623–2630	1,62	24	0
38	Кулгинская, 141	2638–2640	1,70	4	2
39	Федюшкинская, 2	2844–2849	1,10	20	10
40	Чкаловская, Р-4	2588–2592	1,43	11	8
41	Тунгольская, Р-1	2603–2610	2,80	н.о.	н.о.
42	Ясная, 21	2641–2653	1,67	33	0
43	Столбовая, 75	2595–2598	1,33	11	11
44	Ломовая, 205	2710–2717	1,14	24	40
45	Первомайская, 270	2536–2539	1,10	35	34
46	Крапивинская, 191	2644–2648	1,24	38	30
47	Квартовая, Р-3	2595–2602	1,14	9	104

По данным о составе алифатических углеводородов и количественном содержании ванадиловых и никелевых комплексов порфиринов, полученных в лаборатории природных превращений нефти ИХН СО РАН, определяли условия накопления и степень термической зрелости РОВ, то есть тех факторов, которые в большей степени влияют на состав и свойства нефтей.

Геохимическую обстановку диагенеза в определенной мере характеризует величина отношения Pr/Ph. Для исследованных образцов она меняется в широких пределах (0,69–6,36), что свидетельствует о нестабильной окислительно-восстановительной обстановке фоссилизации исходного ОВ. При этом ОВ баженовской свиты отлагалось, преимущественно, в восстановительных условиях (средняя величина отношения Pr/Ph составляет 1,46, среди металлопорфиринов преобладают ванадиловые комплексы), ОВ васюганского горизонта – в окислительных условиях (средняя величина отношения Pr/Ph составляет 2,59, практически на всех площадях отсутствуют металлопорфирины).

По такому параметру как отношение Ph/n-C₁₈, характеризующему степень термической зрелости, исследованные образцы битумоидов дифференцируются, главным образом, на три типа – низкой (Ph/n-C₁₈ > 0,6), умеренной (Ph/n-C₁₈ 0,4–0,6) и высокой (Ph/n-C₁₈ 0,2–0,4). Для баженовских отложений характерно РОВ низкой зрелости (61,1 % отн.), для васюганских – высокой (41,2 % отн.).

Содержание общего азота (N_{общ.}) определяли методом сожжения в реакторе Покровского, общей серы – колбовым методом по Шенигеру, содержание основного (N_{осн.}) и слабоосновного (N_{сл.осн.}) азота – методом неводного потенциометрического титрования диоксановым раствором хлорной кислоты в среде уксусного ангидрида.

Битумоиды экстрагировали метанол-хлороформной смесью.

Низкомолекулярные АС выделяли методом экстракции с использованием 25 %-ного раствора серной кислоты в 80 %-ном растворе уксусной кислоты. Концентраты, представленные смесью сильных и слабых оснований, подвергали хроматографическому разделению на кремниевой кислоте при соотношении образец : адсорбент, равном 1:100. Для десорбции применяли последовательно толуол, толуол : диэтиловый эфир (1:1 по объему) и толуол : этиловый спирт (5:1 по объему) с получением фракций Φ_1 , Φ_2 и Φ_3 соответственно. По данным функционального анализа, фракции Φ_1 как нефтяных образцов, так и РОВ содержат только сильные основания, а фракции Φ_2 и Φ_3 – смесь сильно- и слабоосновных компонентов.

Обогащенные слабыми основаниями фракции Φ_2 разделяли на силикагеле, модифицированном соляной кислотой. Десорбцию проводили бинарными растворителями с элюирующей силой (ϵ^0_{AB}) 0,40 и 0,65. Были выделены продукты, содержащие только слабые основания ($\Phi_{2.1}$) и смесь сильно- и слабоосновных компонентов ($\Phi_{2.2}$). Для приготовления бинарных смесей использовали бензол ($\epsilon^0 = 0,25$), хлороформ ($\epsilon^0 = 0,40$) и этанол ($\epsilon^0 = 0,88$).

Контроль за процессом разделения всех исследованных образцов вели по величине оптической плотности на спектрофотометре «Spectol-21» на длине волны 325 нм. Во всех случаях десорбцию осуществляли исчерпывающе.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 5700» в области 4000–400 см^{-1} .

Масс-спектры снимали на приборе МХ-1321 с прямым вводом образца в ионный источник при энергии электронов 70 эВ. Расчет содержания различных классов соединений осуществляли на основе интенсивности пиков молекулярных ионов в моноизотопных масс-спектрах, принимая коэффициенты чувствительности равными единице.

Хромато-масс-спектрометрическое (ХМС) исследование сильных оснований фракций Φ_1 , выполнено с помощью газового хроматографа Hewlett Packard 5890В, соединенного с масс-спектрометром Finnigan MAT 95SQ. Газовый хроматограф оснащен системой инъекции с программированием температуры (Gerstel KAS 3). ГЖХ-анализ осуществляли в режиме программированного подъема температуры от 60 до 340 °С со скоростью 3 град/мин. Для разделения использовалась кварцевая капиллярная колонка SGE длиной 50 м, внутренним диаметром 0,25 мм, с импрегнированной фазой ВРХ-5 (толщина пленки 0,25 мкм). Газ носитель – гелий (скорость потока 1 мл/мин). Ионизирующее напряжение источника – 70 эВ, температура источника – 260 °С. Спектры получены доктором Heinz Wilkes в Центре геохимических исследований Германии (г. Потсдам).

ХМС исследование слабых оснований фракций $\Phi_{2.1}$ выполнено на хромато-масс-спектрометре Shimadzu QP 5050А. В этом случае ГЖХ-анализ осуществляли в режиме программированного подъема температуры от 30 до 310 °С со скоростью 2 град/мин. Для

разделения использовалась кварцевая капиллярная колонка DB-5-MS+D6 длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с диметилполисилоксановой фазой толщиной 0,25 мкм. Газ носитель – гелий.

Идентификацию соединений проводили по характеристическим ионам путем сравнения полученных масс-хроматограмм с литературными данными и сопоставлением с масс-спектрами, имеющимися в библиотеках NIST 21, NIST 107. Учитывались также опубликованные данные по масс-спектрометрическому поведению азотистых оснований.

Количественную оценку содержания АС проводили по площадям соответствующих пиков. Относительную распространенность каждого типа соединений рассчитывали как частное от деления суммарной площади его характеристических пиков на сумму площадей пиков всех идентифицированных типов соединений.

Глава 3. Распределение азотистых соединений в нефтях и рассеянном органическом веществе пород верхней юры Западной Сибири

Содержание $N_{\text{общ.}}$ в ОВ пород верхней юры исследованной территории изменяется в достаточно широких пределах (от 0,30 до 1,20 % мас.) и составляет в среднем 0,67 % мас. (табл. 4). По совокупности данных элементного и функционального анализов АС представлены основными и неосновными компонентами. Количество $N_{\text{осн.}}$ колеблется от 0,050 до 0,246% мас. (в среднем 0,135 % мас). Содержание $N_{\text{неосн.}}$ изменяется в пределах 0,223–1,030 и составляет в среднем 0,536 % мас. При переходе от баженовских отложений к васюганским снижается количество $N_{\text{неосн.}}$ и за счет этого – среднее содержание в ОВ $N_{\text{общ.}}$ (от 0,79 до 0,54 % мас.). В то же время, ОВ васюганской свиты характеризуется более высоким средним содержанием $N_{\text{осн.}}$ по сравнению с ОВ баженовской свиты (0,147 против 0,124 % мас.).

Анализ распределения АС в РОВ исследованной территории показывает, что ОВ пород, залегающих в пределах положительных геологических структур (образцы № 14–18, 30–35), содержит в среднем больше АС, чем ОВ пород, приуроченных к отрицательным геологическим структурам (образцы № 1–13, 19–29) (0,78 против 0,62 % мас.). Однако, доля $N_{\text{осн.}}$ в образцах из отрицательных геологических структур в среднем несколько выше (22,6 % отн.), чем в образцах из положительных геологических структур (20,6 % отн.).

Результаты табл. 5 отражают связь между содержанием азотистых компонентов в РОВ и величиной отношения Pt/Ph. Из приведенных данных следует, что условия накопления исходного ОВ практически не влияют на содержание $N_{\text{общ.}}$. Отличия проявляются в распределении отдельных типов азотсодержащих компонентов. ОВ, накопление, которого протекало в восстановительных условиях, характеризуется повышенным содержанием неосновных соединений. В окислительных условиях накапливается ОВ с большей долей

Таблица 4 – Содержание азотистых соединений в РОВ пород верхней юры Западной Сибири

Номер образца	Площадь, № скважины	Содержание, % мас.			(N _{осн.} / N _{общ.}) ? ? 100, %
		N _{общ.}	N _{осн.}	N _{неосн.}	
Баженовская свита					
1	Болтная, 1	1,20	0,188	1,012	15,7
2	Болтная, 1	0,76	0,130	0,630	17,1
3	Кулгинская, 142	0,50	0,122	0,378	24,4
4	Федюшкинская, 4	0,63	0,100	0,530	15,9
5	Киев-Еганская, 355	0,77	0,133	0,637	17,3
6	Тунгольская, 1	0,88	0,160	0,720	18,2
7	Тунгольская, 1	0,92	0,120	0,800	13,0
8	Тунгольская, 1	0,89	0,174	0,716	19,5
9	Чкаловская, 3	0,54	0,112	0,428	20,7
10	Ясная, 20	1,16	0,130	1,030	11,2
11	Столбовая, 89	0,62	0,079	0,541	12,7
12	Ломовая, 204	0,30	0,077	0,223	25,7
13	Ломовая, 204	0,30	0,050	0,250	16,7
14	Первомайская, 2287	0,76	0,126	0,634	16,6
15	Крапивинская, 191	0,99	0,124	0,866	12,5
16	Крапивинская, 211	0,94	0,120	0,820	12,8
17	Квартовая, 10	0,95	0,130	0,820	13,7
18	Западно-Полуденная, 101	1,16	0,153	1,007	13,2
Васюганская свита					
19	Болтная, 1	0,42	0,182	0,238	43,3
20	Нижне-Табаганская, 17	0,39	0,090	0,300	23,3
21	Кулгинская, 142	0,42	0,133	0,287	31,7
22	Федюшкинская, 4	0,74	0,136	0,604	18,4
23	Киев-Еганская, 355	0,44	0,175	0,265	39,8
24	Киев-Еганская, 355	0,56	0,213	0,347	38,0
25	Тунгольская, 2	0,36	0,070	0,290	19,4
26	Ясная, 20	0,58	0,171	0,409	29,5
27	Столбовая, 89	0,43	0,073	0,357	17,0
28	Ломовая, 204	0,41	0,111	0,299	27,1
29	Ломовая, 204	0,67	0,183	0,487	27,3
30	Первомайская, 2287	0,42	0,121	0,299	28,8
31	Первомайская, 2287	0,61	0,150	0,460	24,6
32	Крапивинская, 191	0,59	0,082	0,508	13,9
33	Крапивинская, 191	0,58	0,214	0,366	36,9
34	Крапивинская, 211	0,92	0,156	0,764	16,9
35	Квартовая, 10	0,68	0,246	0,434	36,2

Таблица 5 – Зависимость распределения азотистых соединений в РОВ пород верхней юры Западной Сибири от условий накопления ОБ

Условия накопления ОБ	Содержание, % мас.			(N _{осн.} / N _{общ.}) ? ? 100, %
	N _{общ.}	N _{осн.}	N _{неосн.}	
Восстановительные Pr/Ph < 2	<u>0,30 – 1,20</u> 0,70 (22)	<u>0,050 – 0,188</u> 0,120 (22)	<u>0,223 – 1,030</u> 0,576 (22)	<u>11,2 – 43,3</u> 19,0 (22)
Окислительные Pr/Ph > 2	<u>0,41 – 0,99</u> 0,63 (13)	<u>0,111 – 0,246</u> 0,161 (13)	<u>0,299 – 0,716</u> 0,468 (13)	<u>12,5 – 39,8</u> 27,0 (13)

Здесь и далее в числителе указан интервал изменения параметра; в знаменателе – его среднее значение; в скобках – количество образцов, по которым проведено усреднение

оснований. Так в ОВ с $Pr/Ph > 2$ относительное содержание $N_{осн.}$ составляет в среднем 27,0 % отн., в ОВ с $Pr/Ph < 2$ – 19,0 % отн.

Данные по распределению АС в РОВ различной степени термической зрелости (табл. 6) свидетельствуют о некотором увеличении содержания $N_{общ.}$ при переходе от незрелых (в среднем 0,66 % мас.) к умеренно зрелым (в среднем 0,78 % мас.) образцам.

Таблица 6 – Зависимость распределения азотистых соединений в РОВ пород верхней юры Западной Сибири от степени термической зрелости ОВ

Термическая зрелость ОВ	Содержание, % мас.			$(N_{осн.} / N_{общ.}) ? 100, \%$
	$N_{общ.}$	$N_{осн.}$	$N_{неосн.}$	
низкая ($Ph/n-C_{18}$ 0,6 и более)	<u>0,30 – 1,20</u> 0,66 (16)	<u>0,050 – 0,214</u> 0,117 (16)	<u>0,250 – 1,012</u> 0,543 (16)	<u>12,7 – 36,9</u> 18,7 (16)
умеренная ($Ph/n-C_{18}$ 0,4–0,6)	<u>0,42 – 1,16</u> 0,78 (11)	<u>0,112 – 0,246</u> 0,152 (11)	<u>0,238 – 1,030</u> 0,628 (11)	<u>11,2 – 43,3</u> 22,4 (11)
высокая ($Ph/n-C_{18}$ 0,2–0,4)	<u>0,36 – 0,89</u> 0,55 (8)	<u>0,070 – 0,213</u> 0,150 (8)	<u>0,265 – 0,716</u> 0,395 (8)	<u>19,4 – 39,8</u> 28,1 (8)

Это может быть связано с высвобождением АС из азотсодержащих геополимеров на ранней стадии термического преобразования ОВ. Причиной последующего снижения количества $N_{общ.}$ (в среднем до 0,55 % мас.) является деструкция АС на более поздних стадиях катагенеза. Отмеченный характер изменения $N_{общ.}$ сопровождается увеличением доли $N_{осн.}$ (в среднем от 18,7 до 28,1 % отн.). Наибольшее относительное содержание $N_{осн.}$ установлено для зрелых образцов, что свидетельствует о большей термодинамической устойчивости азотистых оснований ОВ по сравнению с неосновными компонентами.

Анализ комплекса полученных данных позволяет сделать вывод, что геолого-геохимические характеристики исследованных образцов РОВ (тип геологической структуры, условия накопления, термическая зрелость ОВ) не оказывают существенного влияния на общее содержание в них АС, а определяют распределение в их составе основных и неосновных компонентов.

Из обобщения результатов аналогичных исследований, выполненных на нефтях соответствующих площадей, следует, что содержание $N_{общ.}$, $N_{осн.}$ и $N_{неосн.}$ в них существенно ниже (в среднем 0,09, 0,020 и 0,074 % мас. соответственно), чем в РОВ. Для нефтяных образцов наблюдается обратная связь между относительным содержанием оснований и величиной отношения Pr/Ph , а также геологической приуроченностью залежей. Так, в нефтях с $Pr/Ph > 2$ доля $N_{осн.}$ ниже (в среднем 18,5 % отн.), чем в нефтях с $Pr/Ph < 2$ (в среднем 21,5 % отн.). Доля $N_{осн.}$ в нефтях, залегающих в положительных структурах, выше (в среднем 24,5 % отн.), чем в нефтях, залегающих в отрицательных структурах (в среднем 20,6 % отн.).

Глава 4. Выделение и фракционирование низкомолекулярных азотистых соединений нефтей и рассеянного органического вещества пород верхней юры Западной Сибири

Выделение низкомолекулярных АС из РОВ пород проведено на образцах баженовской свиты. По сравнению с образцами васюганской свиты, они характеризуются более высоким содержанием битумоидных компонентов и суммарным содержанием в них АС (табл. 1 и 4, соответственно). Кроме того, отложения баженовской свиты считаются основным генератором углеводородов в Западной Сибири.

Как следует из данных табл. 7, количество экстрагируемых АС в исследуемых образцах колеблется от 1,80 до 5,45 % мас. и составляет в среднем 2,71 % мас. Результаты элементного и функционального анализов свидетельствуют, что все полученные экстракты представляют собой смесь сильных и слабых азотистых оснований, на долю которых в концентратах приходится 37,3–47,9 и 52,1–62,7 % отн. соответственно.

Таблица 7 – Характеристика концентратов азотистых соединений, выделенных из РОВ пород верхней юры Западной Сибири

Номер образца	Выход, % мас.	Содержание, % мас.				$(N_{\text{осн.}} / N_{\text{общ.}}) ?$? 100, %	$(N_{\text{сл.осн.}} / N_{\text{общ.}}) ?$? 100, %
		$N_{\text{общ.}}$	$N_{\text{осн.}}$		$N_{\text{сл.осн.}}$		
			абс.	отн.			
1	5,45	2,30	0,95	27,5	1,35	41,3	58,7
2	2,90	3,03	1,43	31,9	1,60	47,2	52,8
4	2,00	2,69	1,28	25,6	1,41	47,6	52,4
10	2,00	2,88	1,38	21,2	1,50	47,9	52,1
11	1,80	2,65	1,23	28,0	1,42	46,4	53,6
14	2,53	2,59	1,21	24,3	1,38	46,7	53,3
15	2,00	3,54	1,64	26,4	1,90	46,3	53,7
16	2,20	2,87	1,27	23,3	1,60	44,3	55,7
17	3,47	2,60	0,97	25,9	1,63	37,3	62,7

Тектоническая приуроченность вмещающих пород, тип и степень термической зрелости ОВ практически не влияют на суммарный выход азотистых оснований, соотношение в их составе сильно- и слабоосновных компонентов и качественный состав выделенных соединений. Так средний выход экстракта из образцов, залегающих в пределах отрицательных геологических структур (образцы № 1, 2, 4, 10, 11), составляет 2,83 % мас. На долю сильных оснований в его составе приходится в среднем 46,1, на долю слабых оснований – 53,9 % отн. Из образцов, залегающих в пределах положительных геологических структур (образцы № 14–17), экстрагируется в среднем 2,55 % мас. АС с соотношением сильных и слабых оснований 43,6 и 56,4 % отн. соответственно. Для РОВ с $Pr/Ph > 2$ (образцы № 2, 15) суммарное содержание оснований составляет в среднем 2,45 % мас. (доля сильных оснований 46,8, доля слабых оснований 53,2 % отн.). Для ОВ с $Pr/Ph < 2$ (образцы № 1, 4, 10, 11, 14, 16, 17) выход экстракта

составляет в среднем 2,78 % мас. (доля сильных оснований 44,5, доля слабых оснований 55,5 % отн.). Из РОВ низкой зрелости (образцы № 1, 4, 11, 14, 16) экстрагируется в среднем 2,80 % мас. низкомолекулярных АС, из РОВ умеренной зрелости (образцы № 2, 10, 15, 17) – 2,60 % мас. В их составе на долю сильных и слабых оснований приходится в среднем 45,3 и 54,7, 44,7 и 55,3 % отн. соответственно.

Низкомолекулярные АС нефтей были выделены из образцов васюганской свиты соответствующих площадей. Согласно литературным данным, изученные нефти генетически связаны с породами бажендовской свиты, что обуславливает правомочность проведения сравнительного анализа. Как следует из данных табл. 8, содержание в нефтях низкомолекулярных азотистых оснований ниже, чем в РОВ (в среднем 0,15 % мас.).

Таблица 8 – Характеристика концентратов низкомолекулярных азотистых соединений, выделенных из нефтей верхней юры Западной Сибири

Номер образца	Выход, % мас.	Содержание, %				$(N_{\text{осн.}}/N_{\text{общ.}}) ?$? 100, %	$(N_{\text{сл.осн.}}/N_{\text{общ.}}) ?$? 100, %
		$N_{\text{общ.}}$	$N_{\text{осн.}}$		$N_{\text{сл.осн.}}$		
		абс.	абс.	отн.	абс.		
36	0,04	2,45	1,48	14,8	0,97	60,4	39,6
39	0,14	3,18	2,54	12,7	0,64	79,9	20,1
42	0,20	3,24	2,40	16,6	0,84	74,1	25,9
43	0,20	2,65	1,70	13,1	0,95	64,2	35,8
45	0,18	2,78	2,03	14,6	0,75	73,0	27,0
46	0,14	3,08	2,08	15,3	1,00	67,5	32,5
47	0,14	2,98	2,18	14,5	0,80	73,2	26,8

В отличие от РОВ в их составе преобладают сильные основания (в среднем 70,3 % отн.). Доля слабых оснований составляет в среднем 29,7 % отн.

Результаты ИК-спектроскопии указывают на сходство качественного состава низкомолекулярных АС нефтей и РОВ. В колебательных спектрах всех исследованных концентратов проявляются полосы поглощения сильных оснований ряда пиридина (перегибы в области 1580–1520 см^{-1}), циклических амидов, которые относятся к слабым основаниям (3450–3300 см^{-1} и 1660 см^{-1}) и карбоксилсодержащих соединений (3200 см^{-1} , 1715 см^{-1}). Последние, в зависимости от положения карбоксильной группы, могут проявлять как сильно- (в отдаленном положении этой группы от атома азота), так и слабоосновные (в ближайшем положении к атому азота) свойства. При этом в ИК-спектрах концентратов, выделенных из РОВ, более интенсивно проявляются полосы поглощения слабых оснований, а в концентратах, выделенных из нефтей, полосы поглощения сильноосновных соединений.

О сходстве состава низкомолекулярных АС нефтей и РОВ свидетельствуют и результаты их фракционирования на кремниевой кислоте. При хроматографическом разделении концентратов исследуемые компоненты распределяются по трем фракциям – Φ_1 , Φ_2 и Φ_3 (табл. 9).

Таблица 9 – Фракционирование азотистых оснований РОВ пород и нефтей верхней юры Западной Сибири

Образец	Φ_1	Φ_2	Φ_3
Выход, % мас.			
РОВ	<u>18,2 – 36,0</u> 30,0 (9)	<u>36,5 – 52,4</u> 40,1 (9)	<u>27,2 – 34,2</u> 29,9 (9)
Нефть	<u>54,1 – 63,9</u> 59,7 (7)	<u>26,6 – 34,2</u> 30,6 (7)	<u>7,6 – 12,6</u> 9,7 (7)
Содержание $N_{осн.}$, % отн.			
РОВ	<u>34,1 – 41,9</u> 37,9 (9)	<u>23,8 – 31,6</u> 26,9 (9)	<u>32,1 – 39,9</u> 35,1 (9)
Нефть	<u>79,3 – 81,8</u> 80,3 (7)	<u>12,1 – 14,6</u> 13,4 (7)	<u>6,0 – 6,7</u> 6,3 (7)
Содержание $N_{сл.осн.}$, % отн.			
РОВ	–	<u>71,4 – 81,0</u> 76,4 (9)	<u>19,0 – 28,6</u> 23,6 (9)
Нефть	–	<u>81,2 – 88,3</u> 84,8 (7)	<u>11,7 – 18,8</u> 15,2 (7)

По данным функционального анализа хроматографически подвижные соединения фракций Φ_1 представлены только сильными основаниями, а менее хроматографически подвижные соединения фракций Φ_2 и Φ_3 – смесью сильно- и слабоосновных компонентов. Известно, что хроматографическая подвижность АС определяется их структурой и, в определенной мере, зависит от степени экранирования атома азота в молекуле алкильными или циклоалкильными заместителями.

Результаты, приведенные в табл. 9, свидетельствуют о том, что присутствующие в смеси сильноосновные компоненты РОВ достаточно однородны по хроматографической подвижности. В их распределении по фракциям резких различий не наблюдается (в среднем 37,9, 26,9 и 35,1 % мас. для Φ_1 , Φ_2 и Φ_3 соответственно). Среди слабых оснований всех исследуемых образцов РОВ преобладают хроматографически подвижные соединения, которые концентрируются во фракциях Φ_2 (в среднем 76,4 % отн.). Во фракции Φ_3 переходит в среднем 23,6 % отн.

Особенностью сильных и слабых оснований нефтей является преобладание в их составе экранированных структур. Так большая часть сильных оснований нефтей переходит во фракции Φ_1 (в среднем 80,3 % отн.). Основная масса слабоосновных азотсодержащих соединений нефтей, также как и РОВ, концентрируется во фракциях Φ_2 . При этом в нефтях их доля выше (в среднем 84,8 % отн.), чем в РОВ (в среднем 76,4 % отн.). В то же время относительное содержание неэкранированных по азоту слабых оснований, элюирующихся во фракции Φ_3 , в нефтях ниже (в среднем 15,2 % отн.), чем в РОВ (в среднем 23,6 % отн.).

Представительные по содержанию слабых оснований фракции Φ_2 РОВ и нефтей дополнительно разделяли на силикагеле, модифицированном соляной кислотой, с целью получения продуктов, содержащих только слабоосновные соединения азота. В результате были получены фракции только слабых оснований ($\Phi_{2.1}$) и фракции, представленные смесью близких по свойствам сильных и слабых оснований ($\Phi_{2.2}$). Такой характер разделения подтверждает литературные данные об амфотерном характере слабоосновных соединений азота и свидетельствует о присутствии в составе слабых оснований исследуемых образцов компонентов, проявляющих кислые и основные свойства. Следовательно, во фракциях $\Phi_{2.1}$ концентрируются «кислые», во фракциях $\Phi_{2.2}$ – «основные» слабые основания.

В РОВ количество слабых оснований, проявляющих кислые свойства, изменяется от 54,3 до 69,5 % мас. и составляет в среднем 59,1 % мас. В нефтях выход фракций $\Phi_{2.1}$ колеблется в пределах 47,4–55,5 % мас. и составляет в среднем 50,1 % мас. На примере фракций, полученных для нефти и РОВ Федюшкинской площади, показано, что доля «кислых» слабых оснований в нефти ниже (52,4 % отн.), чем в РОВ (60,6 % отн.).

По данным качественной ИК-спектроскопии «кислые» слабые основания фракций $\Phi_{2.1}$ всех исследованных образцов представлены амидами (комплекс полос поглощения C=O-группы при 1680, 1660, 1640 и N-H-группы – при 3350 см^{-1}), ассоциированными гетероциклическими ароматическими кислотами (поглощение C=O-группы при 1700 и OH-группы при 3200 см^{-1}) и азотсерусодержащими соединениями типа тиахинолонов (поглощение C=S при 1117 см^{-1}).

Таким образом, геологическая приуроченность вмещающих пород, тип и степень термической зрелости ОБ практически не влияют на выход низкомолекулярных азотистых оснований из РОВ, соотношение в их составе сильно- и слабоосновных компонентов и качественный состав выделенных соединений.

Из результатов сопоставительного анализа следует, что количественное содержание низкомолекулярных азотистых оснований в РОВ существенно выше, чем в нефтях соответствующих площадей. В составе азотистых оснований РОВ, по сравнению с нефтями, выше доля слабых оснований. Качественный состав низкомолекулярных оснований РОВ и нефтей сходен, однако в составе сильно- и слабоосновных соединений нефтей повышена доля экранированных, а в составе низкомолекулярных оснований РОВ – малоэкранированных структур.

Глава 5. Структурно-групповой и индивидуальный состав низкомолекулярных азотистых соединений нефтей и рассеянного органического вещества пород верхней юры Западной Сибири

Для характеристики группового состава низкомолекулярных АС РОВ и нефтей использовали метод масс-спектрометрии. Анализировали хроматографические фракции Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 и $\Phi_{2.1}$

По совокупности данных, полученных для продуктов Φ_1 – Φ_3 , АС всех изученных образцов представлены одинаковым набором соединений, состав которых выражается эмпирической формулой $C_nH_{2n-z}X$, где $X = N, NS, NO$ и NO_2 , а z – степень водородной ненасыщенности. Соединения типа $C_nH_{2n-z}N$ и $C_nH_{2n-z}NS$ отражают состав сильных оснований, соединения типа $C_nH_{2n-z}NO$ – слабых оснований. Азотсодержащие компоненты с общей формулой $C_nH_{2n-z}NO_2$, могут проявлять как сильно-, так и слабоосновные свойства. В нефтях доминируют основания типа $C_nH_{2n-z}N$ (34,8–37,0, в среднем 35,9 % отн.), в РОВ – основания типа $C_nH_{2n-z}NO$ (38,7–40,3, в среднем 39,4 % отн.).

Сильные основания и РОВ, и нефтей представлены алкил- и нафтенопроизводными хинолина, бензо-, дибензохинолина, азапирена, бензотиазола, тиофено- и бензотиофенохинолинов. Преобладающими типами соединений в нефтях являются бензохинолины (11,1–11,9, в среднем 11,6 % отн.) и бензотиофенохинолины (8,5–9,5, в среднем 9,0 % отн.), в РОВ – бензохинолины (9,0–10,6, в среднем 9,6 % отн.) и бензотиазолы (9,9–11,8, в среднем 10,8 % отн.). Максимум в распределении азааренов во всех случаях приходится на мононафтенопроизводные ($z = 19$), максимум в распределении гибридных структур – на алкилпроизводные ($z = 21$ и 9 соответственно).

Среди слабоосновных компонентов идентифицированы производные циклических амидов типа пиридонов и их гидрированных аналогов – лактамов. Во всех образцах преобладают гетероциклические ароматические амиды с максимальным содержанием бензохинолонов. В нефтях на их долю приходится 6,0–7,0, в среднем 6,5 % отн., в РОВ – 12,0–13,9, в среднем 12,9 % отн. В изобарных сериях этого ряда, как для нефтей, так и для РОВ преобладают алкилпроизводные ($z = 17$). Большую часть лактамов составляют соединения с протонодефицитностью, равной 15 (в нефтях 2,6–3,0, в среднем 2,7 % отн., в РОВ – 4,6–6,9, в среднем 5,4 % отн.).

В составе соединений с общей формулой $C_nH_{2n-z}NO_2$ установлено присутствие только гетероциклических ароматических кислот, количество которых изменяется в пределах 21,9–22,6 и 16,6–17,9, в среднем 22,3 и 17,0 % отн. для нефтей и РОВ соответственно. Азотсодержащие кислоты исследованных образцов содержат в своей структуре хинолиновое, бензохинолиновое и дибензохинолиновое ядро. В нефтях преобладают хинолинкарбоновые кислоты (10,2–10,8, в

среднем 10,5 % отн.), для образцов РОВ характерно повышенное содержание бензохиолинкарбоновых кислот (7,3–8,6, в среднем 7,7 % отн.). В обоих случаях максимум в распределении азотсодержащих кислот приходится на алкилированные структуры ($z = 13$ и 19 соответственно).

Хроматографически подвижные сильные основания и РОВ, и нефтей представлены, главным образом, алкил- и нафтенопроизводными хинолина и бензохинолина, сильноосновные компоненты с меньшей хроматографической подвижностью – алкил- и нафтенопроизводными бензотиазола и бензотиофенохинолина.

В составе хроматографически подвижных слабых оснований преобладают гетероциклические ароматические амиды, представленные алкил- и нафтенопроизводными хинолонов, бензо-, дибензо- и трибензохинолонов. Среди соединений с пониженной хроматографической подвижностью практически в равных количествах присутствуют амиды и их гидрированные аналоги (лактамы).

Масс-спектрометрический анализ фракций $\Phi_{2.1}$ показал, что большую часть слабых оснований, проявляющих кислые свойства, и в нефтях, и в РОВ, составляют бензохинолоны (в среднем 22,1 и 19,9 % отн. соответственно), тиахинолоны (в среднем 18,7 и 19,1 % отн. соответственно), бензохиолинкарбоновые кислоты (в среднем 11,7 и 11,8 % отн. соответственно) и лактамы с протонодефицитностью, равной 11 (в среднем 7,8 и 9,5 % отн. соответственно). Максимум в распределении первых трех типов соединений приходится на алкилзамещенные структуры.

ХМС-исследование фракций Φ_1 позволило установить, что

алкилхинолины в нефтях представлены гомологами C_4 – C_9 , в РОВ – C_4 – C_7 . Максимум в их распределении во всех случаях приходится на C_6 -хинолины. В составе алкилхинолинов нефтей и РОВ присутствуют 2- и 8-этилдиметилхинолины (m/z 185), 2,4-диметил-8-изопропилхинолин, 2-этилтриметилхинолин (m/z 199), этилтетраметилхинолин, 2,3,4-триметил-8-изопропилхинолин (m/z 213), 8-изопропилтетраметилхинолин (m/z 227).

алкилбензохинолины в нефтях представлены гомологами C_1 – C_6 , в РОВ – C_1 – C_5 , с максимальным содержанием C_3 -бензохинолинов. Из сравнения с литературными данными следует, что в составе C_1 – C_3 -бензохинолинов всех исследованных образцов присутствуют структуры только с метильными заместителями, среди которых идентифицированы 2-метилбензо(h)хинолин (m/z 193), 2,4- и 2,3-диметилбензо(h)хинолины (m/z 207), 2,4,6-триметилбензо(h)хинолин (m/z 221). Доминирует 2,4-диметилбензо(h)хинолин. C_4 -бензохинолины (m/z 235) представлены как полностью метилированными структурами, так и структурами, содержащими этильный заместитель в положении, удаленном от атома азота. Для C_5 -бензохинолинов (m/z 249) характер и положение заместителей не установлены.

мононафтенобензохинолины в нефтях и РОВ представлены первым членом ряда и гомологами C_1 – C_2 . Максимальным содержанием характеризуются C_1 -мононафтенобензохинолины (m/z 247). Алкилзамещенные структуры содержат, предположительно, только метильные заместители.

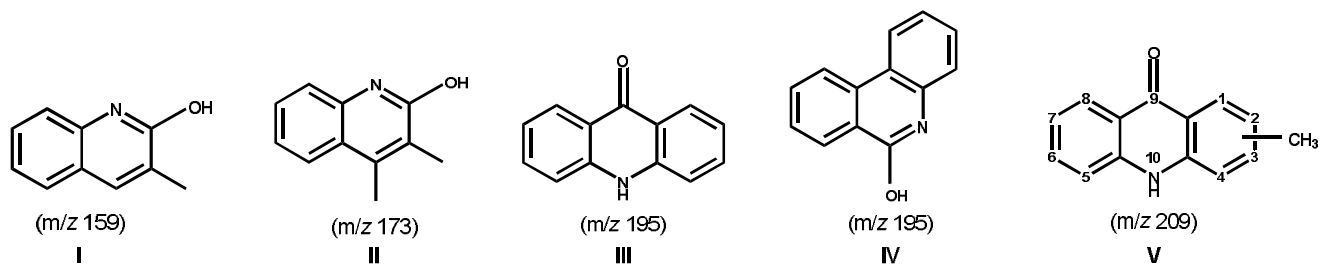
Кроме того, в составе хроматографически подвижных сильных оснований нефтей и РОВ установлено присутствие C_3 – C_4 -азапиренов (m/z 245–259), C_1 – C_2 -дibenзохинолинов (m/z 243–257), C_2 – C_4 -тиофенохинолинов (m/z 213–241), C_2 – C_3 -бензотиофенохинолинов (m/z 263–277). Заместители в азапиренах представлены метильными и этильными группами, в дibenзохинолинах и тиофенохинолинах – только метильными группами. Для алкилбензотиофенохинолинов структура заместителей не установлена.

На примере образцов РОВ Крапивинской и Болтной площадей выявлена некоторая связь между распределением установленных типов азотистых оснований, условиями накопления ОВ и степенью его термической зрелости. Показано, что образцы ОВ, накопление которого проходило в восстановительных условиях ($Pr/Ph < 2$), характеризуются в среднем более высоким содержанием алкилзамещенных хинолинов, бензохинолинов, азапиренов, тиофенохинолинов, C_1 - и C_2 -бензохинолинов и 2,4- и 2,3-диметилбензо(h)хинолинов, чем образцы, ОВ которых накапливалось в окислительной обстановке ($Pr/Ph > 2$). Для незрелых образцов ОВ наблюдается такое же распределение сильных оснований, как и в образцах с $Pr/Ph < 2$. Для зрелых образцов их распределение аналогично распределению в ОВ с $Pr/Ph > 2$. С увеличением термической зрелости ОВ в составе хроматографически подвижных сильных азотистых оснований несколько возрастает доля мононафтенобензохинолинов, дibenзохинолинов, бензотиофенохинолинов, C_4 - и C_5 -бензохинолинов и 2,4,6-триметилбензо[h]хинолина. Следовательно, термическое преобразование ОВ сопровождается увеличением относительного содержания полициклических и алкилированных структур и термодинамически устойчивых изомеров. Полученные данные могут служить дополнительным критерием для оценки степени зрелости ОВ.

ХМС-анализ фракций $\Phi_{2.1}$ позволил установить, что в составе слабых оснований нефтей и РОВ, проявляющих кислые свойства, присутствуют АС с общей формулой $C_nH_{2n-2}NO$, которые могут иметь структуру хинолонов и/или гидроксихинолинов, бензохинолонов и/или гидроксibenзохинолинов. Первый тип соединений в нефтях представлен алкилгомологами C_3 – C_6 , в РОВ – C_1 – C_6 . Максимум в их распределении приходится, соответственно, на гомологи C_4 и C_3 . Второй тип соединений в нефтях представлен гомологами C_0 – C_1 , в РОВ – C_0 – C_2 . И в РОВ, и в нефти преобладает голоядерная структура.

Среди таких соединений могут присутствовать 3-метил-2-гидрокси- (I) (рис. 1) и 3,4-диметил-2-гидроксихинолины (II), 9(10H)-акридинон (III) и/или 6-гидроксифенантридин (IV)

(рис. 2), а также метилзамещенные акридины (V), в которых метильная группа находится в положениях 1, 2, 4 и 10.



Анализ полученных данных показывает, что тип геологической структуры, условия накопления и степень термической зрелости ОБ не оказывают существенного влияния на структурно-групповой состав низкомолекулярных азотистых оснований РОВ и распределение их отдельных типов. Во всех образцах преобладают слабые основания типа $C_nH_{2n-z}NO$. Более заметно влияние этих факторов проявляется на индивидуальном составе сильных оснований. Так, окислительные условия накопления исходного ОБ и увеличение степени его термической зрелости приводят к накоплению полициклических, алкилированных и термодинамически устойчивых структур.

Нефти имеют сходный с РОВ структурно-групповой и индивидуальный состав низкомолекулярных азотистых оснований. Особенностью нефтяных образцов является преобладание сильных оснований типа $C_nH_{2n-z}N$ и повышенная доля изомеров с более развитым алкильным замещением.

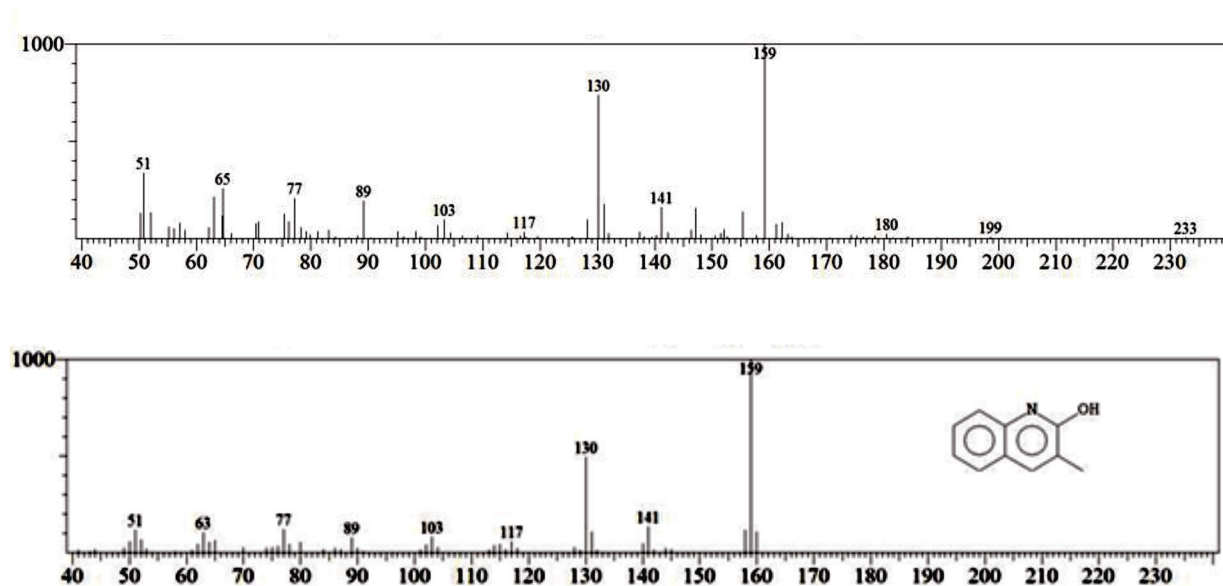


Рисунок 1 – Масс-спектры, доказывающие наличие 3-метил-2-гидроксихинолина в составе слабых оснований РОВ

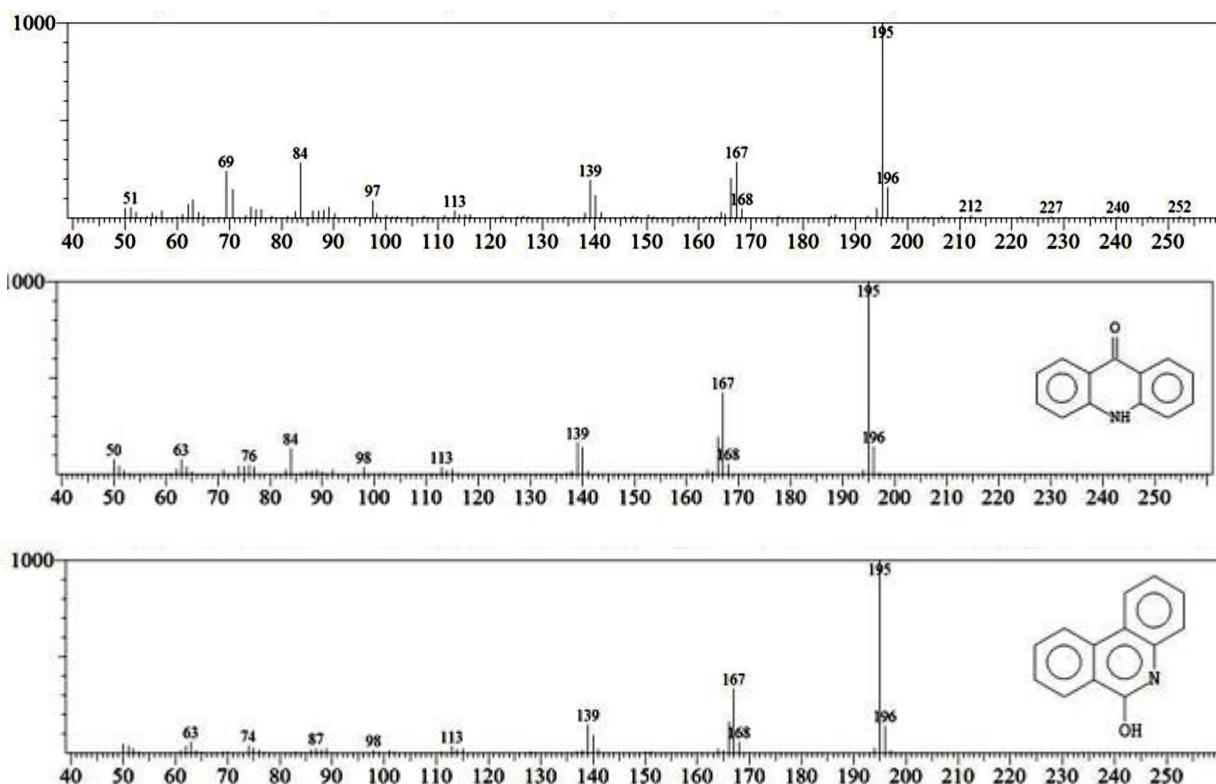


Рисунок 2 – Масс-спектры, доказывающие наличие 9(10H) акридинона и/ или 6-гидроксифенантридина в составе слабых оснований РОВ

Выводы

1. Впервые показано, что суммарное содержание АС в РОВ пород верхней юры Западной Сибири колеблется в широких пределах и практически не зависит от условий накопления исходного ОВ. При этом в ОВ, накопление которого проходило в окислительной обстановке ($Pt/Ph > 2$), выше доля оснований, чем в ОВ, накопление которого проходило в восстановительной обстановке ($Pt/Ph < 2$). При переходе от незрелых к умеренно зрелым образцам наблюдается некоторое увеличение в РОВ суммарного содержания АС, которое снижается при дальнейшем увеличении термической зрелости ОВ. С увеличением зрелости ОВ в составе АС увеличивается доля основных компонентов. В образцах РОВ, залегающих в пределах положительных геологических структур, концентрация АС выше, чем в образцах, приуроченных к отрицательным геологическим структурам. Однако, доля основного азота в образцах из отрицательных геологических структур несколько выше, чем в образцах из положительных геологических структур. В нефтях содержание всех типов АС существенно ниже, чем в РОВ. Для нефтяных образцов наблюдается обратная связь между относительным содержанием оснований и величиной отношения Pt/Ph , а также геологической приуроченностью залежей.
2. Впервые установлено, что количество низкомолекулярных АС в РОВ пород верхней юры Западной Сибири существенно выше, чем в нефтях соответствующих площадей. И в

нефтях, и в РОВ они представлены одинаковым набором сильных и слабых оснований, в составе которых присутствуют алкил- и нафтенопроизводные хинолина, бензо- и дибензохинолина, азапирена, бензотиазола, тиофено- и бензотиофенохинолина, циклических амидов типа пиридола, их гидрированных аналогов – лактамов, хинолин-, бензохинолин- и дибензохинолинкарбоновых кислот. Среди низкомолекулярных АС нефтей преобладают сильные основания типа $C_nH_{2n-z}N$, среди низкомолекулярных азотистых соединений РОВ – слабые основания типа $C_nH_{2n-z}NO$. Особенностью азотистых оснований РОВ является повышенное содержание малоэкранированных структур.

3. Впервые в составе сильных оснований ОБ пород идентифицированы 2- и 8-этилдиметилхинолины, 2,4-диметил-8-изопропилхинолин, 2-этилтриметилхинолин, этилтетраметилхинолин, 2,3,4-триметил-8-изопропилхинолин, 8-изопропилтетраметилхинолин, 2-метилбензо(н)хинолин, 2,4- и 2,3-диметилбензо(н)хинолины, 2,4,6-триметилбензо(н)хинолин.
4. Впервые показано, что образцы ОБ, накопление которого проходило в восстановительных условиях ($Pr/Ph < 2$), характеризуются в среднем более высоким содержанием алкилзамещенных хинолинов, бензохинолинов, азапиренов, тиофенохинолинов, C_1 - и C_2 -бензохинолинов и 2,4- и 2,3-диметилбензо(н)хинолинов, чем образцы, ОБ которых накапливалось в окислительной обстановке ($Pr/Ph > 2$). Для незрелых образцов ОБ наблюдается такое же распределение сильных оснований, как и в образцах с $Pr/Ph < 2$. Для зрелых образцов их распределение аналогично распределению в ОБ с $Pr/Ph > 2$.
5. Слабые основания нефтей и РОВ представлены соединениями, проявляющими как кислые, так и основные свойства. В составе «кислых» слабых оснований всех исследованных образцов установлены алкил- и нафтенопроизводные хинолонов, бензо- и дибензохинолонов, их гидрированных аналогов – лактамов, хинолин-, бензо- и дибензохинолинкарбоновых кислот, тиапиридонов и тиахинолонов. Основную массу составляют гетероциклические ароматические амиды.
6. Впервые показано, что слабые основания РОВ могут иметь структуру 3-метил-2-гидрокси- и 3,4-диметил-2-гидроксихинолинов, 9(10Н)-акридинона и/или 6-гидроксибенантридина, метилакридинона, в котором метильная группа находится в положениях 1, 2, 4, 10. Впервые присутствие акридинонов и гидроксифенантридина установлено также в нефтях верхней юры Западной Сибири.
7. Геолого-геохимические условия залегания исследованных образцов не влияют на распределение низкомолекулярных АС в РОВ пород, а также их качественный состав. Следовательно, можно полагать, что основным фактором, определяющим установленные различия между АС нефтей и РОВ, являются процессы миграции.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Яновская С.С. Азот в рассеянном органическом веществе и нефтях верхней юры Западной Сибири / С.С. Яновская, Т.А. Сагаченко, А.В. Шикалин, О.В. Серебренникова // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т.309. – №1. – С. 40–46.
2. Яновская С.С. Слабоосновные соединения азота в нефтях и органическом веществе верхнеюрских отложений Западной Сибири / С.С. Яновская, Т.А. Сагаченко // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 132–136.
3. Яновская С.С. Низкомолекулярные азотистые соединения в нефтях и органическом веществе пород верхней юры Западной Сибири / С.С. Яновская, Т.А. Сагаченко // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т.315. – № 3. – С. 97–101.
4. Яновская С.С. Распределение и состав азотистых соединений в органическом веществе пород верхней юры Западной Сибири / С.С. Яновская, Т.А. Сагаченко, П.Б. Кадычагов // Известия ВУЗов. Нефть и газ. – 2009. – № 3. – С. 88–95.
5. Яновская С.С. Распределение низкомолекулярных азотистых соединений в нефтях и органическом веществе пород верхней юры Западной Сибири / С.С. Яновская, Т.А. Сагаченко // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. – № 5. – С. 374–379.
6. Яновская С.С. Индивидуальный состав низкомолекулярных азотистых оснований в нефтях и органическом веществе пород верхней юры Западной Сибири / С.С. Яновская, Т.А. Сагаченко // Материалы VII Межд. конф. «Химия нефти и газа». – Томск, 2009. – С. 106–109.
7. Патент на изобретение № 2257398, МКИ С 10 G 17/06. Способ выделения азотистых оснований из углеводородных смесей / С.С. Яновская, Т.А. Сагаченко (РФ). – № заявки 2004111341; заявл. 2004.04.13; опубл. 2005.07.27, Бюл. № 21.

Автор выражает глубокую благодарность д-ру Н. Wilkes (Геохимический центр, Германия) за помощь в проведении аналитических исследований, д-ру хим. наук, профессору Серебренниковой О.В. (ИХН СО РАН) за консультации, замечания и ценные советы, а также коллективу лаборатории гетероорганических соединений нефти за помощь и поддержку при выполнении данной работы.