

Е. Б. БОНДАРЬ, С. Я. САЛУСТЕ, М. М. БИТЮКОВ

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ДЛЯ АНАЛИЗА НЕФТЕЙ

В последнее время возрос интерес к горючим сланцам как к нефтематеринским породам [1]. Проведение корреляций между нефтями и органическим веществом (ОВ) сланцев требует изучения состава нефтей и ОВ по единой методике, чтобы обеспечить сравнимость результатов. Основой для надежной генетической корреляции между нефтями и нефтематеринскими породами является их исследование на молекулярном и атомарном (изотопном) уровне [2]. Для изучения ОВ горючих сланцев разработана комплексная схема [3], включающая методику хроматографического разделения и анализа битумоидов и жидких продуктов термической деструкции сланцев [4], которая и была использована в данной работе наряду с другими методами, применяемыми нами для характеристики ОВ горючих сланцев.

Исследованы 44 образца нефтей и конденсатов из верхнеюрских и нижнемеловых отложений Бухаро-Хивинской нефтегазоносной области и из палеоценовых отложений Сурхандарьинской области. Геологическое строение этих областей описано в [5—7]. Образцы нефтей и конденсатов отобраны с глубины от 3707 до 756 м (табл. 1) производственным геологическим объединением «Узбекнефтегазгеология» (главный геолог А. Г. Ибрагимов).

Химический состав верхнеюрских нефтей изучали для выяснения их генетической связи с ОВ верхнеюрских сланцев ходжаипакской свиты, которая залегает в Бухаро-Каршинском регионе в кровле келловей-оксфордской карбонатной формации [8]. Данные о химическом составе нефтей также являются основой для их химической типизации [9, 10].

Методика исследования

Методом препаративной тонкослойной хроматографии (ТСХ) на незакрепленном слое сорбента нефти разделяли на пять фракций: алканы, моноароматические углеводороды (УВ), конденсированные ароматические УВ, слабополярные гетероатомные соединения (смолы) и высокополярные соединения (асфальтены). Пластинка 24×24 см, толщина слоя сорбента (силикагель L, 40—100 мкм) 2 мм, элюент — *n*-гексан, масса пробы 500 мг. ТСХ-фракции и суммарные нефти анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Хром-41» в условиях программирования температуры, газ-носитель — гелий. Колонки: $3,7 \times 3$ мм, 4 % Е-301 на хроматоне N AW HMDS (0,125—0,160 мм) и капиллярная стеклянная $49 \times 0,25$ мм с OV-101 в качестве неподвижной фазы.*

* Экспериментальная часть выполнена при участии И. Ф. Бляхиной.

Список исследованных образцов конденсатов и нефтей

Образец	Привязка	Горизонт испытания	Характерис- тика
1	Скв. № 151-э Зеварды (объединение «Узбекгазпром»), инт. 1701—1686 м	K ₁ XII	Конденсат
2	№ 1-э, 6-э и 7-э (сумма) Янгиказган («Узбекгазпром»)	K ₁ XII—XIV	„
3	№ 118 Учкыр («Узбекгазпром»)	K ₁ XIV	„
4	№ 3-р Яккасарай, 3324—3314 м	K ₁ XIII	Нефть
5	№ 18-р Умид, 2608—2607 м	J ₃ XV	„
6	№ 14-р Юж. Кемачи, 2341—2338 м	То же	„
7	№ 11-р Марковское, 2711—2710 м	„	„
8	№ 1-р Матонат, 2185—2172 м	„	„
9	№ 2-п Капали, 3168—3162 м	„	„
10	№ 60-э Щурчи («Узбекгазпром»), 769—761 и 759—756 м (сумма)	J ₃ XV—XVI	„
11	№ 22-э Акджар («Узбекгазпром»), 789—784 м	J ₃ XV	„
12	№ 2-р Сев. Шуртан, 3707—3704 м	То же	„
13	№ 2-п Зап. Култак, глуб. 3090 м	J ₃	„
14	№ 2-р Сев. Кушаб, 2686—2676 м	J ₃ XV	„
15	№ 1-р Илим, 3152—3140 м	То же	„
16	№ 1-п Гузар, 2956—2943 м	„	„
17	№ 1-п Тагманская, 2770—2766 м	J ₃	„
18	№ 1-р Расылжудук, 2401—2391 м	J ₁₊₂	„
19	Месторождение Хаудаг	P ₁	Высоковязкая нефть
20	Месторождение Учкызыл	„	То же
21	„ Ляльмикар	„	„
22	„ Кокайты	„	„
25	№ 1-р Крукская, 2380—2375 м	J ₃ XV	Нефть
26	Месторождение Коштар	P ₁	Высоковязкая нефть
27	№ 43-э Амударья, открытый ствол	„	То же
29	№ 1-р Сев. Уртабулак (опробование ИГП), 2483—2464 м	J ₃	Нефть
30	№ 2-р Кокдумалак, 2906—2899 м	J ₃ XV	Конденсат
31	№ 209-э Газли, 890—884 м (отбор 13.05.85)	K ₁ XI	„
32	№ 1-э Караулбазар, 1060—1052 м	K ₁ XIII	Нефть
33	№ 395-э Газли («Узбекгазпром»)	То же	„
36	№ 12-р Алан, 2983—2970 м	J ₃ XV-HP	Конденсат
37	№ 2-р Арабхана, 2520—2514 м	То же	„
47	№ 4-р Сев. Нишан, 3242—3227 м	J ₃ XV	„
50	№ 6-р Зафар, глуб. 3250 м	То же	Нефть
51a	№ 2-р Бузахур, 3200—3189 м	„	Конденсат
54	№ 3-р Джаркудук, 2374—2350 м	J ₃ XV-HP	„
57	№ 1-р Зап. Крук, 2394—2387 м	То же	„
59	№ 1-р Мангит, глуб. 3529 м	J ₃ XV	Нефть
69	№ 1 Чегара, 2634—2624 м	То же	Вязкая нефть
71	№ 2-р Юж. Тандырча, 2860—2850 м	J ₃ XV-р	Конденсат
75	№ 1 Давали, 2569—2338 м (при исп. ИГП)	Ходжаипакская свита	Нефть
80	№ 9-р Гирсан, 3548—3536 м	J ₃ XV	Конденсат
83	№ 1-р Муллахол, глуб. 1126,4 м	K ₁ XII	Нефть
85	№ 11-э Миршади, 1282—1270 м	P ₁	Высоковязкая нефть

ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Спекорд 75 IR», спектры рассчитывали по внутреннему стандарту — полосе поглощения при 1480 см^{-1} [11]. ^1H ЯМР-спектры снимали на спектрометре «Тесла БС 478», распределение протонов по структурным элементам проводили по методике, описанной в [12, 13]. Элементный состав определяли на автоматическом анализаторе «Хьюлетт Паккард 185 СNH». Изотопный состав углерода измеряли на масс-спектрометре «Финниган МАТ Дельта Е».

Определены следующие характеристики нефтей: плотность, показатель преломления, содержание общей серы. По хроматограммам алкановых ТСХ-фракций нефтей рассчитаны геохимические показатели, используемые для выяснения генезиса нефти и для ее химической типизации [9, 14, 15]:

k — пристан/фитан;

k_i — (пристан + фитан)/($n\text{-C}_{17}$ + $n\text{-C}_{18}$);

i_ϕ — (пристан + фитан)/«нафтенный фон»;

n_ϕ — ($n\text{-C}_{17}$ + $n\text{-C}_{18}$)/«нафтенный фон».

Обсуждение результатов

Полученные результаты сгруппированы в таблицах 2—6, причем во всех таблицах нефти расположены в порядке возрастания плотности и показателя преломления.

В табл. 2, где дается общая характеристика изученных образцов, первые 17 позиций занимают конденсаты и легкие нефти, к числу которых относятся все нижнемеловые нефти, а последние 7 позиций принадлежат высоковязким палеоценовым нефтям Сурхандарьинской области, которые отличаются высоким содержанием серы, а также сравнительно низким значением (меньшим, чем у других нефтей) атомного отношения Н/С.

Судя по данным табл. 3, чем меньше в нефти алканов и больше смол и асфальтенов, тем выше ее плотность. Гетероатомных соединений, как слабо-, так и высокополярных, больше всего в палеоценовых нефтях. Из ароматических соединений моноароматические УВ преобладают в конденсатах — как в меловых, так и в юрских, а конденсированные УВ — в юрских и палеоценовых нефтях.

На основании данных о групповом составе нефтей и конденсатов построена одна из треугольных диаграмм (рис. 1), используемых при химической типизации нефтей [9, 10]. На диаграмме точки, соответствующие разным нефтям, группируются по признаку однотипности группового химического состава последних: конденсаты группируются в левом углу, выше располагаются верхнеюрские нефти, а палеоценовые нефти образуют отдельную группу в правом углу треугольника.

Важнейшей группой углеводородов, определяющей тип нефти, являются алканы, а распределение n -алканов и изопреноидов положено в основу химической типизации нефтей [9]. Уже по хроматограмме суммарной нефти можно определить ее тип. На хроматограммах всех изученных в данной работе нефтей четко проявляются пики n -алканов и изопреноидных алканов, причем пики первых преобладают над пиками вторых. Изопреноидный коэффициент $k_i < 1$ (табл. 4). Выявленные особенности состава и высокое общее содержание алканов позволяют отнести изученные нефти к типу A^1 , а с учетом низкого содержания высокомолекулярных алканов ($> C_{20}$) — к катагенно преобразованному подтипу нефтей [9]. С катагенетической преобразованием нефтей, залегающих на глубине более 800 м (табл. 1),

Характеристика конденсатов и нефтей

Образец	Плотность ρ_{20}^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	S_i^d , %	Элементный состав, (Н/С) _{атомн}			$\delta^{13}C$, ‰
				С	Н		
2	0,706	1,405	—	80,7	15,1	2,25	—23,5
1	0,720	1,407	—	Не опр.	Не опр.	Не опр.	—27,3
57	0,760	1,430	0,8	„	„	„	Не опр.
31	0,773	1,433	—	„	„	„	—24,9
54	0,778	1,441	0,8	„	„	„	Не опр.
3	0,793	1,446	—	80,4	13,3	1,99	—24,7
71	0,796	1,447	1,0	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
51а	0,806	1,455	1,2	„	„	„	„
83	0,811	1,461	2,1	„	„	„	—25,8
47	0,813	1,463	1,9	„	„	„	Не опр.
33	0,821	1,461	0,2	Не опр.	Не опр.	Не опр.	—26,8
5	0,823	1,487	1,4	86,4	13,6	1,88	—27,5
4	0,826	1,467	0,7	86,6	14,2	1,97	Не опр.
80	0,828	1,468	1,0	Не опр.	Не опр.	Не опр.	„
32	0,832	1,470	1,3	68,3	10,1	1,77	„
30	0,847	1,474	1,5	Не опр.	Не опр.	Не опр.	„
36	0,849	1,477	1,2	„	„	„	„
11	0,868	1,491	1,6	84,3	13,0	1,85	„
6	0,870	1,491	2,2	83,8	13,2	1,89	—27,4
7	0,871	1,492	2,2	81,8	12,1	1,78	—27,1
16	0,872	1,487	1,0	82,4	12,9	1,88	Не опр.
10	0,875	1,493	2,1	82,3	12,4	1,81	„
12	0,875	1,494	1,3	82,8	12,5	1,81	„
17	0,883	1,500	1,4	83,9	11,8	1,69	„
18	0,894	1,507	2,2	86,3	12,1	1,68	„
8	0,895	1,507	1,8	85,4	12,3	1,73	„
29	0,896	1,514	2,6	85,6	12,0	1,68	—27,6
14	0,896	1,513	1,5	85,3	12,2	1,72	Не опр.
25	0,897	1,508	2,2	83,4	11,5	1,65	„
75	0,897	1,511	4,7	86,4	12,1	1,68	„
59	0,902	1,517	2,5	87,0	11,8	1,63	„
50	0,903	1,512	2,6	87,7	11,4	1,56	„
15	0,909	1,515	1,8	85,6	12,6	1,77	—27,9
13	0,913	1,517	1,8	87,0	12,5	1,72	Не опр.
38	0,916	1,519	2,8	86,2	11,7	1,63	„
69	0,922	1,524	3,4	87,7	12,3	1,68	„
9	0,932	1,524	2,1	87,2	12,3	1,69	—27,1
26	0,949	Не опр.	5,5	72,5	8,5	1,41	Не опр.
22	0,950	1,535	4,5	81,9	11,2	1,64	„
19	0,951	Не опр.	4,1	83,6	11,1	1,59	—26,2
85	0,956	1,538	5,6	85,3	11,3	1,59	—26,3
20	0,962	1,534	6,1	82,2	11,4	1,66	Не опр.
21	0,964	Не опр.	4,6	83,4	11,1	1,60	—26,1
27	0,988	„	8,4	77,1	10,0	1,56	—25,1

связывают высокое содержание в них алканов [9]. В пределах, характерных для нефтей типа А¹, находятся и значения коэффициентов n_{ϕ} и i_{ϕ} [9].

В той области диаграммы, где обособлены палеоценовые нефти, содержащие в среднем 25 % алканов, обычно располагаются тяжелые биодegradированные нефти [9, 10]. Бактерии, неспособные разрушать крупные молекулы асфальтенов, избирательно потребляют *n*-алканы, в результате чего в нефти возрастает относительное содержание разветвленных алканов, в том числе пристана и фитана, а так-

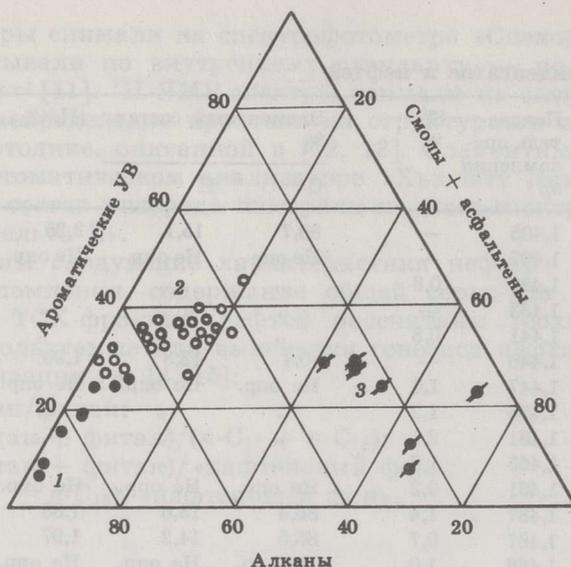


Рис. 1
Треугольная диаграмма в координатах: алканы—ароматические УВ—(смолы + асфальтены), % от нефти. Условные обозначения: 1 — конденсаты, 2 и 3 — нефти (2 — верхнеюрские, 3 — палеоценовые)

же асфальтенов (табл. 3; рис. 2). В биодegradированных нефтях повышенное содержание серы (табл. 2), что объясняется ее привнесом за счет бактериального восстановления сульфатов пластовых вод или селективным сохранением сероорганических соединений в нефти при ее биодegradации [9].

Палеоценовые нефти отличаются и сравнительно низкими значениями отношения пристан/фитан (табл. 4). Это отношение в случае малообразованного ОВ часто используется как индикатор условий осадконакопления. Однако для катагенетически зрелого ОВ оно характеризует и его термическую превращенность. Так, например, в образцах меловых черных сланцев, отобранных с глубины около 980 м и вблизи диабазовой интрузии, отношение пристан/фитан составляет 1,24—2,86, будучи равным 0,5—0,8 в образцах, взятых вдали от магматического тела [16]. Таким образом, более высокое отношение пристан/фитан в верхнеюрских нефтях отражает их большую катагенетическую преобразованность, обусловленную их глубоким залеганием.

Состав и относительное распределение *n*-алканов как верхнеюрских, так и палеоценовых нефтей (рис. 2) указывают на их генетическую связь с сапропелевым ОВ морского происхождения [9], а катагенетическое преобразование ОВ, приведшее к генерации им нефти, отражается в утрате преобладания «нечетных» *n*-алканов, в том числе C_{15} и C_{17} , характерных для фитопланктона — основного биопродукта ОВ морского генезиса.

ИК-спектры нефтей различаются мало. Данные, полученные при интерпретации спектров, дополняют результаты газохроматографического анализа: присутствуют длинные алкильные цепи (поглощение при частоте 720 см^{-1}), преобладают $-\text{CH}_2-$ (2930 см^{-1}) и CH_3 -группы (2960 и 1380 см^{-1}), присутствуют $\text{CH}_{\text{ар}}$ -группы (3050 , 3020 и 745 см^{-1}) (табл. 5).

Расчет ^1H ЯМР-спектров (табл. 6) доказывает преобладание в нефтях Бухаро-Жаршинского региона длинноцепочечных *n*-алканов (сигналы при δ 0,5—1,0 и 1,0—1,6 м. д.). В высоковязких нефтях Сурхан-

Групповой состав конденсатов и нефтей по данным ТСХ, %

Образец	Алканы	Ароматические УВ		Гетероатомные соединения	
		моноароматические	конденсированные	слабополярные (смолы)	высокополярные (асфальтены)
31	91,0	6,7	0,4	—	1,9
3	82,0	15,5	1,7	0,6	0,2
83	77,6	5,9	12,7	1,9	1,9
47	64,9	27,7	6,8	—	0,6
33	89,9	7,0	0,8	0,6	1,7
5	65,8	4,0	21,4	5,3	3,5
4	72,1	11,1	12,5	1,9	2,4
80	68,0	21,7	8,3	—	12,0
32	65,1	13,9	11,5	5,3	4,2
30	66,8	17,0	12,1	2,1	2,0
36	66,8	15,9	15,5	0,5	1,3
11	57,5	7,7	23,6	5,8	5,2
6	58,1	14,3	20,8	4,1	2,7
7	57,6	11,6	23,8	4,9	2,1
16	67,8	13,9	13,0	2,8	2,5
10	54,5	9,9	20,8	4,4	6,4
12	58,7	12,9	17,3	6,1	5,0
17	54,5	10,1	24,5	4,3	6,6
18	51,4	9,3	25,6	7,1	6,6
8	56,5	11,6	21,4	6,4	4,1
29	45,7	5,8	31,4	9,7	7,4
14	42,1	9,9	26,0	8,5	13,5
25	42,6	14,4	24,7	8,0	10,3
75	46,3		34,6	10,9	8,2
59	35,8		45,9	11,6	6,7
50	46,0	4,2	34,4	6,9	8,5
15	50,4	10,9	23,0	7,1	8,6
13	47,3	10,1	25,2	8,7	8,7
38	50,4		35,7	8,7	5,2
69	47,3		34,8	13,7	4,2
9	46,5	10,2	26,4	8,0	8,9
26	19,9		10,9	44,2	25,0
22	25,9	4,5	22,2	24,9	22,5
19	29,6	4,7	23,8	26,2	15,7
85	25,4		5,8	48,6	20,2
20	21,8	6,4	17,8	33,2	20,8
21	28,7	—	15,6	32,1	23,6
27	6,5		21,2	48,6	23,7

дарьинской области больше нафтино-ароматических структур (δ 1,6—1,9 и 2,3—4,0 м. д.). Сигналы протонов ароматического ядра относятся главным образом к моно- и диароматическим соединениям (δ 6,0—7,2 и 7,2—7,8 м. д.), что согласуется с данными газохроматографического анализа ТСХ-фракций ароматических УВ, с преобладанием алкилбензолов и производных нафталина.

По изотопному составу углерода (табл. 2, δ ^{13}C) исследованные нефти и конденсаты можно разделить на три группы: изотопно самый легкий углерод (среднее значение δ ^{13}C —27,4 ‰) характерен для нефтей и конденсатов, отобранных на Чарджоуской тектонической ступени в центре Бухаро-Хивинской нефтегазоносной области, более тяжелый (—26,2 ‰) — для высоковязких нефтей Сурхандарьинской области и самый тяжелый (—24,7 ‰) — для конденсатов и легких нефтей северо-запада Бухаро-Хивинской области.

Значения $\delta^{13}\text{C}$ первой группы нефтей и конденсатов находятся в пределах, характерных для сапропелевого ОВ морского генезиса [17]. Более изотопно тяжелый состав углерода нефтей второй группы обусловлен очень высоким содержанием в этих палеоценовых нефтях смол и асфальтенов (слабо- и высокополярные фракции). Углерод этих соединений изотопно на 2‰ тяжелее, чем в углеводородной части нефти [18], из-за высокого содержания в них углерода, связанного с функциональными группами и гетероатомами. Что же касается нижнемеловых нефтей третьей группы, состоящих преимущественно из алканов, но имеющих изотопный состав углерода, близкий к таковому высоковязких палеоценовых нефтей, то причину их относительной

Таблица 4

Хроматографические показатели алкановых ТСХ-фракций

Образец	k	k_i	i_Φ	n_Φ
54	1,60	0,78	13,00	27,00
71	1,50	0,47	10,00	21,50
51a	1,71	0,40	4,75	11,75
83	1,63	0,44	4,14	9,36
47	1,72	0,51	5,00	9,83
33	2,45	0,84	3,17	3,65
5	1,00	0,85	9,33	10,88
4	1,39	0,79	6,09	7,72
80	1,85	0,46	5,00	10,75
32	1,50	0,80	5,75	7,17
30	1,21	0,83	5,86	7,02
36	1,63	0,36	3,41	8,76
11	1,45	0,80	3,93	4,88
6	1,18	0,76	5,63	7,66
7	1,15	0,89	4,05	4,88
16	1,16	0,83	5,47	7,00
10	1,40	0,88	3,10	3,54
12	1,27	0,87	4,79	5,62
17	1,21	0,88	4,54	5,43
18	1,28	0,84	6,71	8,43
8	1,19	0,79	7,25	8,65
29	1,13	0,80	4,88	6,50
14	1,30	0,88	3,54	4,56
25	1,16	0,89	3,52	4,11
75	0,94	0,57	5,30	9,30
59	1,38	0,41	2,81	6,82
50	1,13	0,63	3,92	6,23
15	1,29	0,94	5,12	5,44
13	1,37	0,89	4,29	4,83
38	1,11	0,38	6,33	16,66
69	1,04	0,46	9,50	20,67
9	1,15	0,68	5,31	8,30
26	0,91	0,71	14,00	19,67
22	1,00	0,68	5,07	4,31
19	1,00	0,82	5,94	7,41
85	0,78	0,91	11,76	12,46
20	0,94	0,80	8,88	8,39
21	0,95	0,80	4,94	6,33
27	0,95	0,64	3,66	5,75

Примечание. k — отношение пристан/фитан ($i\text{-C}_{19}/i\text{-C}_{20}$).
 k_i — изопреноидный коэффициент $(i\text{-C}_{19} + i\text{-C}_{20})/(n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{18})$.
 i_Φ — отношение $(i\text{-C}_{19} + i\text{-C}_{20})/N_\Phi$ (нафтенный фон).
 n_Φ — отношение $(n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{18})/N_\Phi$.

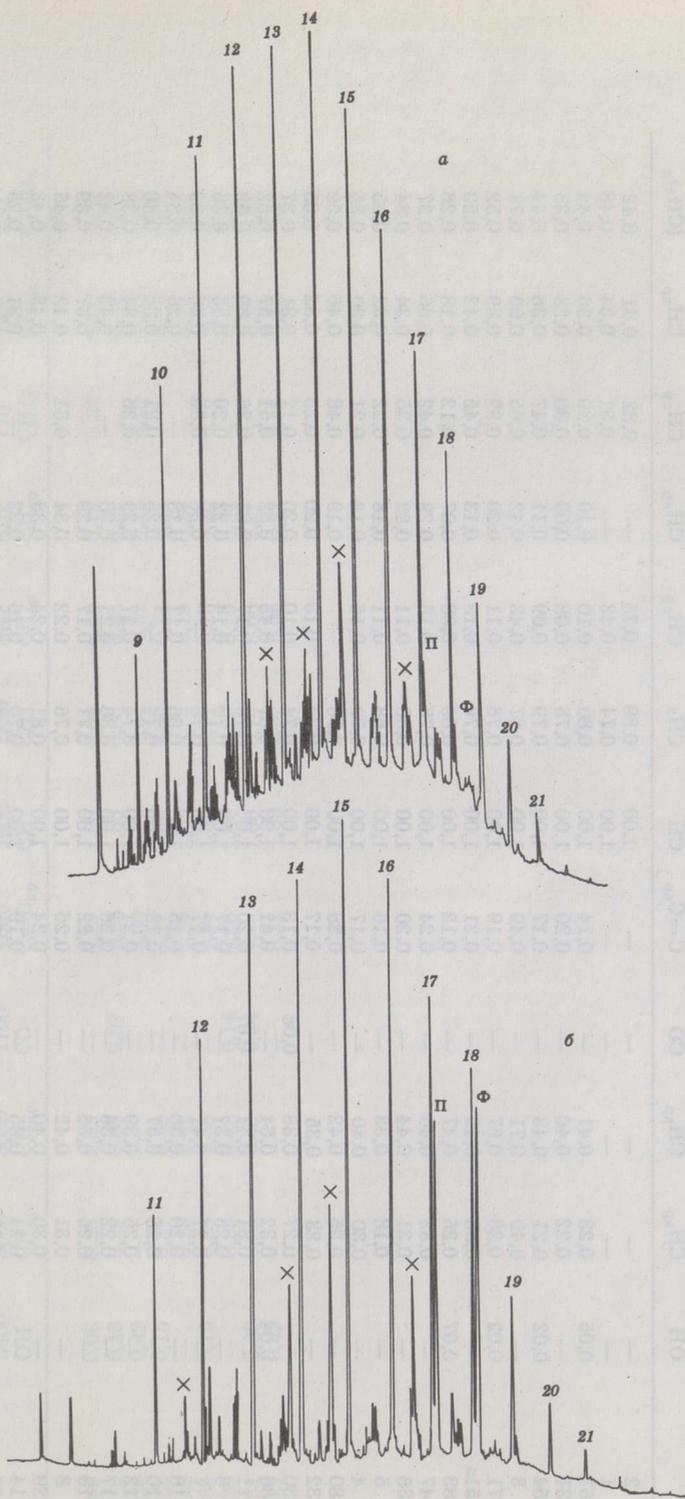


Рис. 2

Капиллярные хроматограммы алкановых фракций верхнеюрской (а, обр. 4) и палеоценовой (б, обр. 20) нефтей. Цифры у пиков указывают число атомов углерода в молекуле *n*-алкана, изопrenoиды обозначены знаком X, П — пристан, Ф — фитан

Характеристика конденсатов и нефтей по ИК-спектрам (*D*-приведенные)

Образец	Частота, см ⁻¹ , и соответствующие структуры											
	3400 ОН	3050 СН _{ар}	3020 СН _{ар}	1700 СО	1600 С=C _{ар}	1460 СН	1380 СН ₃	880 СН _{ар}	815 СН _{ар}	770 СН _{ар}	745 СН _{ар}	720 (СН ₂) _n
2	—	—	—	—	—	1,00	0,89	0,75	—	0,32	0,31	0,42
1	—	—	—	—	—	1,00	0,74	0,43	—	0,31	0,34	0,48
57	0,05	0,23	0,41	—	—	1,00	0,80	0,10	—	0,29	0,36	0,44
31	—	0,22	0,40	—	0,14	1,00	0,75	0,08	0,10	0,30	0,28	0,35
54	0,02	0,21	0,43	—	0,20	1,00	0,79	0,09	0,11	0,47	0,36	0,44
3	—	0,49	0,71	—	0,17	1,00	0,87	0,43	0,20	0,42	0,60	0,71
71	0,02	0,26	0,67	—	0,49	1,00	0,76	0,11	0,20	0,39	0,39	0,52
51a	—	0,33	0,49	—	0,21	1,00	0,76	0,13	0,13	0,45	0,42	0,59
83	0,07	0,25	0,47	—	0,12	1,00	0,69	0,08	0,07	0,12	0,18	0,26
47	—	0,33	0,46	—	0,24	1,00	0,76	0,13	0,29	0,42	0,66	0,37
33	—	0,31	0,44	—	0,20	1,00	0,66	0,11	0,22	0,35	0,34	0,34
5	—	0,18	0,33	—	0,16	1,00	0,68	0,11	0,18	0,22	0,32	0,35
4	—	0,30	0,40	—	0,17	1,00	0,70	0,16	0,18	0,21	0,30	0,35
80	—	0,35	0,42	—	0,28	1,00	0,76	—	0,19	0,48	0,46	0,59
32	—	0,23	0,35	—	0,17	1,00	0,74	0,13	0,20	0,25	0,32	0,35
30	—	0,27	0,38	0,06	0,13	1,00	0,74	0,10	0,20	0,17	0,31	0,37
36	0,04	0,32	0,64	—	0,41	1,00	0,87	0,45	0,52	0,51	0,57	0,52
11	—	0,31	0,41	—	0,20	1,00	0,76	0,17	0,29	0,26	0,39	0,39
6	—	0,25	0,37	—	0,17	1,00	0,70	0,14	0,22	0,20	0,33	0,36
7	—	0,27	0,41	—	0,17	1,00	0,76	—	0,30	0,30	0,36	0,39
16	—	0,20	0,30	—	0,15	1,00	0,66	0,11	0,18	—	0,26	0,34
10	—	0,25	0,57	—	0,18	1,00	0,74	—	0,25	0,21	0,34	0,40
12	—	0,25	0,39	—	0,21	1,00	0,74	0,17	0,29	0,26	0,34	0,38
17	—	0,22	0,36	—	0,26	1,00	0,86	0,21	0,36	—	0,43	0,42
18	—	0,25	0,36	—	0,22	1,00	0,71	0,17	0,29	—	0,37	0,39
8	—	0,31	0,42	—	0,26	1,00	0,76	0,22	0,34	0,31	0,42	0,45
29	—	0,30	0,40	—	0,24	1,00	0,81	0,24	0,36	—	0,45	0,43
14	—	0,24	0,35	—	0,19	1,00	0,70	0,16	0,22	—	0,31	0,25
25	—	0,29	0,42	—	0,22	1,00	0,80	0,18	—	—	0,40	0,38
75	0,13	0,32	0,41	—	0,17	1,00	0,69	0,10	0,17	0,17	0,26	0,27
59	0,05	0,32	0,42	—	0,20	1,00	0,72	0,18	0,29	0,27	0,38	0,34
50	0,08	0,33	0,40	—	0,17	1,00	0,70	0,11	0,15	0,15	0,23	0,23
15	—	0,25	0,34	—	0,20	1,00	0,74	0,15	0,27	—	0,34	0,35
13	—	0,19	0,31	—	0,19	1,00	0,72	0,23	—	—	0,35	0,41
38	0,08	0,31	0,34	—	0,15	1,00	0,62	0,09	0,17	0,27	0,23	0,29

Характеристика конденсатов и нефтей по ИК-спектрам (D-приведенные)

Образец	Частота, см ⁻¹ , и соответствующие структуры											
	3400 OH	3050 CH _{ар}	3020 CH _{ар}	1700 CO	1600 C=C _{ар}	1460 CH	1380 CH ₃	880 CH _{ар}	815 CH _{ар}	770 CH _{ар}	745 CH _{ар}	720 (CH ₂) _n
69	0,08	0,25	0,32	—	0,15	1,00	0,63	0,11	0,19	0,20	0,25	0,29
9	0,13	0,29	0,38	0,07	0,25	1,00	0,80	0,23	0,29	—	0,33	0,37
26	0,49	—	—	—	0,30	1,00	0,64	0,01	0,15	0,16	0,22	0,27
22	0,15	0,27	0,38	—	0,27	1,00	0,80	0,14	0,28	—	0,29	0,32
19	—	0,25	0,41	—	0,24	1,00	0,74	0,19	0,24	—	0,19	0,34
85	0,16	0,28	0,38	—	0,24	1,00	0,77	0,13	0,20	0,16	0,20	0,26
20	—	0,29	0,48	0,14	0,28	1,00	0,88	0,19	0,34	—	0,34	0,41
21	0,60	0,25	0,40	0,34	—	1,00	0,74	0,08	0,21	—	0,27	0,32
27	0,49	—	—	—	0,22	1,00	0,67	0,05	0,11	0,14	0,15	0,21

Распределение протонов по структурным элементам по данным ^1H ЯМР-спектров, %

Образец	Характеристика протона и интервал химических сдвигов δ , м. д.									
	γ в концевых CH_3 -группах рядом с ароматическим ядром и алифатической цепи	β в CH_2 -группах алифатической цепи, β в CH_2 - и CH_3 -группах рядом с ароматическим ядром	β в новых группах рядом с ароматическим ядром	α в CH_3 -группах рядом с ароматическим ядром	α в CH_2 -группах рядом с ароматическим ядром	В алкенах	В моноароматических соединениях	В диароматических соединениях	В триароматических соединениях	
5	27,8	50,0	6,6	5,2	6,8	—	1,9	1,7	—	
4	28,3	55,1	5,4	5,3	3,6	—	1,5	0,8	—	
32	26,5	49,2	7,8	5,3	6,1	—	2,8	2,3	—	
30	23,8	56,0	8,1	4,8	5,4	—	1,5	1,4	—	
11	28,2	47,6	6,6	4,7	7,7	—	2,5	2,7	—	
6	24,9	53,3	6,1	5,2	6,8	—	1,8	1,9	—	
7	28,7	46,3	7,6	5,5	7,6	—	2,0	2,3	—	
16	29,7	53,3	7,0	3,8	4,1	—	—	2,1	—	
10	24,3	52,0	7,6	4,9	7,2	—	1,8	2,2	—	
12	28,9	53,3	7,5	4,0	4,0	—	—	2,3	—	
17	25,1	56,8	8,2	4,0	4,3	—	1,0	0,6	—	
18	29,1	51,9	6,5	4,0	5,2	—	1,3	2,0	—	
8	22,2	40,8	8,0	5,4	13,1	—	5,2	3,9	1,4	
29	26,3	58,6	7,7	5,3	—	—	1,0	1,1	—	
14	22,9	49,6	7,3	6,1	9,2	—	1,3	2,3	1,3	
25	22,3	47,0	8,2	6,0	10,7	—	3,3	2,5	—	
15	27,5	53,0	6,9	4,7	4,8	—	1,5	1,6	—	
13	29,7	50,4	7,2	4,2	5,6	—	1,4	1,5	—	
9	22,2	54,4	8,5	5,5	7,2	—	1,0	1,2	—	
22	22,0	47,5	9,1	7,3	11,7	—	2,4	—	—	
19	23,4	50,6	8,7	6,2	7,5	—	2,2	—	—	
20	22,0	45,8	9,9	7,7	12,4	—	2,2	1,4	—	
21	22,5	48,2	9,7	6,7	10,4	—	1,3	1,1	—	

обогащенности изотопом ^{13}C следует искать в особенностях их генезиса. Обогащенность тяжелым изотопом углерода конденсатов по сравнению с нефтями (ср. образцы 31 и 33 в табл. 2) объясняется лучшей растворимостью в газах низкомолекулярных алканов, углерод которых изотопно тяжелее, чем у высокомолекулярных [18].

Возвращаясь к генезису скоплений нафтидов в нижнемеловых отложениях северо-запада Бухаро-Хивинской нефтегазоносной области, отметим, что его связывают с гумусовым ОВ нижезалегающей киммеридж-титонской угленосной формации [6, 7]. Однако, по данным, приведенным в работе [19], степень катагенетической превращенности этого гумусового ОВ достаточна для генерации газов, метан которых относительно обогащен изотопом ^{12}C ($\delta^{13}\text{C} - 50\%$). Реальные же значения $\delta^{13}\text{C}$ метана в газах киммеридж-титонских отложений этого региона составляют в среднем -37% , причем такой же изотопный состав углерода в метане наблюдается и в нижнемеловых отложениях, и выше по разрезу. Эти несоответствия в значениях $\delta^{13}\text{C}$ метана авторы [19] связывают с аллохтонным происхождением газов и их миграцией в отложения северо-западной части Бухаро-Хивинской нефтегазоносной области из более глубоко погруженной зоны Амургабинской синеклизы — Мургабской впадины.

Таким образом, исследование нефтей и конденсатов по методике, используемой нами для анализа ОВ горючих сланцев, позволило получить данные, на основе которых возможна их химическая типизация, выявление их генетических различий и изучение их корреляции с нефтематеринскими породами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hydrocarbon source rocks of the Greater Rocky Mountain Region. — Denver, Colorado, 1984.
2. Галимов Э. М. // 2-е Всесоюз. совещ. по геохимии углерода : Тез. докл. М., 1986. С. 3—4.
3. Клесмент И. Комплексная схема исследования органического вещества горючих сланцев // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 1. С. 58—68.
4. Klesment I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations // J. Chromatogr. 1974. V. 91, N 2. P. 705—713.
5. Старобинец И. С. Геохимия нефтей и газов Средней Азии. — М., 1966.
6. Крылов Н. А., Васильев Е. П., Глумаков П. В. и др. Закономерности размещения и поиска залежей нефти и газа в Средней Азии и Казахстане. — М., 1973.
7. Каримов А. И. Битуминологические предпосылки нефтегазообразования и нефтегазоносности осадочных отложений Узбекистана. — Ташкент, 1974.
8. Бондарь Е. Б., Кузлик М. Г., Витюков М. М., Светозарский Е. А. Геохимические особенности верхнеюрских сланцев ходжаипакской свиты Юго-Западного Узбекистана // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 3. С. 217—227.
9. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. — М., 1984.
10. Тиссо Б., Вельте А. Образование и распространение нефти. — М., 1981.
11. Ларина И. К., Скрипченко Г. Б., Абовьян О. А. Характеристика дистиллятных фракций гидрогенизата Ирша-Бородинского угля по данным ИК-спектроскопии // Переработка угля в жидкое и газообразное топливо : Сб. науч. тр. ИГИ. М., 1981. С. 23—31.
12. Netzel D. A., Miknis F. P. NMR study of US Eastern and Western Shale oils produced by pyrolysis and hydrolysis // Fuel. 1982. V. 61, N 11. P. 1101—1109.
13. Bodzek D., Krzizanovska T., Marzek A. Heterocompounds present in asphaltene from various products of coal hydrogenation // Fuel. 1979. V. 58, N. 3. P. 196—202.
14. Шляхов А. Ф. Газовая хроматография в органической геохимии. — М., 1984.

15. Курбский Г. П., Абушаева В. В., Усачева Г. М. и др. Сопоставление свойств углеводородистых и смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелых нефтей и малайт Татарии // Геохимия. 1986. № 5. С. 668—678.
16. Simoneit B. R. T., Brenner S., Peters K. E., Kaplan J. R. Thermal alteration of Cretaceous black shale by diabase intrusions in the Eastern Atlantic. 2. Effects on bitumen and kerogen // Geochim. Cosmochim. Acta. 1981. V. 45. P. 1581—1602.
17. Галимов Э. М. Природа биологического фракционирования изотопов. — М., 1981.
18. Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтефазовой геологии. — М., 1973.
19. Галимов Э. М., Теплинский Г. И., Табассаранский З. А., Гаврилов Е. Я. Условия формирования газовых залежей в пределах восточной части Туранской плиты по данным изотопного состава углерода газов // Геохимия. 1973. № 11. С. 1689—1703.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию

9.03.89

Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн

E. B. BONDAR, S. J. SALUSTE, M. M. BITYUKOV

APPLICATION OF METHODS FOR INVESTIGATING OIL SHALES ORGANIC MATTER TO ANALYSIS OF OILS

Chromatographic methods of separation and analysis of oil shale extracts and thermal destruction products in combination with the other methods have been used to study 44 oil and gas-oil samples from the Bukhara-Khiva and Surkhanda-ria regions. According to high alkanes contents all oils should be attributed to type A¹. By group chemical composition the oils investigated are subdivided into three groups: Cretaceous and Upper Jurassic gas oil and Upper Jurassic and Paleocene oils.

By the $\delta^{13}\text{C}$ values oils fall into three groups, too. The isotopically heaviest carbon is characteristic of high viscous sulfureous oils from the Surkhanda-ria region, middle $\delta^{13}\text{C}$ values belong to gas oil from the central Bukhara-Khiva region and the lowest $\delta^{13}\text{C}$ values are characteristic of oils from the north west of the Bukhara-Khiva region. The results obtained allow a correlation to be made between oils and source rocks.

Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn