

ТЕОРИЯ НАФТИДОГЕНЕЗА. ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

УДК 550.4:552.57/58 (571.1)

ГЕОХИМИЯ, СОСТАВ И СТРУКТУРА ПРОТОАСФАЛЬТЕНОВ
В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ СОВРЕМЕННЫХ ОЗЕРНЫХ ОСАДКОВ

Л.С. Борисова

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Комплексом физических и физико-химических методов (элементный и рентгеноструктурный анализы, ИК-, ЯМР-спектроскопия, ЭПР, пиролиз Rock-Eval, электронная микроскопия) изучены асфальтены и асфальтогеновые кислоты органического вещества (ОВ) озерных осадков Новосибирской и Томской областей Западной Сибири.

Показано, что асфальтогеновые компоненты ОВ на диагенетической стадии по сравнению с асфальтенами ранних стадий катагенеза характеризуются высоким содержанием водорода и гетероатомов, низкой степенью ароматичности, невысокой концентрацией парамагнитных центров, высоким содержанием углерода в длинных парафиновых цепях и кислородсодержащих группах, наличием сверхтонкой структуры меди и отсутствием четырехвалентного ванадия.

В осадках образуются еще не собственно асфальтены, а лишь их предшественники — протоасфальтены — соединения менее конденсированные, с более рыхлой структурой, не имеющие графитоподобную организацию, но обладающие высоким нефтегенерационным потенциалом.

В диагенезе протоасфальтены представляют собой несформировавшиеся блоки протокерогена.

Протоасфальтены, современные озерные осадки, озерные осадки, физико-химические методы, органическая геохимия, Западная Сибирь.

GEOCHEMISTRY, COMPOSITION, AND STRUCTURE OF PROTOASPHALTENES
IN ORGANIC MATTER OF RECENT LACUSTRINE SEDIMENTS

L.S. Borisova

Asphaltenes and asphaltene acids of organic matter (OM) of lacustrine sediments in the Novosibirsk and Tomsk Regions of West Siberia have been investigated by physical and physicochemical methods (elemental and X-ray diffraction analyses, IR, NMR, and EPR spectroscopy, Rock-Eval pyrolysis, and electron microscopy). Compared with asphaltenes of dispersed OM at the early catagenesis stages, asphaltenes of OM at the diagenesis stage have a high number of hydrogen atoms and heteroatoms, a low degree of aromaticity, a low concentration of paramagnetic centers, a large number of carbon atoms in the long paraffin chains and oxygen-containing groups. Tetravalent vanadium is absent from asphaltenes of recent lacustrine sediments, and only complex compounds of copper have been identified. The sediments contain not asphaltenes but their precursors, protoasphaltenes. These are less condensed compounds with a looser nongraphite structure but a rather high petroleum potential. At the diagenesis stage, protoasphaltenes are immature protokerogen blocks.

Protoasphaltenes, recent lacustrine sediments, physicochemical methods, organic geochemistry, West Siberia

Геохимические исследования состава и структуры асфальтенов современных осадков немногочисленны [Castex, 1977; Чернова, Шишенина, 1979; Галимов, Кодина, 1982; Данилова и др., 1983], хотя в 50—80-х годах прошлого столетия многие исследователи (Н.Б. Вассоевич, В.С. Веселовский, А.Э. Конторович, Е.А. Романкевич, Б. Тиссо, В.А. Успенский, Я. Хант и другие) уделяли внимание вопросам механизма и направленности изменения в диагенезе органического вещества (ОВ) в целом. В последние годы появились работы [Рогозина, 2012; и др.], в которых о процессах преобразования ОВ современных озерных осадков судят по результатам лабораторного моделирования в анаэробных условиях. Образо-

Таблица 1.

Донные осадки озер юга Западной Сибири

Зона отбора	Место отбора	Глубина от поверхности, м	Краткое описание
Степная	Алтайский край, оз. Топольное в 200 м от берега	С поверхности	Сапропель серо-коричневый
	Алтайский край, оз. Безымянное (к востоку от оз. Большой Ажбулат)	0—0.05	Красноватый осадок, пахнет H ₂ S
		0.1—0.15	Осадок черный, вязкий
	Алтайский край, оз. Большой Ажбулат (200 м от берега)	С поверхности	Красноватый осадок, поваренная соль
		»	Осадок красный
	Алтайский край, оз. Большой Ажбулат (проба рапы)	0.15	Осадок черно-белого цвета
	НСО, оз. Чебаклы, к юго-западу от оз. Чаны	С поверхности	Сапропель
		»	Верхний слой осадка с водорослями и слизью
0.1		Осадок с черным песчаником, пахнет H ₂ S	
0.3		Сапропель	
НСО Каргатский район оз. Канкуль	С поверхности	Черный ил с запахом H ₂ S	
Лесостепная	НСО, Колыванский район, оз. Минзелинское	0.2	Осадок темный
		0.5—0.6	Осадок темно-серый, мыльный
Таяжная	Томская область, оз. Тараскуль	С поверхности	Сапропель черный, грязеобразный
	НСО, Убинский район, оз. Убинское	0.1—0.15	Осадок с глиной голубовато-серого цвета
		С поверхности	Донный осадок, рыхлый слизистый

ванию углеводородов на ранних стадиях преобразования ОВ за счет смолисто-асфальтеновых компонентов огромное значение придавала в своих работах О.К. Баженова [Баженова, 1990; и др.].

Настоящая работа продолжает цикл изучения гетероциклических соединений битумоидов рассеянного органического вещества (РОВ) Западной Сибири [Конторович, Борисова, 1989а, б, 1994; Борисова, 2012; и др.] и ставит своей целью выявить особенности состава и структуры асфальтеновых компонентов битумоидов ОВ на стадии их зарождения в диагенезе. Асфальтеновые компоненты РОВ ископаемых осадков обычно представлены высокомолекулярными гетероатомными составляющими, в диагенезе же в осадках образуются сополимеры типа асфальтенов или асфальтеноподобных соединений, и, как будет показано ниже, эти нерастворимые в петролейном эфире компоненты ОВ современных осадков по своему составу и структуре существенно отличаются от асфальтенов ископаемых осадков. Мы их назвали протоасфальтенами.

Объектами исследования в работе были асфальтены и асфальтогеновые кислоты ОВ озерных осадков Западной Сибири. Материалом изучения послужила коллекция, состоящая из 17 образцов вод и донных осадков. Пробы сапропелей отбирали из озер Кулундинской солеродной зоны (Топольное, Безымянное, Ажбулат, Чебаклы, Чаны, Канкуль, Минзелинское, Тараскуль, Убинское, Негунаевское — озера Алтайского края, Томской и Новосибирской (НСО) областей) (табл. 1)*.

Выделение битумоидов донных осадков, асфальтенов и асфальтогеновых кислот проводилось по схемам, принятым в ИНГГ СО РАН и в СНИИГГиМСе [Современные методы..., 1973; Конторович и др., 1976]. Состав и структура асфальтеновых компонентов (АК) исследовались комплексом физических и физико-химических методов: элементный и рентгеноструктурный анализы, инфракрасная спектроскопия (ИК), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), пиролиз Rock-Eval, электронная микроскопия.

Озерные осадки представлены алевритопесчаными, песчано-алевритовыми илами и сапропелями. Геохимическая обстановка накопления и начального преобразования ОВ накладывает свой отпечаток в первую очередь на содержание и в некоторой степени на состав и структуру асфальтенов. При рассмотрении результатов исследования по зонам отбора выявлено, что в озерах степной зоны содержание асфальтенов в среднем на битумоид ниже, чем в озерах таяжной и лесостепной, где выше и $C_{орг}$ (в сред-

* Автор благодарен П.Н. Соколову за предоставление коллекции образцов донных осадков.

Таблица 2. Содержание полярных фракций и элементный состав асфальтенов сапропелей

Зона отбора	Глубина отбора, м	C _{орг} , %	Бен- зольные смолы	Спирто- бензоль- ные смолы	Асфаль- тены	Асфаль- тогеновые кислоты	Элементный состав асфальтеновых компонентов, %			
							С	Н	О	N+O+S
Степная	С поверхности	0.7	12.5	46.5	5.7	26.3	70.6	10.6	16.5	18.8
	0.1—0.3		16.4	32.5	16.3	25.5	73.1	12.1	12.7	14.8
Лесостепная	0.5—0.6	8.5	17.4	22.4	42.3	13.8	79.7	13.3	5.5	7.0
Тажная	С поверхности	5.9	14.6	33.9	15.5	32.7	77.3	12.9	8.0	9.8

нем 7.18 против 0.71 %) (табл. 2). На стадии диагенеза накопление смолисто-асфальтовых компонентов также тесно связано с составом осадка и глубиной отбора проб (окислительно-восстановительной обстановкой захоронения): с увеличением глубины отбора проб количество асфальтенов растет, асфальтогеновых кислот и спиртобензольных смол падает. При этом в асфальтенах увеличивается содержание водорода, а кислорода падает (см. табл. 2).

Средние данные по элементному составу асфальтеновых компонентов битумоидов исследованной коллекции приведены в табл. 3. Асфальтены и асфальтогеновые кислоты сапропелей по сравнению с асфальтовыми компонентами ископаемых осадков ранних стадий катагенеза содержат больше водорода и гетероатомов, беднее углеродом. Соответственно, в них выше значения атомных соотношений $H/C_{ат}$ (1.72—1.92 против 1.00—1.20 для асфальтенов ископаемых осадков), что свидетельствует об их более алифатическом строении.

Исследование асфальтенов битумоидов озерных осадков методом ЯМР-спектроскопии показали, что они имеют относительно низкую степень ароматичности (f_a) (в среднем 0.15) (см. табл. 3) и высокую степень замещения ароматического водорода алифатическими заместителями ($K_{зам}$). При этом асфальтогеновые кислоты ОБ изученной коллекции в целом более ароматичны, чем асфальтены, и менее замещены.

С помощью ИК-спектрометрии показано, что ароматические структуры представлены в асфальтенах современных осадков очень слабо (полоса 1600 см^{-1}) (рис. 1) и, как правило, сильно замещены ($650\text{—}910\text{ см}^{-1}$). Полосы поглощения алифатических структур: метиленовых и метильных групп (1460 и 1380 см^{-1}), напротив, значительны. Характерный sdвоенный пик в области поглощения $720\text{—}736\text{ см}^{-1}$ указывает на наличие алифатических цепей с $n > 30$, полоса поглощения $1700\text{—}1720\text{ см}^{-1}$ — на кислородсодержащие группы кислотного характера. Небольшой пик на полосе поглощения 1500 см^{-1} свидетельствует, по-видимому, о наличии солей карбоновых кислот. Перегиб на полосе поглощения 1660 см^{-1} обычно связывают с наличием хиноидных структур [Глебовская, 1971; и др.].

Полоса поглощения с частотой колебаний $1740\text{—}1750\text{ см}^{-1}$, наблюдаемая в ИК-спектрах АК современных осадков, вероятнее всего, отвечает карбонильной группе сложных эфиров стероидных соединений. На некоторых ИК-спектрах асфальтеновых компонентов битумоидов донных осадков идентифицированы эфиры с ароматическим скелетом. В асфальтогеновых кислотах по сравнению с асфальтенами ниже содержание углерода в метиленовых группах и выше содержание групп C=O. Интересно, что изменения в структуре органического вещества можно проследить по ИК-спектрам асфальтенов даже на самых ранних стадиях его захоронения. Так, поглощение при 1540 см^{-1} , характеризующее «амид II» протеинов, используется как показатель присутствия белковых соединений; его изменение показывает динамику нитролитического распада «амида II» [Тиссо, Вельте, 1981].

Таким образом, согласно ИК- и ЯМР-спектроскопии, структура асфальтенов ОБ диагенетической стадии характеризуется низкой степенью ароматичности (в среднем 0.15) по сравнению с асфальтенами ОБ ископаемых осадков (0.5—0.8) [Конторович, Борисова, 1994; Борисова, 2004], высоким содержанием углерода в длинных парафиновых цепях и кислородсодержащих группах. Фракции асфальтенов и

Таблица 3. Особенности состава и структуры асфальтеновых компонентов сапропелей современных озер (средние данные)

Элементный состав, %			ЯМР-спектроскопия		ЭПР-спектроскопия	
С	Н	ΣNSO	f_a	$K_{зам}$	спин/г	V ⁴⁺
$\frac{64\text{—}79}{68}$	$\frac{10\text{—}13}{12}$	$\frac{10\text{—}25}{20}$	$\frac{0.10\text{—}0.20}{0.15}$	$\frac{0.57\text{—}0.65}{0.60}$	10^{15}	Нет

Примечание. Над чертой — разброс значений, под чертой — среднее.

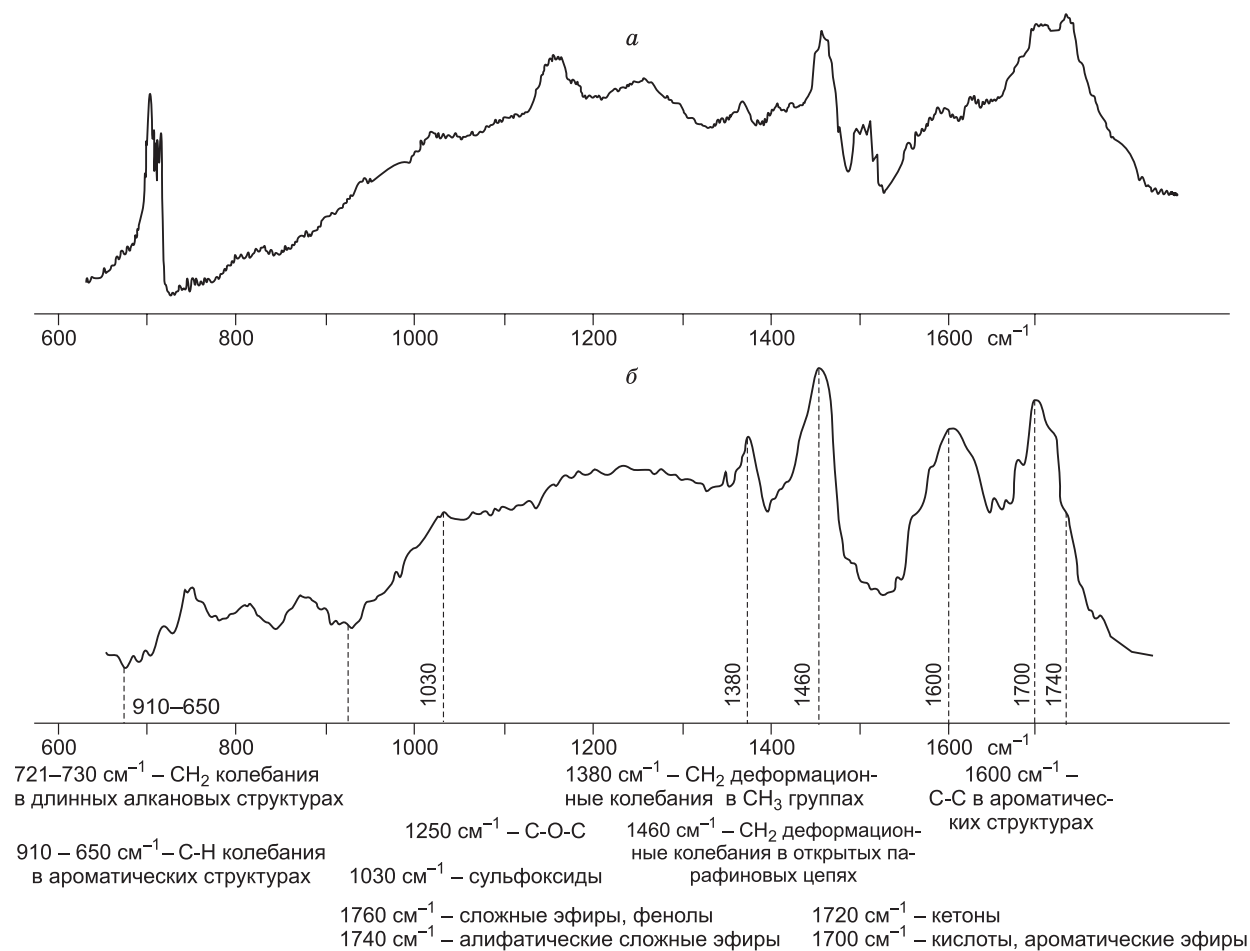


Рис. 1. ИК-спектры асфальтенов:

a — ОВ современных осадков; *б* — ОВ ископаемых осадков.

асфальтогеновых кислот практически идентичны и напоминают по своей структуре алифатические сложные эфиры типа восков и в меньшей степени ароматические сложные эфиры (типа фталатов).

Использование в работе спектроскопии ЭПР позволило установить, что асфальтеновые компоненты современных осадков характеризуются невысокими концентрациями парамагнитных центров (ПМЦ) (10^{15} спин/г) (см. табл. 3) по сравнению с асфальтенами РОВ ранних стадий катагенеза (10^{18} спин/г) [Конторович, Борисова, 1994]. Асфальтогеновые кислоты имеют несколько большую (но того же порядка) концентрацию ПМЦ, чем асфальтены. Ширина углеродного сигнала асфальтогеновых кислот и

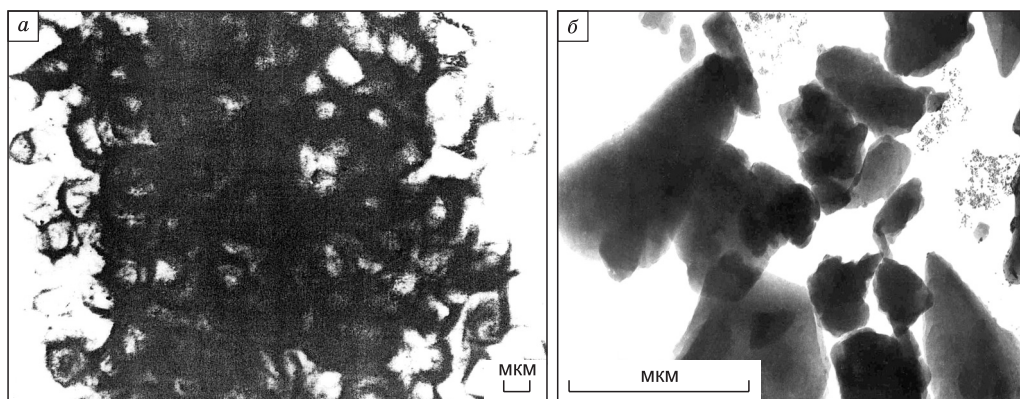


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры асфальтенов:

a — на диагенетической стадии (неупорядочное строение); *б* — ископаемых осадков (графитоподобное строение).

асфальтенов составляет 0.6—0.8 мТл, тогда как у асфальтеновых компонентов ископаемых осадков — 0.5—0.6 мТл. Кроме того, в спектрах ЭПР изученных асфальтенов и асфальтогеновых кислот современных осадков обнаружены комплексы меди. Судя по числу линий сверхтонкой структуры, можно предполагать, что медь связана с четырьмя атомами азота. Сигнал четырехвалентного ванадия (V^{4+}) в асфальтенах современных осадков не обнаружен [Борисова и др., 1991]. Результаты спектроскопии в видимой области подтверждают присутствие в АК современных осадков медных порфиринов. М.М. Губиной [1999] в них были выявлены хлорины, а в единичных образцах — никелевые порфирины; VO-порфирины не установлены.

По данным рентгеноструктурного анализа, асфальтеновые компоненты современных осадков не имеют кристаллоподобной организации (нет четко выраженных упорядоченных гексагональных структур), они представлены аморфной массой. Это подтверждается и данными электронной микроскопии: на рис. 2, а наблюдается волокнисто-комковатая структура — начало зарождения асфальтеновых структур в диагенезе, а асфальтены ископаемых осадков под увеличением в $20\ 000\times$ имеют пластинчатую структуру, подобную графитовой (см. рис. 2, б).

Собственно, в диагенезе протоасфальтены представляют собой несформировавшиеся блоки протокерогена.

ВЫВОДЫ

Таким образом, основными структурными единицами асфальтеновых компонентов современных озерных осадков являются алифатические цепи, алифатические сложные эфиры и кислоты, ароматические структуры представлены бензольными кольцами и в лучшем случае нафталиновыми ядрами. Асфальтены характеризуются высоким содержанием водорода и гетероэлементов, низкой степенью ароматичности, невысокими значениями парамагнитных центров. В них отсутствуют VO-порфирины, обнаружены лишь хлорины и в отдельных пробах Cu- и Ni-порфирины.

В диагенезе образуются еще не собственно асфальтены, а лишь их предшественники — протоасфальтены — соединения с рыхлой структурой, но с высоким генерационным потенциалом (40—60 %).

Химическая и надмолекулярная структуры протоасфальтенов предопределены составом исходной липидно-липоидной фракции живого вещества. Различия в составе асфальтенов контролируются не только особенностями биохимии липидных комплексов исходного живого вещества, но и средой в осадках в диагенезе.

Протоасфальтены формируются непосредственно в диагенезе, а потом в результате катагенетических преобразований превращаются в асфальтены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Баженова О.К. Образование нефти на небольших глубинах // Геология нефти и газа, 1990, № 7, с. 2—7.

Борисова Л.С. Гетероциклические компоненты рассеянного органического вещества и нефтей Западной Сибири // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (7), с. 884—894.

Борисова Л.С. Введение в геохимию высокомолекулярных компонентов нефти. Новосибирск, Изд-во Новосиб. ун-та, 2012, 90 с.

Борисова Л.С., Гладкий Ю.Г., Губина М.М. Металлокомплексы высокомолекулярных соединений современных и ископаемых осадков // Современные методы определения металлов в нефтях, битумах и продуктах их переработки. Л., Недра, 1991, с. 54—56.

Галимов Э.М., Кодина Л.А. Исследование органического вещества и газов в осадочных толщах дна Мирового океана. М., Наука, 1982, 288 с.

Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. Л., Недра, 1971, 140 с.

Губина М.М. Металлокомплексы современных осадков Западно-Сибирской плиты / Органическая геохимия нефтепроизводящих пород Западной Сибири. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 1999, с. 144—146.

Данилова В.П., Конторович А.Э., Матухин Р.Г., Соколов П.Н. Битумоиды вод и донных осадков современных континентальных солеродных водоемов (в связи с нефтегазоносностью карбонатно-эвапоритовых осадочных толщ) // Геохимические и гидрогеологические предпосылки поисков нефти и газа в Сибири. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1983, с. 87—102.

Конторович А.Э., Борисова Л.С. Асфальтены аквагенного рассеянного органического вещества Западной Сибири // Геология и геофизика, 1989а, (3), с. 28—36.

Конторович А.Э., Борисова Л.С. Геохимия асфальтенов рассеянного органического вещества угленосных толщ // Геология и геофизика, 1989б, (5), с. 3—10.

Конторович А.Э., Борисова Л.С. Состав асфальтенов как индикатор типа рассеянного органического вещества // Геохимия, 1994, № 11, с. 1660—1667.

Конторович А.Э., Данилова В.П., Фомичев А.С. Геохимия битумоидов в подземных водах Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1976, вып. 231, с. 3—25.

Рогозина Е.А. Результаты лабораторного моделирования процессов микробиологического преобразования органического вещества современных пресноводных осадков [Электронный ресурс] // Нефтегазовая геология. Теория и практика: электрон. науч. журнал. 2012, т. 7, № 3, с. 1—11. http://www.ngtp.ru/rub/1/47_2012.pdf

Современные методы анализа в органической геохимии / Ред. А.Э. Конторович. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1973, 100 с.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефтей. М., Мир, 1981, 499 с.

Чернова Т.Г., Шишенина Е.П. Геохимические особенности смолисто-асфальтеновых веществ современных осадков // Геохимия, 1979, № 10, с. 1526—1533.

Castex H. Résines et asphaltènes: révolution en fonction des types de matière organique et de leur enfouissement. Institut Français du Pétrole, 1977, Ref. 25169, 21 p.

*Поступила в редакцию
20 июля 2016 г.*