

Влияние процессов биodeградации на состав и строение асфальтенов нефтей Западной Сибири

Л.С. Борисова^{*1,2}, Е.А. Фурсенко^{1,2}

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Методом ЯМР-спектроскопии в сочетании с определением элементного состава изучены асфальтены биodeградированных нефтей из сеноманских залежей Западной Сибири. Глубина отбора проб варьирует от 680 до 1800 м, пластовые температуры – от 40°C до 70°C. Для сравнения использовалась информация об асфальтенах не измененных биodeградацией нефтей разных генотипов. Биodeградированные нефти – очень тяжелые (плотность – 910-950 кг/м³), характеризуются высокими температурами начала кипения (145-270°C). За счет потери углеводородных компонентов в них содержится больше смол и асфальтенов (9-20%) по сравнению с неизменными пробами. Анализ элементного состава асфальтенов биodeградированных и не измененных биodeградацией нефтей разных генотипов показал тенденцию к увеличению содержания кислорода в асфальтенах биodeградированных проб, что может быть обусловлено окислением структурных блоков асфальтенов при микробиальном окислении. Для умеренно биodeградированных новоаганских проб террагенно-аквагенного генотипа установлено повышение ароматичности при снижении насыщенности асфальтенов, что может быть свидетельством перераспределения структурных группировок асфальтенов за счет биodeградации. Высокая насыщенность асфальтенов интенсивно биodeградированных губкинской и новопортовской нефтей и, одновременно, высокая замещенность ароматических структур в асфальтенах губкинской нефти (террагенный и аквагенно-террагенный генотип) могут быть связаны с новообразованием асфальтенов при интенсивной биodeградации углеводородных компонентов этих нефтей.

Ключевые слова: асфальтены, нефть, биodeградация, Западная Сибирь

Для цитирования: Борисова Л.С., Фурсенко Е.А. (2018). Влияние процессов биodeградации на состав и строение асфальтенов нефтей Западной Сибири. *Георесурсы*, 20(4), Ч.1, с. 301-307. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2018.4.301-307>

Установление закономерностей изменения свойств нефтей в зоне гипергенеза с середины прошлого века является важной задачей геохимических исследований, как для целей развития теории нефтидогенеза, так и для решения практических задач, направленных на прогноз качества углеводородных флюидов. Активное воздействие гипергенеза характерно для неглубоких нефтяных залежей с низкими пластовыми температурами, которые часто находятся в зоне инфильтрации метеорных вод. Н.Б. Вассоевич и Г.А. Амосов (1953) выделили две зоны гипергенеза: нижняя – криптогипергенез, который характеризуется анаэробными обстановками; верхняя – идиогипергенез, связанный с аэробными условиями. Еще в работах (Успенский, Радченко, 1947; Вассоевич, Амосов, 1953) отмечалось, что при активном влиянии гипергенеза снизу вверх по разрезу нефть становится тяжелее, осмоляется, обедняется парафинами и обогащается нафтеновыми компонентами. На сегодняшний день установлено, что важнейшим фактором гипергенеза, влияющим на изменение группового и компонентного состава нефтей, является их микробиальное окисление (Розанова, Кузнецов, 1974; Петров, 1984; Курбский,

1987; Каширцев, 2003; Philippi, 1977; Peters et al, 2005; Mullins et al., 2007 и др.), которое растет от криптогипергенеза к зоне идиогипергенеза. При биodeградации утилизируются, главным образом, углеводороды, причем скорость микробиального окисления уменьшается в определенной последовательности – от n-алканов к ациклическим изопренанам и далее к полициклическим нафтенам. На основе показателей по углеводородному составу установлено (Гончаров, 1987; Конторович и др., 1991; Фурсенко, Борисова, 2006; Peters et al, 1994 и др.), что в Западной Сибири биodeградированные нефти характерны для неглубоких апт-альб-сеноманских и, отчасти, барремских залежей, где термо- (пластовые температуры <70°C) и гидродинамические условия благоприятны для микробиального окисления углеводородных флюидов. В последние годы появляются исследования, в которых обсуждается влияние биodeградации на состав и структуру асфальтенов (Гордадзе и др., 2015; Mullins et al., 2007; Silva et al., 2008; Meredith et al., 2008; Liao et al., 2009; Snowdon et al., 2016 и др.). Особенности химии и геохимии асфальтенов западносибирских нефтей привлекают интерес исследователей (Борисова, 2009; Головки и др., 2010), однако анализ изменения этих параметров при биodeградации в опубликованных работах не проводился.

Цель работы – изучение влияния микробиального окисления на состав и строение асфальтенов нефтей

* Ответственный автор: Любовь Сергеевна Борисова
E-mail: BorisovaLS@ipgg.sbras.ru

© 2018 Коллектив авторов

Западной Сибири. В исследованную коллекцию включены асфальтены, выделенные из биодеградированных нефтей сеноманских залежей (9 проб). Для сравнительного анализа использовалась информация по характеристикам асфальтенов неизмененных нефтей разных генотипов (96 проб).

При обозначении генетических типов в работе используется классификация западносибирских нефтей, предложенная А.Э. Конторовичем и О.Ф. Стасовой (1964): аквагенные (C_1) – нефти, образованные за счет органического вещества (ОВ) морских глубоководных отложений с сероводородным заражением, тяжелые и среднетяжелые, с повышенным содержанием серы, смол и асфальтенов, распространенные, главным образом, в Широтном Приобье; террагенные (A_1) – нефти, генетически связанные с ОВ высшей наземной растительности и озерным планктоном и бентосом, легкие и средней плотности, с низким содержанием серы, смол и асфальтенов, отличающиеся высокими концентрациями твердых парафинов, которые локализованы в северных и арктических районах Западной Сибири; смешанные нефти C_2 и A_2 – последовательно от

Широтного Приобья к северу замещают аквагенные нефти на террагенные. Биодеградированные нефти, согласно опубликованным исследованиям (Петров, 1984; Гончаров, 1987; Конторович и др., 1991; Фурсенко, Борисова, 2006; Peters et al., 1994 и др.), обычно очень тяжелые, характеризуются высоким содержанием асфальтенов и смол, на хроматограммах (газожидкостная хроматография) характеризуются высоким неразделяемым «нафтеновым горбом», соответственно, n-алканы в таких нефтях отсутствуют или наблюдаются в очень низких концентрациях.

Генетическая типизация исследованных нефтей, которая опиралась на информацию по физико-химическим свойствам, изотопному составу и распределению углеводородов-биомаркеров (пристан/фитан, стераны C_{29}/C_{27} , гомогпаны C_{35}/C_{34} , трицикланы $C_{19}-C_{20}/C_{23}-C_{26}$ и др.) и их пространственная локализация опубликованы в работах (Гончаров, 1987; Конторович и др., 1991; Peters et al., 1994). В исследованной коллекции выделяются 4 генетические группы неизмененных биодеградацией нефтей (Рис. 1): преимущественно аквагенного (16 проб)

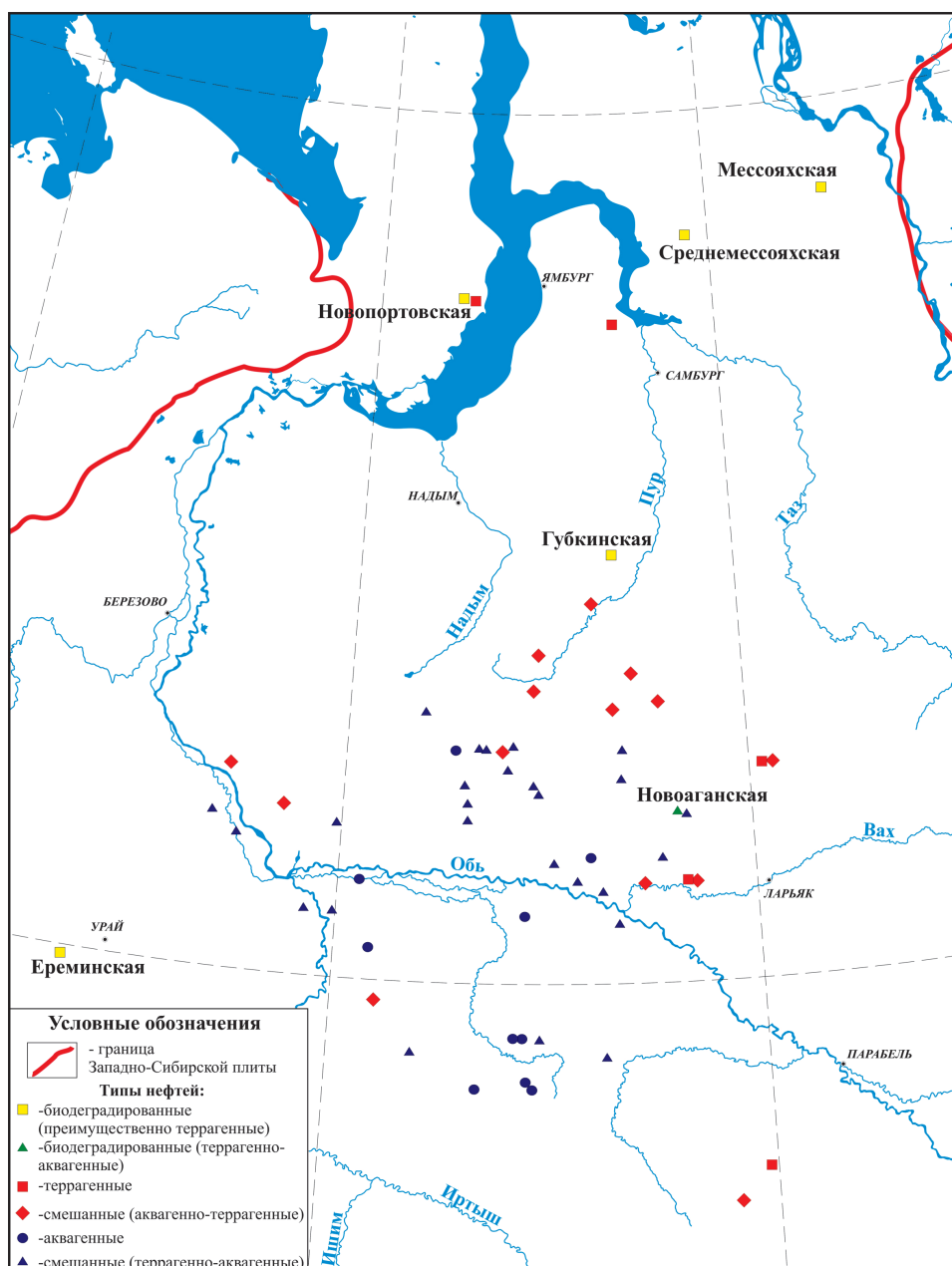


Рис. 1. Схематическая карта точек отбора проб нефтей

и преимущественно террагенного (5 проб) генотипа; и две группы смешанных генотипов – аквагенно-террагенные (31 проб) и террагенно-аквагенные (44 пробы). Биодegradированные нефти идентифицированы по данным газожидкостной хроматографии. Эти нефти отобраны из сеноманских залежей (K_2c) с глубин 680-1800 м с пластовыми температурами $<70^{\circ}C$. Такие условия благоприятны для развития процессов микробного окисления (Розанова, Кузнецов, 1974; Петров, 1984; Гончаров, 1987; Каширцев, 2003 и др.). Интенсивно биодegradированными в исследованной выборке являются нефти Губкинского и Среднемессояхского месторождений, в которых отсутствуют *n*-алканы и ациклические изопрены, а на масс-фрагментограммах по m/z 177 уверенно идентифицируются 25-норгопаны. Остальные пробы исследованной выборки биодegradированы в меньшей степени. Анализ распределения полициклических углеводородов-биомаркеров (стераны и терпаны) позволил отнести к преимущественно террагенному генотипу пробы Новопортовской, Мессояхской, Среднемессояхской, Губкинской и Ереминской площадей, а к смешанному террагенно-аквагенному генотипу – новоаганские нефти.

Биодegradированные нефти существенно отличаются от не измененных при биодegradации проб физико-химическими характеристиками и групповым составом (Табл. 1). За счет потери углеводородных компонентов в них содержится больше смол и асфальтенов (9-20%). Это очень тяжелые нефти (плотность – 910-950 $кг/м^3$). Исследованные биодegradированные нефти характеризуются высокими температурами начала кипения (145-270 $^{\circ}C$). Все эти характеристики соответствуют современным представлениям об общих особенностях биодegradированных нефтей (см. выше).

В биодegradированных преимущественно террагенных нефтях (Ереминская, Новопортовская, Мессояхская и Среднемессояхская площади), по сравнению с биодegradированными пробами смешанного генотипа (Новоаганская площадь), меньше серы, смол и асфальтенов, а твердые парафины отсутствуют или определяются в невысоких концентрациях. Последнее может быть обусловлено не генетическими причинами, а более интенсивным влиянием биодegradации (Петров, 1984; Каширцев, 2003; Peters et al., 2005 и др.).

Методы исследования асфальтенов

Выделение асфальтенов проводилось петролевым эфиром с температурой кипения 40-70 $^{\circ}C$ в соотношении 1:40 (Конторович, 1973). Состав и структура асфальтенов изучены методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в сочетании с определением элементного состава.

Метод ЯМР на протонах (ПМР) высокого разрешения совместно с данными по элементному составу (интегральный структурный анализ) (Brown et al., 1960; Борисова, 2012), позволяет получить информацию о распределении водорода и углерода между различными структурными элементами в сложных органических соединениях. Спектры ПМР изучали на спектрометре Bruker с рабочей частотой 200 МГц. По данным ПМР и элементного анализа рассчитано содержание углерода в различных структурных группах асфальтенов: насыщенных ($C_{нас}$: в метиленовых, метинных и метильных группах, стоящих вдали от ароматического кольца и замещающих водород ароматических структур) и ароматических ($C_{ар}$: в конденсированных и периферических положениях). Содержание углерода в нафтеновых структурах ($C_{нафт}$) не входит в 100% перечисленных выше

Площадь, скважина	Глубина, м	Плотность, $кг/м^3$	S, %	Парафины, %	Смолы, %	Асфальтены, %	Смолы/асфальтены
Биодegradированные нефти (террагенно-аквагенный генотип)							
Новоаганская, 197	1734-1738	935,1	0,50	2,50	12,90	3,75	3,44
Новоаганская, 197	1574-1578	938,5	0,52	0,63	14,46	4,66	3,10
Новоаганская, 196	1302-1307	945,6	0,54	0,69	14,92	4,48	3,33
Новоаганская, 201	1204-1207	948,1	0,59	0,34	12,16	1,94	6,27
Средние значения		941,8	0,54	1,04	13,61	3,71	4,04
Биодegradированные нефти (террагенный и аквагенно-террагенный генотип)							
Губкинская, 642	1396-1398	914,3	0,37	1,78	7,63	0,43	17,74
Ереминская, 5	612-625	950,0	-	0,00	17,10	2,60	6,58
Мессояхская, 31	897-899	953,1	0,23	0,01	11,40	1,49	7,65
Новопортовская, 46	888-897	910,0	-	0,00	8,70	0,40	21,75
Среднемессояхская, 25	887-894	953,9	0,24	0,05	9,10	1,97	4,62
Средние значения		936,3	-	0,37	10,79	1,38	11,67
Генетические типы небидegradированных нефтей исследованной коллекции (средние значения и разброс)							
A_1 (террагенный)		858/ (830-887)	0,27/ (0,09-0,56)	8,10/ (3,49-28,10)	5,44/ (2,53-9,83)	0,91/ (0,40-4,14)	4,24/ (1,17-8,47)
A_2 (смешанный, аквагенно-террагенный)		851/ (755-918)	0,46/ (0,11-0,83)	3,76/ (2,60-5,68)	7,14/ (1,81-20,24)	1,72/ (0,12-4,52)	5,24/ (1,51-15,08)
C_1 (аквагенный)		887/ (829-925)	1,34 (0,86-2,17)	3,64/ (2,39-4,59)	9,20/ (3,48-15,61)	4,69/ (0,28-11,16)	3,66/ (0,71-12,43)
C_2 (смешанный, террагенно-аквагенный)		874/ (843-926)	0,88/ (0,26-1,77)	3,53/ (1,28-5,43)	12,33/ (4,34-27,58)	2,55/ (0,35-8,10)	7,00/ (1,22-27,66)

Табл. 1. Физико-химические характеристики нефтей

групп, а составляет в % отношении часть насыщенных структур. Определение массовой доли углерода, водорода, серы и азота выполнялось на CHNS-анализаторе Flash EA2000. Более детальная информация о методиках изучения асфальтенов физическими и физико-химическими методами, параметрах съемки и обработки спектров приведена в работе Л.С. Борисовой (2012).

Обсуждение результатов

Исследованные пробы характеризуются типовыми для асфальтенов особенностями элементного состава (Табл. 2, рис. 2а, б). В асфальтенах биодegradированных нефтей содержание водорода варьирует от 7,52 до 8,83%, а атомное соотношение между углеродом и водородом $(H/C)_{ат}$ – от 1,04 до 1,30. Концентрация в них серы

Площадь, скважина	Глубина, м	Элементный состав, %					$(H/C)_{ат}$
		C	H	S	O	N+O+S	
Биодegradированные нефти (террагенно-аквагенный генотип)							
Новоаганская, 197	1734-1738	86,02	8,22	1,79	2,97	5,76	1,15
Новоаганская, 197	1574-1578	84,09	8,14	1,34	5,43	7,77	1,16
Новоаганская, 196	1302-1307	85,15	8,00	-	4,35	6,85	1,13
Новоаганская, 201	1204-1207	88,23	8,73	0,78	1,26	3,04	1,19
Средние значения		85,87	8,27	1,30	3,50	5,86	1,16
Биодegradированные нефти (террагенный и аквагенно-террагенный генотип)							
Губкинская, 642	1396-1398	82,35	8,89	0,71	7,05	8,76	1,30
Ереминская, 5	612-625	87,07	7,52	1,87	2,71	5,45	1,04
Мессояхская, 31	897-899	86,15	8,06	1,02	4,77	5,79	1,12
Новопортовская, 46	888-897	85,38	8,23	0,91	4,46	6,39	1,16
Среднемессояхская, 25	887-894	83,55	7,54	1,26	6,65	8,91	1,08
Средние значения		84,90	8,05	1,15	5,13	7,06	1,14
Генетические типы небиодegradированных нефтей исследованной коллекции (средние значения и разброс)							
A ₁ (террагенный)		85,64/ (83,13-88,77)	7,57/ (7,11-7,90)	1,32/ (1,19-1,62)	4,74/ (1,88-6,67)	6,79/ (4,12-9,01)	1,06/ (0,96-1,14)
A ₂ (смешанный, аквагенно-террагенный)		86,57/ (82,76-88,64)	7,83/ (7,26-8,49)	1,64/ (0,48-2,69)	3,05/ (0,54-6,68)	5,60/ (3,19-9,33)	1,09/ (1,01-1,18)
C ₁ (аквагенный)		85,80/ (80,03-87,97)	8,17 / (7,72-8,81)	2,80/ (2,49-3,41)	1,22/ (0,20-4,47)	6,82/ (3,69-13,86)	1,14/ (1,08-1,24)
C ₂ (смешанный, террагенно-аквагенный)		85,33/ (81,59-88,20)	8,08/ (7,51-8,77)	2,51/ (1,17-4,71)	3,39/ (0,47-6,95)	6,60/ (3,03-10,29)	1,13/ (1,05-1,21)

Табл. 2. Элементный состав асфальтенов нефтей

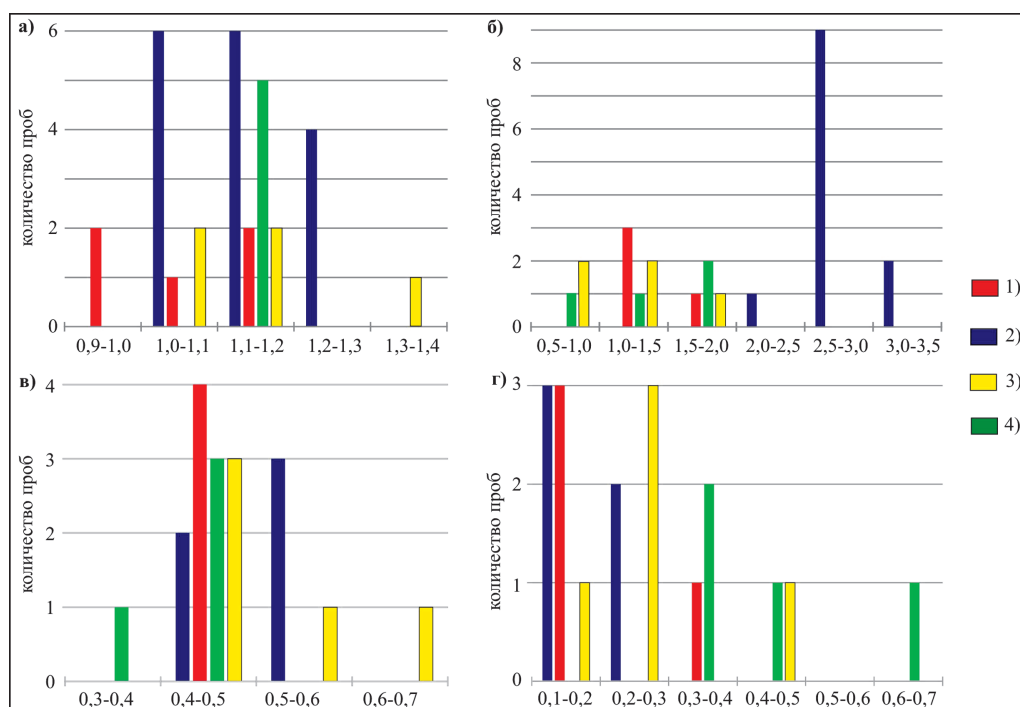


Рис. 2. Гистограммы распределения параметров элементного: (а) $(H/C)_{ат}$; б) S, % и группового состава: в) насыщенность; г) нефтеносность исследованных асфальтенов. 1) террагенный генотип; 2) аквагенный генотип; 3) биодegradированные пробы (преимущественно террагенный генотип); 4) биодegradированные пробы (террагенно-аквагенный генотип)

составляет 0,71-1,87 %, а кислорода – 0,30-7,05 %.

В асфальтенах преимущественно террагенных нефтей, как биodeградированных, так и не измененных, ниже содержание водорода, серы и отношение $(H/C)_{ар}$ по сравнению с аквагенными и террагенно-аквагенными пробами. Однако, если сравнивать отношение $(H/C)_{ар}$ по генетическим группам, намечается тенденция к увеличению этого показателя в биodeградированных пробах. Так, например, самое высокое значение этого отношения наблюдается для асфальтена интенсивно биodeградированной губкинской нефти (1,30), которая относится к аквагенно-террагенному генотипу, в то время как его среднее значение для не измененных нефтей этой группы составляет 1,09 (Табл. 2). Для асфальтенов умеренно биodeградированной новопортовской нефти $(H/C)_{ар}$ – 1,16, а для пробы, выделенной из неизменной нефти этого же месторождения $(H/C)_{ар}$ меньше – 1,13. Следует отметить высокие концентрации кислорода в асфальтенах интенсивно биodeградированных проб Губкинского (7,05%) и Среднемессояхского месторождений (6,65%). В асфальтенах умеренно биodeградированных нефтей Новоаганской площади содержание кислорода также выше (1,26-5,43%) по сравнению с неизменной пробой (1,11%). Д.А. Филатовым с коллегами (2017) на основе результатов эксперимента по биогенному окислению нефти Ашальчинского месторождения показано увеличение этих параметров в экспериментально биodeградированной пробе.

Рассмотрим особенности структурно-группового состава исследованных асфальтенов, полученные методом ПМР. В целом, в составе исследованных асфальтенов наблюдаются близкие значения насыщенности и ароматичности (Табл. 3), а доля нафтеновых структур в составе насыщенных в среднем не превышает 0,3, исключая биodeградированные новоаганские пробы. Насыщенность террагенных неизменных проб ниже по сравнению

с аквагенными, а их нафтеновость, наоборот, выше. Несколько асфальтенов биodeградированных нефтей преимущественно террагенного генотипа (Губкинская и Новопортовская площадь) характеризуются самой высокой для исследованной выборки насыщенностью (Табл. 3), значительно выше не только по сравнению с асфальтенами не измененных террагенных проб, но и с аквагенными асфальтенами. Так, например, насыщенность асфальтена не измененной биodeградацией новопортовской нефти составляет 0,49, а биodeградированной – 0,63. При этом нафтеновость губкинской биodeградированной пробы сопоставима с нафтеновостью не измененных террагенных проб. Эта проба характеризуется также высоким значением замещенности ароматических структур и пониженной их конденсированностью. Нафтеновость асфальтенов биodeградированной новопортовской нефти выше (0,47) по сравнению с асфальтеном неизменной пробы (0,19), а конденсированность ароматических структур этих асфальтенов самая низкая в исследованной коллекции. Для биodeградированных новоаганских проб террагенно-аквагенного генотипа характерна относительно низкая насыщенность и, соответственно, повышенная ароматичность по сравнению с не измененными биodeградацией преимущественно аквагенными пробами. Конденсированность и замещенность ароматических структур новоаганских асфальтенов укладывается в диапазоны изменения этих характеристик для соответствующей генетической группы неизменных проб. В исследованной коллекции для асфальтенов нефтей разных типов не наблюдается каких-либо закономерностей в распределении насыщенных структурных блоков (метиленовые и метинные группы, расположенные в цепях и кольцах вдали от ароматических ядер ($C_{сн_3}^{Pr}$ и $C_{(сн_2+сн)}^{Pr}$, соответственно); заместители, расположенные в α -положении к ароматическим кольцам (C^{α})).

Площадь, скважина	Глубина, м	Насыщенность	Ароматичность	Замещенность	Конденсированность	Нафтеновость
Биodeградированные нефти (террагенно-аквагенный генотип)						
Новоаганская, 197	1734-1738	0,37	0,63	0,08	0,47	0,67
Новоаганская, 197	1574-1578	0,46	0,54	0,41	0,63	0,38
Новоаганская, 196	1302-1307	0,45	0,55	0,27	0,65	0,42
Новоаганская, 201	1204-1207	0,47	0,53	0,43	0,58	0,38
Средние значения		0,44	0,56	0,30	0,58	0,46
Биodeградированные нефти (террагенный и аквагенно-террагенный генотип)						
Губкинская, 642	1396-1398	0,60	0,40	0,79	0,51	0,20
Ереминская, 5	612-625	0,49	0,51	0,46	0,77	0,24
Мессояжская, 31	897-899	0,45	0,55	0,41	0,64	0,21
Новопортовская, 46	888-897	0,63	0,37	0,50	0,11	0,47
Среднемессояжская, 25	887-894	0,48	0,52	0,56	0,59	0,22
Средние значения		0,53	0,47	0,54	0,52	0,27
Генетические типы небиodeградированных нефтей исследованной коллекции (средние значения и разброс)						
A_1 (террагенный)		0,47/(0,45-0,49)	0,53/(0,51-0,55)	0,52/(0,47-0,61)	0,68/(0,41-0,89)	0,23/(0,18-0,35)
A_2 (смешанный, аквагенно-террагенный)		0,45/(0,38-0,52)	0,55/(0,48-0,62)	0,33/(0,08-0,60)	0,66/(0,41-0,94)	0,29/(0,18-0,43)
C_1 (аквагенный)		0,52/(0,46-0,58)	0,48/(0,42-0,54)	0,58/(0,49-0,65)	0,77/(0,58-0,88)	0,20/(0,17-0,23)
C_2 (смешанный, террагенно-аквагенный)		0,51/(0,35-0,58)	0,49/(0,42-0,60)	0,46/(0,18-0,75)	0,54/(0,21-0,95)	0,26/(0,16-0,47)

Табл. 3. Параметры группового состава асфальтенов нефтей (по данным ПМР и элементного анализа). Насыщенность – доля углерода в насыщенных структурах; ароматичность – доля ароматического углерода; замещенность – доля ароматического периферического углерода, у которого водород замещен насыщенными структурами; конденсированность – доля углерода в узлах конденсации ароматических структур; нафтеновость – доля углерода в циклоалифатических насыщенных структурах

Заключение

Анализ элементного состава асфальтенов биодegradированных и не измененных биодegradацией нефтей разных генотипов показал тенденцию к увеличению отношения $(H/C)_{ат}$ и содержания кислорода в асфальтенах биодegradированных нефтей, что может быть обусловлено окислением различных структурных блоков асфальтеновых комплексов при микробном окислении нефтей.

Сравнительный анализ параметров состава и структуры исследованных асфальтенов, полученных методом ПМР, указывает на различия биодegradированных нефтей в зависимости от их генетического типа. Это позволило выделить в исследованной коллекции по крайней мере два структурных типа асфальтенов биодegradированных нефтей из неглубоких сеноманских залежей Западной Сибири. Умеренно биодegradированные новоаганские пробы (террагенно-аквагенный генотип) отличаются от неизмененных проб этого же генотипа повышением ароматичности при снижении насыщенности асфальтенов. Такие изменения группового состава асфальтенов могут быть свидетельством перераспределения структурных группировок асфальтенов за счет микробного окисления нефтей. Высокая насыщенность асфальтенов интенсивно биодegradированных губкинской и новопортовской нефтей и, одновременно, высокая замещенность ароматических структур в асфальтенах губкинской нефти могут быть обусловлены новообразованием асфальтеновых комплексов при интенсивной биодegradации углеводородных компонентов этих нефтей.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Проекта РФФИ № 18-05-00786.

Авторы выражают благодарность рецензенту за ценные критические замечания и рекомендации, которые способствовали улучшению работы.

Литература

- Борисова Л.С. (2012). Введение в геохимию высокомолекулярных компонентов нефти. Новосибирск: НГУ, 90 с.
- Борисова Л.С. (2009). Геохимия асфальтенов нефтей Западной Сибири. *Геология нефти и газа*, 1, с. 76-80.
- Вассоевич Н.Б., Амосов Г.А. (1953). Изменение нефтей в земной коре. *Геологический сборник НИТО нефтяников ВНИГРИ*, вып. 2.
- Головки А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф. (2010). Закономерности в структурно-групповом составе высокомолекулярных гетероатомных компонентов нефтей. *Геология и геофизика*, 51(3), с. 364-374. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2010.02.005>
- Гончаров И.В. (1987). Геохимия нефтей Западной Сибири. Москва: Недра, 181 с.
- Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Юсупова Т.Н. (2015). Особенности распределения углеводородов-биомаркеров в продуктах термализации асфальтенов разного фракционного состава (на примере нефтей карбонатных отложений месторождений Республики Татарстан). *Нефтехимия*, 55 (1), с. 25-34. <https://doi.org/10.1134/S0965544115010053>
- Каширцев В.А. (2003). Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. Якутск: ЯФ СО РАН, 158 с.
- Конторович А.Э., Петерс К.Е., Молдован Д.М., Андрусевич В.Е., Демейсон Д.Дж. и др. (1991). Углеводороды-биомаркеры в нефтях

Среднего Приобья (Западная Сибирь). *Геология и геофизика*, 10, с. 3-34.

Конторович А.Э. (1973). Рациональный комплекс современных методов анализа органической геохимии. *Современные методы анализа в органической геохимии*. Новосибирск: СНИИГТИМС, с. 4-13.

Конторович А.Э., Стасова О.Ф. (1964). К геохимии нефтей Западно-Сибирской низменности. *Геология и геофизика*, 2, с. 13-24

Курбский Г.П. (1987). Геохимия нефтей Татарии. Москва: Наука, 167 с.

Петров Ал.А. (1984). Углеводороды нефти. Москва: Наука, 263 с.

Розанова Е.П., Кузнецов С.И. (1974). Микрофлора нефтяных месторождений. Москва: Наука, 197 с.

Успенский В.А., Радченко О.А. (1947). К вопросу генезиса типов нефтей. Москва: Гостоптехиздат, 80 с.

Филатов Д.А., Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головки А.К., Алтунина Л.К. (2017). Биогенное окисление высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения и ее гетероорганических соединений. *Нефтехимия*, 57(4), с. 386-393.

Фурсенко Е.А., Борисова Л.С. (2006). Роль процессов биодegradации в формировании состава нефтей и конденсатов из нижнемеловых отложений Западной Сибири. *Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений*, 4, с. 44-51.

Brown J.K., Ladner W.R., Sheppard N. (1960). A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. 1: The measurement and interpretation of the spectra. *Fuel*, 39(1), pp. 79-86.

Liao Y., Geng A., Huang H. (2009). The influence of biodegradation on resins and asphaltene in the Liaohe Basin. *Org. Geochem.*, 40, pp. 312-320. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.12.006>

Meredith W., Snape C.E., Carr A.D., Nytoft H.P., Love G.D. (2008). The occurrence of unusual hopenes in hydroxyrolysatates generated from severely biodegraded oil seep asphaltene. *Org. Geochem.*, 39(8), pp. 1243-1248. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.01.022>

Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshall N.A.G. (2007). Asphaltene. Heavy Oils. And Petroleomics. New York: Springer, 669 p. <https://doi.org/10.1007/0-387-68903-6>

Peters, K.E., Kontorovich A.E., Huijizinga B.J., Moldowan J.M., Lee C.Y. (1994). Multiple Oil Families in the West Siberian Basin. *AAPG Bulletin*, 78, pp. 893-899.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005). The biomarker guide. V.2. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 1155 p.

Philippi G.T. (1977). On the depth, time and mechanism of original the heavy to mediumgravity naphthenic crude oils. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 41(1), pp. 33-52. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90185-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90185-5)

Silva T.F., Azevedo A.A., Rangel M.D., Fontes R.A., Aquino Neto F.R. (2008). Effect of biodegradation on biomarkers released from asphaltene. *Org. Geochem.*, 39(8), pp. 1249-1257. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.03.015>

Snowdon L.R., Volkman J.K., Zhang Z.R., Tao G.L., Liu P. (2016). The organic geochemistry of asphaltene and occluded biomarkers. *Org. Geochem.*, 91, pp. 3-15. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.11.005>

Сведения об авторах

Любовь Сергеевна Борисова – канд. геол.-мин. наук, доцент, старший научный сотрудник

Новосибирский государственный университет
Институт нефтегазовой геологии и геофизики им.
А.А. Трофимука СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, д. 3

Елена Анатольевна Фурсенко – канд. геол.-мин. наук, старший научный сотрудник

Новосибирский государственный университет
Институт нефтегазовой геологии и геофизики им.
А.А. Трофимука СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, д. 3

Статья поступила в редакцию 01.02.2018;

Принята к публикации 10.09.2018; Опубликована 30.11.2018

IN ENGLISH

Effect of biodegradation processes on the composition and structure of asphaltene in Western Siberian oils

L.S. Borisova^{1,2}, E.A. Fursenko^{1,2}

¹Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

²Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation

*Corresponding author: Lyubov S. Borisova, e-mail: BorisovaLS@ipgg.sbras.ru

Abstract. NMR spectroscopy in combination with elemental analysis was used to study asphaltenes in biodegraded oils from Cenomanian pools of West Siberia. The sampling depths vary from 680 to 1800 m, formation temperatures – from 40°C to 70°C. For comparison, we used the data on asphaltenes in non-biodegraded oils of different genotypes. Given that biodegraded oils are very heavy (density: 910-950 kg/m³), they are characterized by high boiling point temperatures (145-270°C). Due to the loss of hydrocarbon components, they have higher resin and asphaltene content (9-20%) compared to non-degraded samples. Elemental analysis of asphaltenes in biodegraded and unaltered oils of different genotypes revealed an increasing trend for oxygen content in the asphaltenes from biodegraded samples, which may result from the oxidation of structural blocks of asphaltenes during microbial oxidation. It was shown that the aromaticity of the moderately biodegraded terrestrial-aquatic Novoaganskaya samples tends to increase with a decrease in asphaltene saturation, suggesting that the redistribution of structural groups of asphaltenes may be caused by biodegradation processes. High saturation of asphaltenes in strongly biodegraded Gubkinskaya and Novoportovskaya oils, along with a high degree of substitution of aromatic compounds in asphaltenes in Gubkinskaya oils (terrestrial and aquatic-terrestrial genotype) can be attributed to the formation of asphaltenes during strong biodegradation of hydrocarbon components in these oils.

Keywords: asphaltenes, oil, biodegradation, West Siberia

Recommended citation: Borisova L.S., Fursenko E.A. (2018). Effect of biodegradation processes on the composition and structure of asphaltenes in Western Siberian oils. *Georesursy = Georesources*, 20(4), Part 1, pp. 301-307. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2018.4.301-307>

Acknowledgements

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research Project No. 18-05-00786.

The authors are grateful to the reviewer for valuable critical comments and recommendations which have been very helpful in improving the work.

References

- Borisova, L.S. (2012). Introduction to the geochemistry of high-molecular components of petroleum: Textbook. Novosibirsk: NGU, 90 p. (In Russ.)
- Borisova, L.S. (2009). Geochemistry of oil asphaltenes of Western Siberia. *Geologia nefiti i gaza = Oil and gas geology*, 1, pp. 76-80. (In Russ.)
- Brown J.K., Ladner W.R., Sheppard N. (1960). A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. 1: The measurement and interpretation of the spectra. *Fuel*, 39(1), pp. 79-86.
- Filatov D.A., Krivtsov E.B., Sviridenko N.N., Golovko A.K., Altunina L.K. (2017). Biogenic oxidation of the high-viscosity oil of the Ashal'chinskoe field and its hetero compounds. *Neftekhimiya = Petroleum chemistry*, 57(4), pp. 386-393. (In Russ.)
- Fursenko E.A., Borisova L.S. (2006). The role of biodegradation processes in the formation of oil and condensate composition in Lower Cretaceous deposits of Western Siberia. *Geologia, geofizika i razrabotka neftyanykh mestorozhdenii = Geology, Geophysics and Development of Oil and Gas Fields*, 4, pp. 44-51. (In Russ.)
- Golovko A.K., Gorbunova L.V., Kam'yanov V.F. (2010). The regularities in the structural group composition of high molecular heteroatomic petroleum components. *Geologia i geofizika = Russian Geology and Geophysics*, 51(3), pp. 364-374. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2010.02.005> (In Russ.)

- Goncharov I.V. (1987). Geochemistry of West Siberia oils. Moscow: Nedra, 181 p. (In Russ.)
- Gordadze, G.N., Giruts M.V., Koshelev V.N., Yusupova T.N. (2015). Distribution features of biomarker hydrocarbons in asphaltene thermolysis products of different fractional compositions (using as an example oils from carbonate deposits of Tatarstan oilfields). *Neftekhimiya = Petroleum chemistry*, 55(1), pp. 22-31. <https://doi.org/10.1134/S0965544115010053> (In Russ.)
- Kashirtsev V.A. (2003). Organic geochemistry of naphthenes in eastern Siberian Platform. Yakutsk: SO RAN publ., 160 p. (In Russ.)
- Kontorovich A.E., Peters K.E., Moldowan J.M., Andrushevich V.T., et al. (1991). Biomarker hydrocarbons in oils of the Middle Ob region. *Geologia i geofizika = Russian Geology and Geophysics*, 10, pp. 3-34. (In Russ.)
- Kontorovich A.E. (1973). Rational complex of modern methods of analysis in organic geochemistry. *Modern methods of analysis in organic geochemistry*. Novosibirsk: SNIIGGIMS, 100 p. (In Russ.)
- Kontorovich A.E., Stasova O.F. (1964). To the oil geochemistry of the West Siberian lowland. *Geologia i geofizika = Russian Geology and Geophysics*, 2, pp. 13-24. (In Russ.)
- Kurbitsky G.P. (1987). Geochemistry of Tatarstan oils. Moscow: Nauka, 167 p. (In Russ.)
- Liao Y., Geng A., Huang H. (2009). The influence of biodegradation on resins and asphaltenes in the Liaohe Basin. *Organic Geochemistry*, 40, pp. 312-320. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.12.006>
- Meredith W., Snape C.E., Carr A.D., Nytoft H.P., Love G.D. (2008). The occurrence of unusual hopenes in hydropyrolysates generated from severely biodegraded oil seep asphaltenes. *Organic Geochemistry*, 39(8), pp. 1243-1248. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.01.022>
- Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshall A.G. (2007). Asphaltenes. Heavy Oils. And Petroleomics. New York: Springer, 669 p. <https://doi.org/10.1007/0-387-68903-6>
- Petrov A.I. (1984). Oil hydrocarbons. Moscow: Nauka, 263 p. (In Russ.)
- Peters, K.E., Kontorovich A.E., Huiozinga B.J., Moldowan J.M., Lee C.Y. (1994) Multiple Oil Families in the West Siberian Basin. *AAPG Bulletin*, 78, pp. 893-899.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005). The biomarker guide. V.2. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 1155 p.
- Philippi G.T. (1977). On the depth, time and mechanism of original the heavy to mediumgravity naphthenic crude oils. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 41(1), pp. 33-52. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90185-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90185-5)
- Rozanova E.P., Kuznetsov S.I. (1974). Microflora of Oil Deposits. Moscow: Nauka, 197 p. (In Russ.)
- Silva T.F., Azevedo A.A., Rangel M.D., Fontes R.A., Aquino Neto F.R. (2008). Effect of biodegradation on biomarkers released from asphaltenes. *Org. Geochem.*, 39(8), pp. 1249-1257. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.03.015>
- Snowdon L.R., Volkman J.K., Zhang Z.R., Tao G.L., Liu P. (2016). The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers. *Organic Geochemistry*, 91, pp. 3-15. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.11.005>
- Uspensky V.A., Radchenko O.A. (1947). On the genesis of oil types. Moscow: Gostoptekhizdat, 80 p. (In Russ.)
- Vassoevich N.B., Amosov G.A. (1953). Alteration of oils in the Earth's crust. *Geologicheskii sbornik NITO neftyanikov VNIGRI*, 2. (In Russ.)

About the Authors

Lyubov S. Borisova – PhD (Geology and Mineralogy), Associate Professor, Senior Researcher
Novosibirsk State University
Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
3, Ak. Koptyug ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

Elena A. Fursenko – PhD (Geology and Mineralogy), Senior Researcher
Novosibirsk State University
Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
3, Ak. Koptyug ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

Manuscript received 1 February 2018;

Accepted 10 September 2018; Published 30 November 2018